

Unsymmetrisch substituierte N-heterocyclische
Carbene mit einem 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat
und
N-heterocyclische Carbene als Adsorbatspezies
für selbstorganisierende Monolagen

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt im Fachbereich Mathematik und Naturwissenschaften

der Universität Kassel

von

Dipl. NanoSc. Stefan Rittinghaus

Mai 2014

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2009 bis Mai 2014 im Fachbereich Mathematik und Naturwissenschaften der Universität Kassel in der Arbeitsgruppe Metallorganische Chemie von Prof. Dr. Ulrich Siemeling angefertigt.

Datum der Disputation: 16. Dezember 2014

1. Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Siemeling
2. Gutachter: Dr. Tobias Weidner

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe Dritter angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Dritte waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der Dissertation nicht beteiligt; insbesondere habe ich hierfür nicht die Hilfe eines Promotionsberaters in Anspruch genommen. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden.

Stefan Rittinghaus, Kassel, im Mai 2014

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit schon in Form eines wissenschaftlichen Artikels publiziert:

Unsymmetrical N-heterocyclic carbenes with a 1,1'-ferrocenediyl backbone
Stefan Rittinghaus, Christian Färber, Clemens Bruhn and Ulrich Siemeling,
Dalton Trans., **2014**, 43, 3508-3520

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Ulrich Siemeling bedanken, der es mir ermöglichte, diese Dissertation zu verfassen. Ich danke ihm für seine Unterstützung und seine Anregungen während der gesamten Zeit und besonders auch für seine Geduld mit mir.

Als nächstes bedanke ich mich bei Dr. Tobias Weidner für die Kooperation, die Koordinierung der Oberflächenanalytik, sowie die Gastfreundschaft in Mainz.

Für die Durchführung der Analytischen Verfahren möchte ich mich bei den folgenden Personen bedanken:

Für die Aufnahme von NMR-Spektren danke ich Dr. Martin Maurer, Dr. Evgeny Tatarov, Astrid Pilz und Andreas Winzenburg. Dr. Sven Fürmeier und Ute Ramus danke ich für die Messung der Massenspektren. Dr. Clemens Bruhn und Astrid Pilz danke ich für die Bestimmung der Kristallstrukturen. Birgit Diwisch und Birgit Malzahn für danke ich für die Erstellung der Elementaranalysen. Für die XPS-Messungen bedanke ich mich bei Dr. Joe Baio und Dr. Michael Bruns.

Ich bedanke mich bei allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises Metallorganische Chemie für ihre stete Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima. Besonderer Dank gilt dabei Dr. Christian Färber, der mir während der gesamten Arbeitszeit mit Hilfe und Anregungen zur Seite gestanden ist. Des Weiteren danke ich Jan Oetzel für das Korrekturlesen dieser Arbeit und seine angenehme Art als Labornachbar.

Zu guter Letzt danke ich meiner Familie und besonders meinen Eltern für ihre Unterstützung. Meiner Frau danke ich dafür, dass sie mir während der gesamten Zeit den Rücken frei gehalten hat und mir immer zur Seite gestanden ist. Meinem Sohn danke ich, dass er jeden Tag ein Stück faszinierender macht.

Abkürzungsverzeichnis

Acm	9-Anthracenylmethyl
Ad	2-Adamantyl
AFM	Rasterkraftmikroskop (engl. <i>atomic force microscope</i>)
APCI	Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (engl. <i>atmospheric pressure chemical ionization</i>)
At%	Atomprozent
AuNP	Goldnanopartikel
COD	1,5-Cylooctadien
COSY	Korrelationspektroskopie (engl. <i>correlation spectroscopy</i>)
Cp	Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
DCM	Dichlormethan
dipp	Diisopropylphenyl
DMSO	Dimethylsulfoxid
ESI	Elektrosprayionisation
Et	Ethyl
eV	Elektronenvolt
FT	Fourier-Transformation
HMBC	Multiple Heterokern-Bindungskorrelation (engl. <i>heteronuclear multiple bond correlation</i>)
HMDS	Hexamethyldisilazan (Bis(trimethylsilyl)amin)
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl. <i>highest occupied molecular orbital</i>)
HRMS	hochauflösende Massenspektrometrie (engl. <i>high resolution mass spectrometry</i>)
HSQC	Einfache Heterokern-Quantenkohärenz (engl. <i>heteronuclear single quantum coherence</i>)
<i>i</i> -Pr	Isopropyl

IR	Infrarot
IRRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
KBr	Kaliumbromid
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid (Kaliumbis(trimethylsilyl)amid)
KOH	Kaliumhydroxid
KOtBu	Kalium- <i>tert</i> -butanolat
LDA	Lithiumdiisopropylamid
M	Molekülmasse
<i>m/z</i>	Masse pro Ladung
Me	Methyl
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
NHC	N-heterocyclisches Carben
NMR	Kernspinresonanz (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>)
NP	Nanopartikel
Np	Neopentyl
NS	Normschliff
Ph	Phenyl
Pim- <i>i</i> Pr	1,3-Diisopropylperimidin-2-yliden
ppm	Teile von einer Million (engl. <i>Parts per million</i>)
QCM	Quarzkristall-Mikrowaage (engl. <i>quartz crystal microbalance</i>)
SAM	selbstassemblierende Monolage (engl. <i>self-assembled monolayer</i>)
TEP	Tolmans elektronischer Parameter
THF	Tetrahydrofuran
THP-Np	1,3-Bis(neopentyl)tetrahydropyrimid-2-yliden
uNHC	unsymmetrisches N-heterocyclisches Carben
VE	Valenzelektronen
vgl.	vergleiche
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Kenntnisstand	6
2.1	Allgemeine Struktur und Eigenschaften von Carbenen.....	6
2.2	Klassische N-heterocyclische Carbene.....	10
2.3	„Nicht-Klassische“ N-heterocyclische Carbene	14
2.4	Carbenkomplexe	18
2.5	Carbene und Gold.....	22
2.6	Selbstassemblierende Monolagen	27
3	Ergebnisse und Diskussion	34
3.1	NHCs mit einem 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat	34
3.1.1	Vorbemerkungen.....	34
3.1.2	Synthese der Carbenvorstufen	36
3.1.2.1	<i>Synthese von N-(2-Adamantyl)-N'-neopentylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluoroborat</i>	36
3.1.2.2	<i>Synthese von N-Neopentyl-N'-phenylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluoroborat</i>	42
3.1.2.3	<i>Synthese von N-(9-Anthracenylmethyl)-N'-neopentylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluoroborat</i>	45
3.1.3	Zwischenfazit	47
3.1.4	Carbensynthese	48
3.1.5	Carben-Rhodium-COD-Komplexe.....	50
3.1.6	Carben-Rhodium-Carbonyl-Komplexe	57

3.1.7	Carbonylierung von <i>N</i> -(2-Adamantyl)- <i>N'</i> -neopentyldiaminocarben-[3]ferrocenophan	64
3.2	Tetraalkylimidazol-2-ylidene als Adsorbatmoleküle für selbst-assemblierende Monolagen auf Goldoberflächen	68
3.2.1	Synthese der Tetraalkylimidazol-2-ylidene	68
3.2.2	Präparation und Charakterisierung der Goldoberflächen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	70
3.2.3	Einordnung der Ergebnisse in die Literatur	88
4	Experimenteller Teil.....	92
4.1	Geräteparameter	93
4.2	Verbindungen unter Verwendung von Adamantyl und Neopentyl als exocyclische Substituenten.....	95
4.2.1	1-Amino-1'-(2-adamantylimino)ferrocen.....	95
4.2.2	1-Amino-1'-neopentylaminoferrocen.....	96
4.2.3	1-(2-Adamantylamino)-1'-neopentylaminoferrocen	97
4.2.4	<i>N</i> -(2-Adamantyl)- <i>N'</i> -neopentylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluoroborat	99
4.2.5	<i>N</i> -(2-Adamantyl)- <i>N'</i> -neopentyldiaminocarben[3]ferrocenophan.....	100
4.2.6	[<i>N</i> -(2-Adamantyl)- <i>N'</i> -neopentyldiaminocarben-[3]ferrocenophan]-chlorido[(1,2,5,6- η)-1,5-cyclooctadien]rhodium(I)	101
4.2.7	[<i>N</i> -(2-Adamantyl)- <i>N'</i> -neopentyldiaminocarben[3]ferrocenophan]-dicarbonylchloridorhodium(I)	101
4.3	Verbindungen unter Verwendung von Phenyl und Neopentyl als exocyclische Substituenten.....	105
4.3.1	1-Amino-1'-anilinoferrocen.....	105
4.3.2	1-Anilino-1'-neopentylaminoferrocen	106
4.3.3	<i>N</i> -Neopentyl- <i>N'</i> -phenylformamidinium-[3]ferrocenophan-tetrafluoroborat	108

4.3.4	[<i>N</i> -Neopentyl- <i>N'</i> -phenyldiaminocarben[3]ferrocenophan]chlorido- [(1,2,5,6- η)-1,5-cyclooctadien]rhodium(I)	109
4.3.5	[<i>N</i> -Neopentyl- <i>N'</i> -phenyldiaminocarben[3]ferrocenophan]dicarbonyl- chloridorhodium(I)	111
4.4	Verbindungen unter Verwendung von Anthracenylmethyl und Neopentyl als exocyclische Substituenten.....	113
4.4.1	1-Amino-1'-(9-anthracenylmethylimino)ferrocen.....	113
4.4.2	1-(9-Anthracenylmethylamino)-1'-neopentylamino-ferrocen.....	114
4.4.3	<i>N</i> -(9-Anthracenylmethyl)- <i>N'</i> -neopentylformamidinium[3]ferro- cenophan-tetrafluoroborat	116
4.4.4	[<i>N</i> -(9-Anthracenylmethyl)- <i>N'</i> -neopentyl-diaminocarben[3]ferroceno- phan]chlorido[(1,2,5,6- η)-1,5-cyclooctadien]rhodium(I)	117
4.4.5	[<i>N</i> -(9-Anthracenylmethyl)- <i>N'</i> -neopentyl-diaminocarben[3]ferroceno- phan]dicarbonylchloridorhodium(I)	119
4.5	Tetraalkylimidazol-2-ylidene	121
4.5.1	1,3-Dimethyl-4,5-bisundecylimidazol-2-thion.....	121
4.5.2	1,3-Dimethyl-4,5-bisundecylimidazol-2-yliden.....	122
4.5.3	1,3-Diethyl-4,5-bisundecylimidazol-2-thion.....	123
4.5.4	1,3-Diethyl-4,5-bisundecylimidazol-2-yliden	124
4.5.5	1,3-Diisopropyl-4,5-bisundecyl-imidazol-2-thion.....	125
4.5.6	1,3-Diisopropyl-4,5-bisundecyl-imidazol-2-yliden	126
5	Zusammenfassung.....	127
6	Literaturverzeichnis	133
7	Anhang	
	Verbindungsverzeichnis	
	Abbildungsverzeichnis	
	Tabellenverzeichnis	
	Kristallstrukturdaten	

Kapitel 1

Einleitung

Kohlenstoff liegt aufgrund seiner Elektronenkonfiguration mit vier Valenzelektronen in chemischen Verbindungen meist vierbindig vor. Eine Ausnahme hiervon bilden die Carbene. Das Carben-Kohlenstoffatom ist dabei divalent und verfügt über zwei nichtbindende Elektronen^[1]. Carbene besitzen je nach Substituenten am divalenten Kohlenstoffatom elektrophile, nukleophile oder auch ambiphile Eigenschaften^[2].

Carbene galten lange als nicht isolierbar^[3,4]. Diese Annahme wurde 1991 von Arduengo *et al.* widerlegt: Es gelang die Isolierung des ersten stabilen Diaminocarbens^[5] (Abbildung 1). Bertrand *et al.* konnten zwar zwei Jahre zuvor ein stabiles (Phosphino)(silyl)carben synthetisieren, es dauerte allerdings noch einige Jahre, bis dieses auch als solches anerkannt wurde^[6].

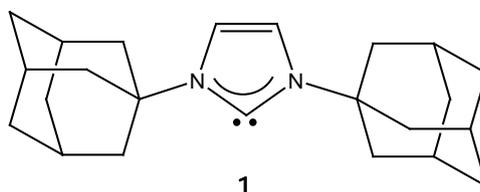


Abbildung 1: *N,N'*-Di-1-adamantylimidazol-2-yliden (**1**), das erste durch Arduengo *et al.* isolierte stabile Carben^[5].

N,N'-Di-1-adamantylimidazol-2-yliden (**1**), oder auch Arduengo-Carben genannt, besitzt zwei Stickstoffatome in Form von Aminosubstituenten am divalenten Kohlenstoffatom, welches in einem fünfgliedrigen Ring vorliegt, so dass man von einem N-heterocyclischen Carben (NHC) spricht. Die Stabilität der NHCs beruht dabei vor allem auf der elektronischen Stabilisierung durch mesomere Wechselwirkungen der nichtbindenden Stickstoff-Elektronenpaare mit dem unbesetzten p_{π} -Orbital des Carben-Kohlenstoffatoms^[2].

Seit dieser Zeit entwickelt sich die Carbenchemie stetig weiter^[7]. Stellten stabile Carbene anfangs noch eine Rarität dar, so wurden sie schnell zu einer etablierten

Verbindungsklasse mit weitgehend vorhersagbarer Reaktivität. Basierend auf Arbeiten von Herrmann und Enders^[8], fanden stabile Carbene als Liganden in Übergangsmetallkomplexen schnell Anwendung in Katalyseprozessen^[9]. Des Weiteren eignen sie sich auch selbst als Organokatalysatoren^[10].

NHCs lassen sich in ihren elektronischen und sterischen Eigenschaften sowohl über die exocyclischen Substituenten der Stickstoffatome als auch durch das Rückgrat, welches die Stickstoffatome miteinander verbindet, modifizieren. Die meiste Aufmerksamkeit im Bereich der NHCs erhielten bislang Fünfringcarbene, die auf Imidazol oder Imidazolin basieren. Es sind aber auch NHCs von wissenschaftlichem Interesse, die in anderen Ringrößen vorliegen oder Heteroatome im Rückgrat tragen. In diesem Zusammenhang wurden im Hinblick auf redox-schaltbare Metallkomplexe von Siemeling *et al.* und Bielawski *et al.* NHCs vorgestellt, welche ein Ferrocendiyl-Rückgrat tragen^[11]. Bei diesen ist das divalente Kohlenstoffatom Bestandteil eines formal sechsgliedrigen Ringes, welcher ein Eisenatom in seinem Rückgrat trägt (Abbildung 2).

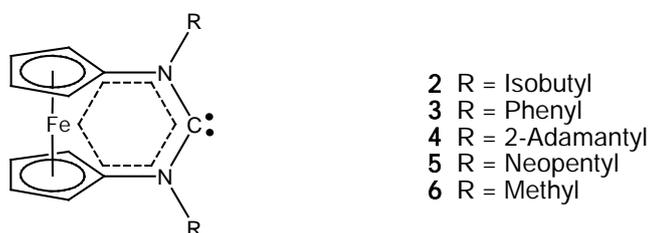


Abbildung 2: NHC mit 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat und formal sechsgliedrigem Ringsystem (gestrichelt)^[11].

Sechsringcarbene verfügen aufgrund ihrer Ringgröße über einen größeren N–C–N-Winkel als Fünfringcarbene. Dies hat Einfluss auf die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Carbene. Die Stickstoffsubstituenten werden in Richtung des Carben-Kohlenstoffatoms verschoben, was in Metallkomplexen dazu führt, dass das Metallzentrum effektiver abgeschirmt wird^[12]. Ein größerer N–C–N-Winkel führt außerdem zu einer Erhöhung der energetischen Lage des HOMOs und steigert somit die Basizität, Nucleophilie und die σ -Donorfähigkeit^[13,14].

Von den in Abbildung 2 gezeigten Carbenen sind die Verbindungen **2**, **3** und **6** allerdings nicht in Substanz isolierbar. Es gelang jedoch, sie mittels *in situ*

Reaktionen als Liganden in Rhodium- und Iridiumkomplexen abzufangen^[11b,d]. Die Verbindungen **4** und **5** hingegen konnten von Siemeling *et al.* isoliert werden^[11a,c]. Allen fünf Verbindungen gemein ist eine hohe σ -Donorfähigkeit. Außerdem zeigt **5** eine Reaktivität gegenüber fundamental wichtigen kleinen Molekülen, die bisher von NHCs nicht bekannt war^[15]. Dieses Carben (**5**) weist ambiphile Eigenschaften auf, wodurch es in der Lage ist, mit wichtigen kleinen Molekülen wie Kohlenstoffmonoxid oder Ammoniak zu reagieren.

Die Arbeiten von Siemeling *et al.* und Bielawski *et al.* zeigen^[11], dass ferrocenbasierte NHCs nicht *per se* isolierbar sind. Die Carbene mit den sterisch anspruchsvolleren Substituenten 2-Adamantyl (**4**) und Neopentyl (**5**) an den Stickstoffatomen waren isolierbar, wohingegen die Carbene mit den sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten Isobutyl (**2**), Phenyl (**3**) und Methyl (**6**) nicht isoliert werden konnten. Um die Kenntnis über den Einfluss der exocyclischen Substituenten an den Stickstoffatomen zu erhöhen, soll im Rahmen dieser Arbeit die Bandbreite an NHCs mit einem Ferrocendiyl-Rückgrat erweitert und die Stabilität, sowie deren elektronische und sterische Eigenschaften ausgelotet werden. Die zu synthetisierenden Verbindungen sollen dabei im Gegensatz zu den bekannten Systemen zwei verschiedene exocyclische Substituenten an den Stickstoffatomen tragen (Abbildung 3).

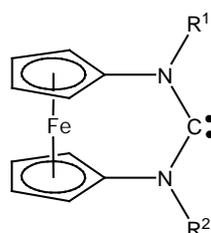


Abbildung 3: Unsymmetrisch substituiertes NHC mit 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat.

Unsymmetrisch substituierte NHCs weisen zwar ähnliche Eigenschaften auf wie symmetrisch substituierte, dennoch erlauben sie eine weitere Feineinstellung, z. B. im Hinblick auf ihre Verwendung als Liganden in Metallkomplexen. Solch maßgeschneiderte Systeme können in Katalyseprozessen neue Produkte zugänglich machen oder den klassischen Katalysatoren überlegen sein^[16].

Die Verwendung von Carbenen als Liganden in Metallkomplexen soll auch als Überleitung zu dem zweiten Themengebiet dienen, welches im Rahmen dieser Arbeit behandelt werden soll. Carbene bilden mit allen Übergangsmetallen, darunter auch Gold, entsprechende Komplexe^[1,17]. Des Weiteren sind NHCs in der Lage, Gold-Nanopartikel zu stabilisieren^[18], wie es auch von Thiolen bekannt ist. So stellt sich die Frage, ob NHCs, ebenfalls analog zu Thiolen, auch auf zweidimensionalen Goldoberflächen binden und auf diese Weise als Haftenheiten für Adsorbatspezies dienen können, welche befähigt sind, eine selbstassemblierende Monolage (engl. *self-assembled monolayer*, SAM) zu bilden. SAMs^[19] stellen eine elegante Methode zur Modifizierung von Oberflächen dar, da aufgrund der Monolage nur ein geringer Materialaufwand nötig ist. Dabei kann die Monolage z. B. vor Korrosion schützen, als physikalische oder elektrostatische Barriere gegen Aggregation dienen oder die Oberflächenreaktivität senken^[19c,20]. Mit SAMs lassen sich allerdings nicht nur solche passive Eigenschaften des Trägermaterials ändern, sondern durch Einfügen terminaler funktioneller Gruppen an den Adsorbatmolekülen *intelligente* Oberflächen kreieren^[19c]. Es gibt bereits viele Anwendungsgebiete, in denen Adsorbatmoleküle mit funktionellen Gruppen genutzt werden, beispielsweise als Bausteine für Sensoren^[21], molekulare Maschinen^[22], in elektronischen Objekten^[23] oder zur Katalyse^[24].

Carbene als kohlenstoffbasierte Haftenheiten stellen ein wissenschaftlich sehr interessantes Themengebiet dar. Es ist bereits eine Vielzahl an stabilen Carbenen bekannt und es gibt die Möglichkeit, ihre sterischen und elektronischen Eigenschaften durch die Wahl der exocyclischen Substituenten an den Stickstoffatomen und durch Variation des Carben-Grundgerüsts fast nach Belieben zu modifizieren^[1]. Carbene könnten auf diese Weise eine neue Klasse an Haftenheiten mit individuell anpassbaren Eigenschaften darstellen.

Weidner *et al.* beschreiben bereits die Herstellung von NHC-basierten selbstassemblierenden Monolagen auf Goldoberflächen^[25]. Dabei wurde jedoch ein NHC verwendet, welches in einem sogenannten Wanzlick-Gleichgewicht vorliegt, d. h. es liegt sowohl das freie Carben, als auch dessen Dimer vor. Es ist daher unklar, ob die Adsorption durch das Carben oder das Entetraamin stattgefunden hat. Aus diesem Grund sollen im Rahmen dieser Arbeit Carbene verwendet werden, welche nicht zur Dimerisierung neigen. Die Wahl fällt daher auf die von Kuhn *et al.* vorgestellten Tetraalkylimidazol-2-ylidene^[26]. Diese neigen zum einen nicht zur

Dimerisierung und zum anderen sind sie synthetisch relativ einfach zugänglich (Abbildung 4).

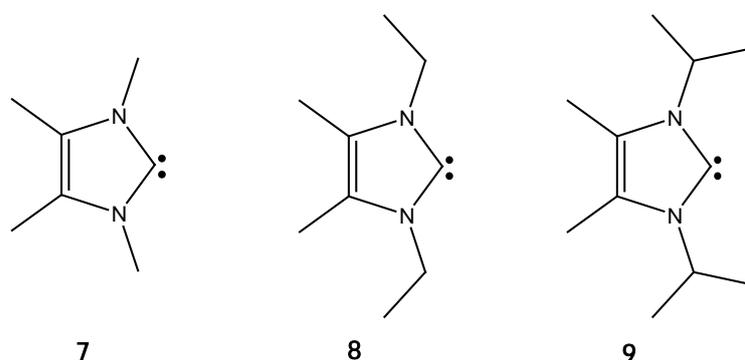


Abbildung 4: 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (**7**), 1,3-Diethyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**8**), 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**9**).

Diese Carbene können an Position 4 und 5 anstatt der Methylgruppen auch länger-kettige Alkylreste tragen, um auf diese Weise die SAM-Bildung zu begünstigen. Dadurch würden laterale Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen ermöglicht, was den Ordnungsgrad der SAMs erhöhen sollte. Die mit diesen Verbindungen modifizierten Goldoberflächen sollen dann mittels der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) charakterisiert werden.

Kapitel 2

Kenntnisstand

Die in diesem Kapitel vorgestellten Themenbereiche der N-heterocyclischen Carbene und der selbstassemblierenden Monolagen stellen bereits jedes für sich ein komplexes und umfangreiches Gebiet dar. Es sollen daher die grundlegenden Konzepte dieser Themenkomplexe erörtert werden und dabei die Bereiche herausgestellt werden, die einen direkten Bezug zur Arbeit aufweisen.

2.1 Allgemeine Struktur und Eigenschaften von Carbenen

Kohlenstoff steht im Periodensystem der Elemente in der 14. Gruppe in der zweiten Periode und weist daher sechs Elektronen mit der Konfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$ auf. Aufgrund seiner vier Valenzelektronen liegt dieser in chemischen Verbindungen meist vierbindig vor. In der Natur kommt Kohlenstoff sowohl in gediegener Form als Diamant oder Graphit vor, als auch chemisch gebunden in Form von Carbonaten (z. B. Dolomit oder Siderit), Kohlenwasserstoffen (z. B. Erdöl oder Kohle) oder als Kohlenstoffdioxid. Aufgrund seiner Vielseitigkeit hinsichtlich seiner chemischen Bindungspartner stellt er außerdem die Grundlage allen bekannten Lebens dar.

Kohlenstoff kann allerdings auch zweibindig vorkommen. Neutrale Verbindungen, in denen Kohlenstoff nur zwei Bindungspartner hat und zwei nichtbindende Elektronen besitzt, werden als Carbene bezeichnet^[1]. Carbene können in einer linearen oder in einer gewinkelten Struktur vorliegen (Abbildung 5).



Abbildung 5: Allgemeine Struktur eines gewinkelten (links) und eines linearen Carbens (rechts).

In der linearen Geometrie liegt das Carben-Kohlenstoffatom sp -hybridisiert vor, das weiterhin zwei entartete nichtbindende p -Orbitale (p_x , p_y) aufweist. Diese werden von je einem Elektron, beide mit parallelem Spin, besetzt (siehe Abbildung 6). Allerdings bildet die lineare Struktur eher die Ausnahme, während die gewinkelte die Regel darstellt^[1]. In der gewinkelten Geometrie liegt das Carben-Kohlenstoffatom sp^2 -hybridisiert vor. Bei der sp^2 -Hybridisierung des Carben-Kohlenstoffatoms besitzt das p -Orbital, welches mit p_π bezeichnet wird, eine vergleichbare energetische Lage wie die zwei entarteten nichtbindenden p -Orbitale der sp -Hybridisierung. Das neu gebildete sp^2 -Hybridorbital erfährt aufgrund des partiellen s -Charakters eine Senkung der energetischen Lage relativ zu diesen. Dieses Orbital wird als σ -Orbital bezeichnet^[1] (vgl. Abbildung 6).

Es gibt nun vier Möglichkeiten, wie sich die zwei nichtbindenden Elektronen auf das p_π - und das σ -Orbital aufteilen können. Liegen die Elektronen mit parallelem Spin verteilt auf dem p_π - und σ -Orbital vor, so spricht man von einem Triplett-Zustand $\sigma^1 p_\pi^1$ (3B_1). Im Singulett-Zustand $\sigma^2 p_\pi^0$ (1A_1) liegen beide mit antiparallelem Spin im σ -Orbital vor (Abbildung 6).

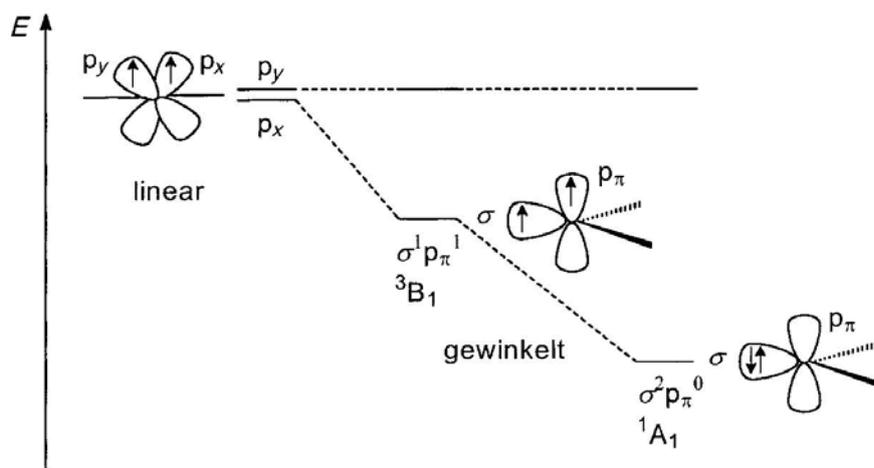


Abbildung 5: Grenzorbitale und mögliche Elektronenkonfiguration von Carben-Kohlenstoffatomen^[1].

Des Weiteren gibt es noch den angeregten Singulett-Zustand $\sigma^1 p_\pi^1$ (¹B₁) mit antiparalleler Besetzung des p_π- und σ-Orbitals und den weniger stabilen Singulett-Zustand $\sigma^0 p_\pi^2$ (¹A₁)^[1], welche für die weiteren Betrachtungen im Rahmen dieser Arbeit allerdings keine Relevanz aufweisen.

Die Multiplizität des Grundzustandes bestimmt die Eigenschaften und die Reaktivität eines Carbens^[27]. Singulett-Carbene zeigen ambiphile, d. h. sowohl nukleophile als auch elektrophile Eigenschaften, während Triplett-Carbene als Diradikale angesehen werden können. Wie in Abbildung 5 gezeigt, wird die Multiplizität des Grundzustandes durch die Lage des p_π- und σ-Orbitals bestimmt^[1]. Theoretische Rechnungen haben ergeben, dass bei einem Energieunterschied der Orbitale größer als 2 eV der Singulett-Grundzustand bevorzugt wird, während sich der Triplett-Grundzustand bei einer Energiedifferenz kleiner 1.5 eV einstellt^[28]. Die Energiedifferenz zwischen der Lage des p_π- und σ-Orbitals korreliert mit der sogenannten Singulett-Triplett-Lücke (ΔE_{S-T} bzw. S/T-gap).

Die zwei Substituenten R¹ und R² am Carben-Kohlenstoffatom (vergleiche Abbildung 5) bestimmen aufgrund von sterischen und elektronischen Effekten die energetische Lage der Orbitale p_π und σ und somit die Multiplizität des Grundzustandes. Der Singulett-Grundzustand wird durch einen negativen induktiven Effekt von elektronenziehenden Nachbaratomen, wie z. B. Stickstoff- oder Sauerstoffatomen, stabilisiert^[29]. Die Singulett-Triplett-Lücke wird durch diese vergrößert, da das σ-Orbital in seiner energetischen Lage gesenkt wird, während die Lage des

p_{π} -Orbitals unverändert bleibt. Der Triplett-Zustand wird dementsprechend durch σ -elektronenschiebende Substituenten begünstigt.

Neben den induktiven Effekten tragen auch mesomere Effekte zur Struktur der einzelnen Carbene bei^[28,30]. Die Substituenten am Carben-Kohlenstoffatom können aufgrund ihrer Eigenschaften in verschiedene Kategorien eingeteilt werden^[31]. Es gibt Substituenten, die dem Carben-Kohlenstoffatom π -Elektronen donieren können. Diese Substituenten besitzen ein π -Elektronenpaar, welches mit dem p_{π} -Orbital des divalenten Kohlenstoffatoms wechselwirken kann. Die energetische Lage des p_{π} -Orbitals wird durch diese Wechselwirkung angehoben, während das σ -Orbital in seiner Lage verbleibt. Dies führt zu einer Stabilisierung des Singulett-Grundzustandes, da sich die Energiedifferenz zwischen diesen Orbitalen erhöht. Diese π -Donorsubstituenten sollen im Folgenden mit einem X und die daraus resultierenden Carbene als $X_2C:$ beschrieben werden. Die Fähigkeit der Substituenten, π -Elektronen zum Carben-Kohlenstoffatom zu donieren, führt dazu, dass ein Vier-Elektronen-drei-Zentren- π -System entsteht, bei dem die X-C-Bindungen einen partiellen Mehrfachbindungscharakter aufweisen^[1] (Abbildung 7).

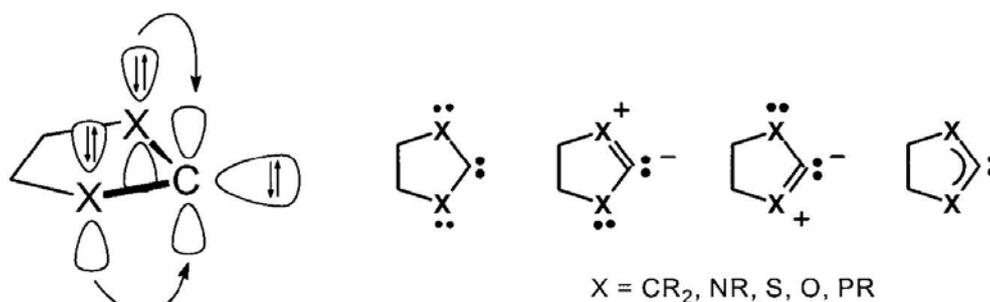


Abbildung 7: Elektronische Konfiguration und Resonanzstrukturen von heterocyclischen Fünfringcarbenen mit einem $X_2C:$ -Carben-Kohlenstoffatom^[1].

Prominente Vertreter dieser Klasse sind die Dimethoxy-^[32] und Dihalogencarbene^[33], aber auch die N-heterocyclischen Carbene, auf die in den folgenden Abschnitten noch genauer eingegangen werden soll.

Neben den π -elektronenschiebenden Substituenten können auch π -elektronenziehende Substituenten am Carben-Kohlenstoffatom vorhanden sein (z. B. SiR_3). Diese sollen im Folgenden mit einem Z beschrieben werden und die

daraus resultierenden Carbene als $Z_2C:$. Diese π -Akzeptor-Substituenten führen meistens zu einem Singulett-Carben, obwohl dieses linear bzw. nahezu linear aufgebaut ist^[34]. Eine Kombination aus einem Donor- und einem Akzeptor-Liganden ist ebenfalls möglich. Aus dieser Kombination entsteht ein sogenanntes „push-pull“-Carben des Typs $XZC:$ mit quasi-linearer Struktur. Beispiele hierfür sind (Phosphino)(silyl)carbene^[6], aber auch (Phosphino)(phosphonio)carbene^[35], sowie das Trifluorethylidinschwefeltrifluorid^[36].

Abschließend sind noch Kohlenstoffatome zu nennen, welche Teil eines konjugierten Systems sind, wie z. B. Alkene, Alkine oder Arylgruppen. Dies führt zu Carbenen im Triplett-Grundzustand^[37].

2.2 Klassische N-heterocyclische Carbene

Auf die bereits häufiger erwähnten N-heterocyclischen Carbene (NHC) soll in diesem Abschnitt eingegangen werden. NHCs zeichnen sich durch ein Carben-Kohlenstoffatom aus, welches von zwei Stickstoffatomen flankiert wird^[4]. Wie zuvor beschrieben, handelt es sich aufgrund des negativen induktiven Effektes der Stickstoffatome bei NHCs um Singulett-Carbene mit einem sp^2 -hybridisierten Carben-Kohlenstoffatom. NHCs sind zwei-Elektronen- σ -Donorliganden mit schwachem π -Akzeptorcharakter. Wie der Begriff N-heterocyclisches Carben bereits andeutet, befindet sich die Diaminocarbineinheit in einem Ringsystem (Abbildung 8)^[4].

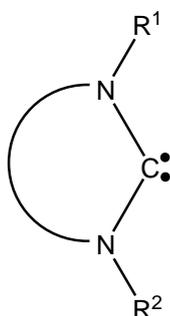


Abbildung 8: Allgemeine Struktur eines N-heterocyclischen Carbens^[4].

Der wohl prominenteste Vertreter N-heterocyclischer Carbene ist das N,N' -Di-1-adamantylimidazol-2-yliden (**1**), auch Arduengo-Carben genannt^[5]. Dies

war das erste stabile N-heterocyclische Carben, welches isoliert werden konnte. Im Jahre 1991 gelang Arduengo *et al.* die Deprotonierung des Imidazoliumsalzes *N,N'*-Di-1-adamantylimidazoliumchlorid (**10**) mit Natriumhydrid in THF (Abbildung 9).

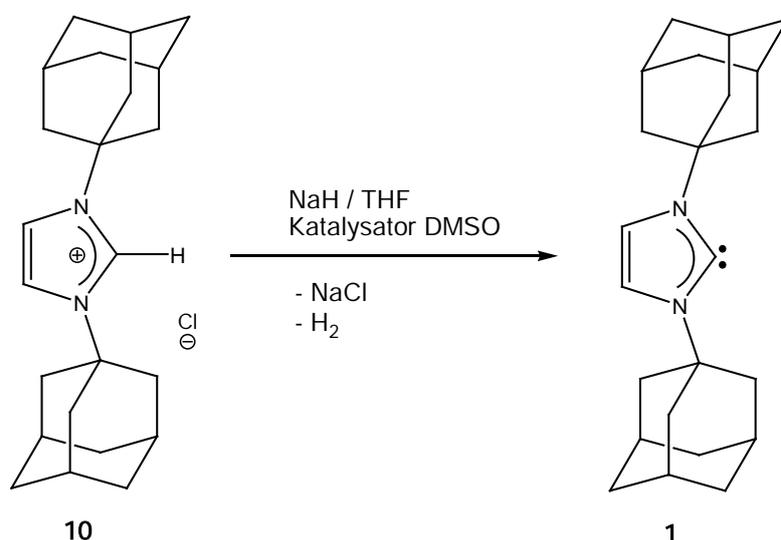


Abbildung 9: Synthese des ersten stabilen Carbens *N,N'*-Di-1-adamantylimidazol-2-yliden (**1**) durch Arduengo^[5].

Die Geschichte N-heterocyclischer Carbene beginnt allerdings schon früher mit den Arbeiten von Wanzlick. Dieser versuchte bereits 1960 durch eine α -Eliminierung von Chloroform ein Imidazolin-2-yliden zu synthetisieren^[38]. Er erhielt allerdings nicht wie ursprünglich angenommen ein freies Carben (**13**), sondern dessen Dimer (**12**) (Abbildung 10).

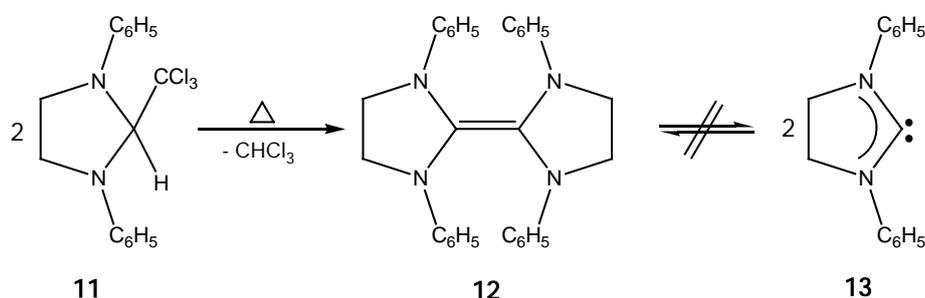


Abbildung 10: Synthese des Carbendimers **12** durch α -Eliminierung von Chloroform^[38].

Zu dieser Zeit war bereits bekannt, dass zahlreiche ungesättigte heterocyclische Azoliumionen basenkatalysiert unter H,D-Austausch reagieren^[39]. Es wurde

angenommen, dass die Delokalisierung der sechs π -Elektronen in diesen Verbindungen zur Stabilisierung des intermediär gebildeten Carbens beiträgt. Daher versuchte Wanzlick, das Carben Tetraphenylimidazol-2-yliden durch Deprotonierung von Tetraphenylimidazoliumperchlorat (**14**) mit KO t Bu zu generieren. Es war ihm allerdings nur möglich, das Carben anhand der Produkte von Abfangreaktionen mit Wasser oder Quecksilber(II)-acetat indirekt nachzuweisen^[40] (Abbildung 11).

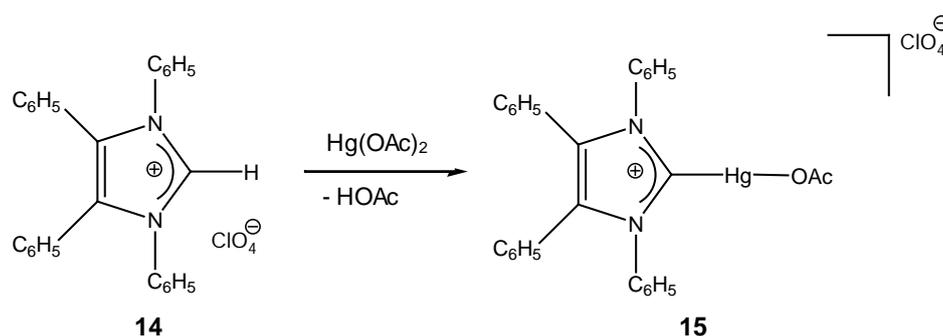


Abbildung 11: Quecksilberkomplex von Tetraphenylimidazol-2-yliden (**15**) nach Wanzlick^[40].

Das freie Carben wurde erst 1998, wiederum von Arduengo *et al.*, durch eine leicht veränderte Reaktionsführung isoliert und kristallographisch charakterisiert^[41]. Allen gerade beschriebenen Carbenen ist gemein, dass die Diaminocarbeneinheit in einem fünfgliedrigen Ring vorliegt. Gerade die Synthese des Arduengo-Carbens, bei dem sich der Heterocyclus vom Imidazol ableitet, hat dazu geführt, dass zunächst hauptsächlich NHCs mit einem fünfgliedrigen Ring synthetisiert wurden^[4]. Deshalb kann bei diesen Verbindungen auch von klassischen bzw. Standard-NHCs gesprochen werden.

Neben den bereits erwähnten NHCs, die sich vom Imidazol und Imidazolin ableiten, gibt es weitere Fünfring-Diaminocarbone auf Basis von Benzimidazol oder Triazol^[1,2,7] (Abbildung 12).

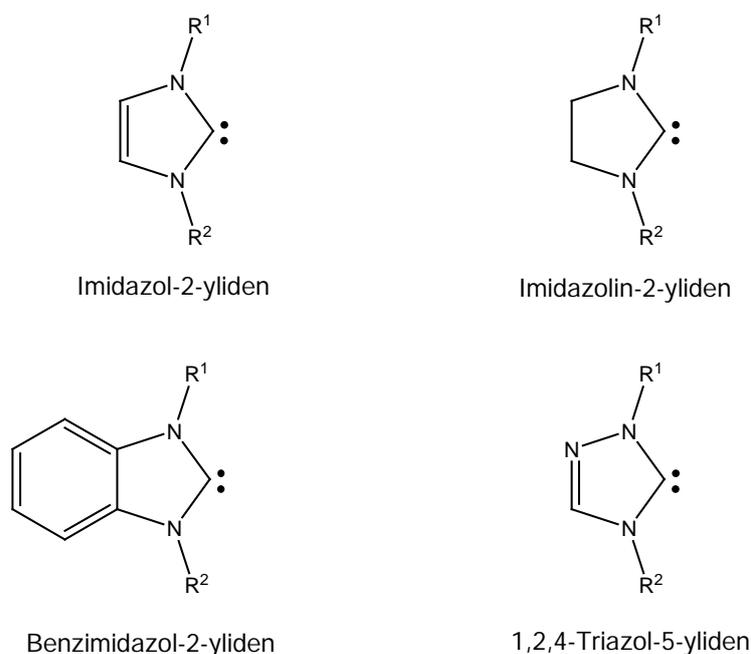


Abbildung 12: Klassische Fünfringcarbene auf Imidazol-, Imidazolin-, Benzimidazol- und Triazol-Basis^[1,2,7].

Die Stabilität N-heterocyclischer Carbene liegt unter anderem an der Abschirmung des divalenten Kohlenstoffatoms durch sterisch anspruchsvolle Substituenten an den Stickstoffatomen. Ein weitaus bedeutenderer Faktor ist allerdings eine elektronische Stabilisierung durch mesomere Wechselwirkung der nichtbindenden Stickstoff-Elektronenpaare mit dem leeren p_{π} -Orbital des sp^2 -hybridisierten Carben-Kohlenstoffatoms^[2]. Abbildung 13 demonstriert diese Eigenschaften an Hand eines Imidazol-2-ylidens durch die Resonanzstruktur **B**. Diese Resonanzstruktur veranschaulicht des Weiteren den nucleophilen Charakter der Diaminocarbene.

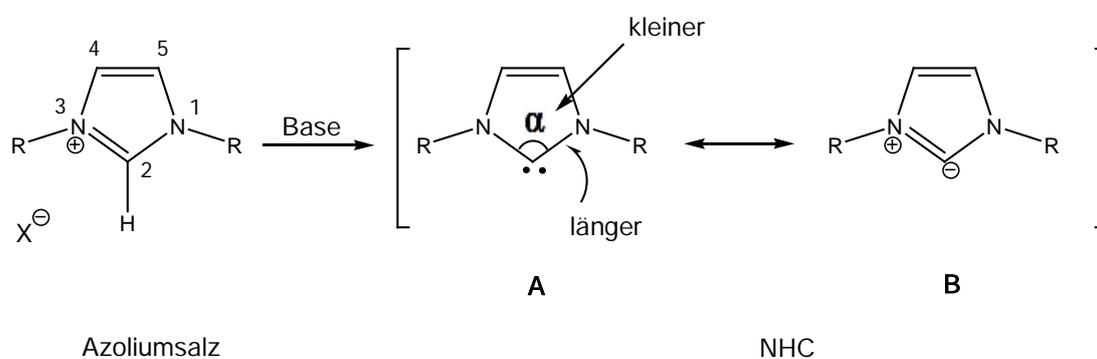


Abbildung 13: Vergleich der Strukturmerkmale von Azoliumsalzen und NHCs^[2].

Es darf allerdings die Bedeutung der Resonanzstruktur **A** nicht vernachlässigt werden, denn im Vergleich zu den Strukturen der Azoliumsalze sind die Kohlenstoff–Stickstoff-Bindungen länger und der N–C–N-Winkel spitzer. Diese Merkmale weisen auf einen höheren σ -Bindungscharakter der C–N-Bindungen und damit auf die Bedeutung der Resonanzstruktur **A** bei Carbenen hin^[2].

Neben den sterischen Effekten der Substituenten an den Stickstoffatomen und den Interaktionen der Stickstoffatome mit dem Carben-Kohlenstoffatom spielt auch das Rückgrat der Carbene eine Rolle bei deren Stabilität und Reaktivität. Wie zuvor beschrieben, führte Wanzlicks Versuch, ein Imidazolin-2-yliden zu synthetisieren, nicht zu dem freien Carben, sondern zu dessen Dimer^[40]. Die Dimerisierung wird bei Imidazolin-2-ylidenen nur durch sterisch anspruchsvolle Substituenten an den Stickstoffatomen unterbunden. Ihre ungesättigten Verwandten, die Imidazol-2-ylidene, zeigen trotz Substituenten mit geringem sterischen Anspruch an den Stickstoffatomen keine Tendenz zur Dimerisierung. Theoretischen Modellen zufolge ist der Energiegewinn bei der Dimerisierung der Imidazolin-2-ylidene aufgrund ihrer geringeren Singulett-Triplett-Lücke höher, als es bei den Imidazol-2-ylidenen der Fall wäre^[42,43,44]. Die größere Singulett-Triplett-Lücke für die ungesättigten Imidazol-2-ylidene ist eventuell auch auf deren Aromatizität zurückzuführen, obwohl diese nicht als der entscheidende Faktor bewertet wird^[45].

2.3 „Nicht-Klassische“ N-heterocyclische Carbene

Im vorangegangenen Abschnitt wurde beschrieben, wie sich die elektronischen und sterischen Eigenschaften von Diaminocarbenen durch den Einfluss der Substituenten der Stickstoffatome und des Carbenrückgrates verändern. Durch eine Änderung des Carbenrückgrates gelangt man zu sogenannten nicht-klassischen bzw. „non-standard“-NHCs. Dabei können die Kohlenstoffatome der 4- und 5-Position der fünfgliedrigeren NHCs durch Heteroatome wie Bor, Phosphor oder Schwefel ersetzt werden. Es kann aber auch die Größe des Ringsystems verändert werden. Sowohl eine Abnahme auf ein Vierringcarben, als auch eine Zunahme auf einen sechs-, sieben- oder achtegliedrigen Cyclus ist durchführbar^[1,46]. Eine Zunahme der Ringgröße vom Fünfring bis hin zum Achtring führt zur

stärkeren σ -Donorfähigkeit des Carbens^[2,7a]. Die folgende Abbildung zeigt einige Beispiele nicht-klassischer NHCs (Abbildung 14).

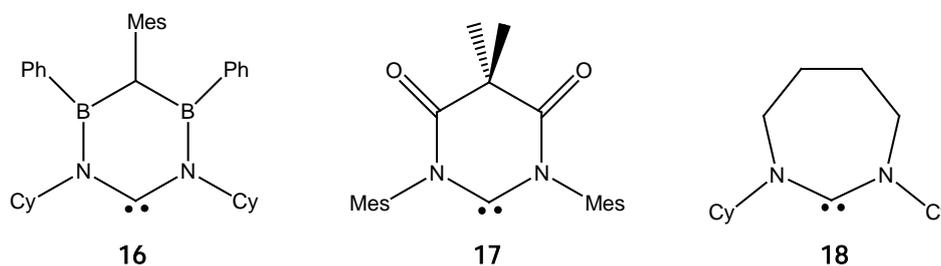


Abbildung 14: nichtklassische Carbene von Bertrand *et al.* (**16**, links)^[47], Bielawski *et al.* (**17**, Mitte)^[48] und Cavell *et al.* (**18**, rechts)^[49].

In diesem Zusammenhang soll nun eine Gruppe nicht-klassischer NHCs vorgestellt werden, welche als Grundlage dieser Arbeit dienen. Diese Carbene tragen eine redoxaktive Ferroceneinheit als Rückgrat und das divalente Kohlenstoffatom ist Bestandteil eines formal sechsgliedrigeren Ringes (siehe Abbildung 2).

Mit Blick auf redoxschaltbare Metallkomplexe wurde nahezu zeitgleich von Bielawski *et al.*^[11b,c,e] und Siemeling *et al.*^[11a,d] die Einführung von Ferrocen als Rückgrat gewählt (**2-6**, Abbildung 15).

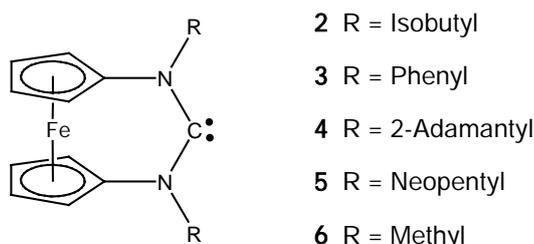


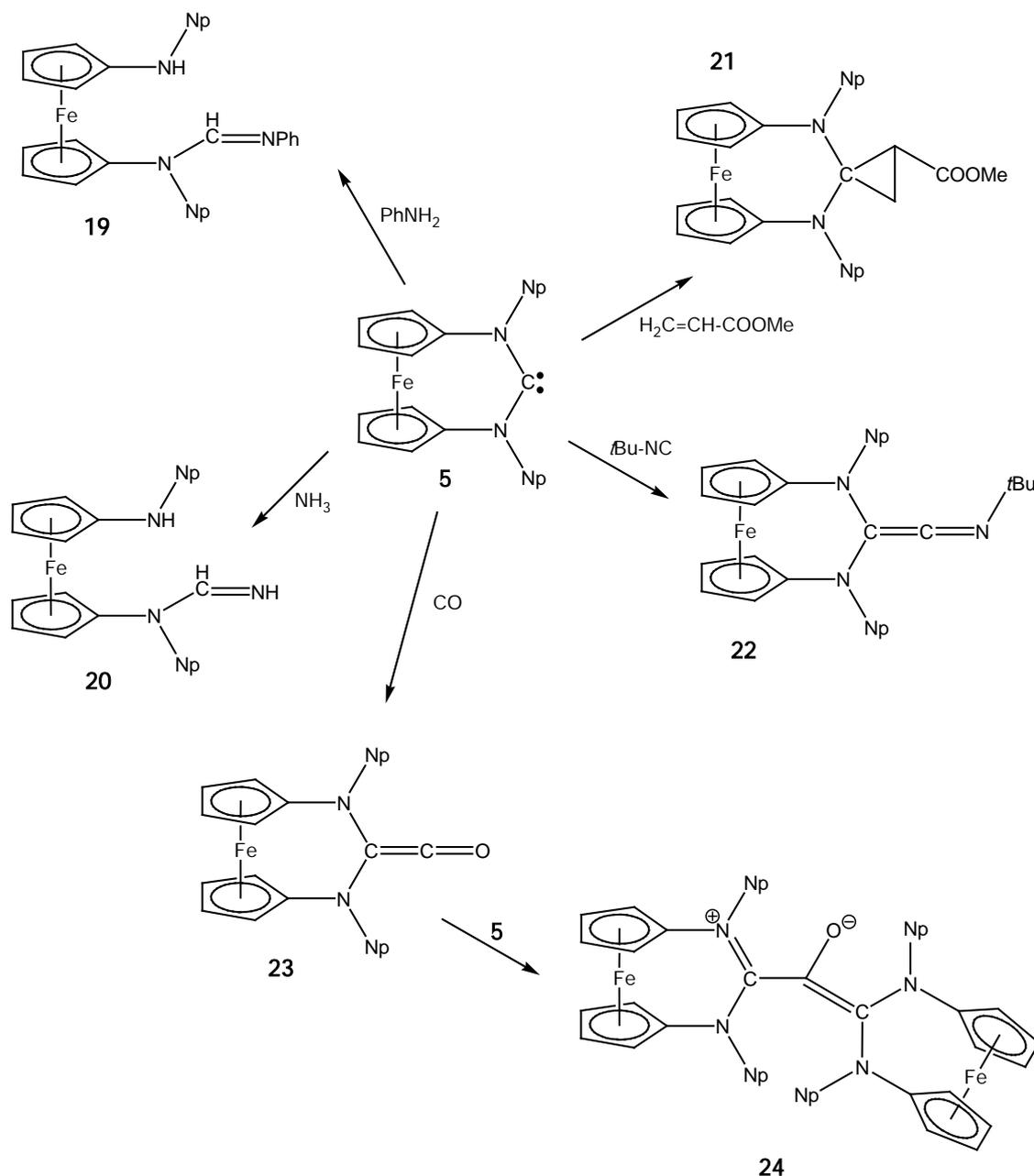
Abbildung 15: NHCs mit 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat nach Bielawski *et al.*^[11b,c,e] und Siemeling *et al.*^[11a,d].

Die Verbindungen **4** und **5** von Siemeling *et al.* konnten isoliert und vollständig charakterisiert werden, während sich die Verbindungen **2**, **3** und **6** von Bielawski *et al.* zur Isolierung als zu instabil zeigten^[11]. Bei Verbindung **2** war es immerhin möglich, diese ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch in Lösung nachzuweisen, während das Carben **6** ¹H-NMR-spektroskopisch detektiert werden konnte. Die Substanzen **2** und **3** konnten als Liganden in entsprechenden

[RhCl(COD)(NHC)]-Komplexen und Verbindung **6** unter anderem in einem entsprechenden Iridium-Komplex des Typs [IrCl(COD)(NHC)] nachgewiesen werden. Durch elektrochemische Analysen konnte eine Wechselwirkung zwischen dem Eisenatom des Ferrocendiyll-Rückgrates und dem zentralen Rhodiumatom des Komplexes festgestellt werden. Diese Wechselwirkung wird durch eine „through-space“ π -Rückbindung zwischen dem Carben-Kohlenstoffatom und dem Eisenatom hervorgerufen^[11b,c].

Neben der Redoxaktivität zeichnen sich alle fünf Verbindungen durch eine hohe σ -Donorfähigkeit aus^[11]. Bei den Sechsringcarbenen ist bekannt, dass im Vergleich zu den fünfgliedrigeren Systemen aufgrund eines größeren N–C–N-Winkels die exocyclischen Substituenten an den Stickstoffatomen in Richtung des divalenten Kohlenstoffatoms verschoben werden. Dies führt in Metallkomplexen dazu, dass das Metallzentrum effektiver abgeschirmt wird. Diese effektive Abschirmung zeigt sich sehr gut in einem Molybdän-Carbonylkomplex mit dem Carben **4** als Liganden. Bei der Umsetzung von **4** mit [Mo(CO)₆] in THF entsteht ein niedervalenter 16 VE-Komplex des Typs [Mo(**4**)(CO)₄]^[11a] und nicht der ursprünglich erwartete 18 VE-Komplex des Typs [Mo(**4**)(CO)₅].

Besonders erwähnenswert ist die Reaktivität der Verbindung **5**. Diese zeigt eine erstaunliche Reaktivität, die ansonsten von stabilen (Alkyl)(amino)carbenen bekannt ist, nicht jedoch von N-heterocyclischen Carbenen (Abbildung 16)^[15].

Abbildung 16: Übersicht der Additionsreaktionen des Carbens **5** ^[15].

Das N,N' -Dineopentyl-diaminocarben[3]ferrocenophan (**5**) zeichnet sich in seiner Reaktivität sowohl durch eine hohe Nucleophilie als auch durch eine ebenfalls hohe Elektrophilie aus^[15].

Mit Anilin und Ammoniak werden unter Ringöffnung entsprechende Amino-Amidin-Derivate **19** und **20** gebildet. Es reagiert mit Methylacrylat zu einer Cyclopropan-Verbindung **21** und mit *tert*-Butylisocyanid zu dem Ketenimin **22**. Bei der Reaktion mit Kohlenstoffmonoxid entsteht zunächst das entsprechende Keten **23**, welches spontan mit einem weiteren Carben **5** zu einem Betain (**24**) reagiert^[15].

2.4 Carbenkomplexe

Im Gegensatz zu freien und isolierbaren NHCs, die wie bereits erwähnt erstmals 1991 durch Arduengo *et al.* erfolgreich synthetisiert wurden, sind Carbenkomplexe schon einige Jahrzehnte vorher bekannt gewesen. Der erste Metallkomplex mit einem Diaminocarbenliganden wurde bereits 1925 von Tschugajeff synthetisiert^[50]. Dieser wurde allerdings erst 1970 als solcher erkannt^[51] (Abbildung 17).

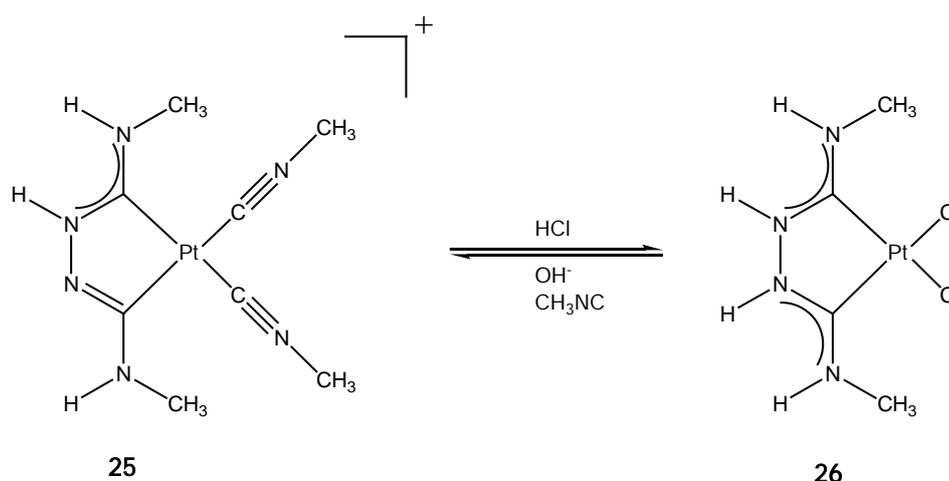


Abbildung 17: Tschugajeffs „rotes Salz“ (**25**, links), aus der Reaktion von Tetrakis(methylisocyanid)platin(II) mit Hydrazin und das „gelbe Salz“ (**26**, rechts), aus der reversiblen Reaktion des „roten Salzes“ mit HCl^[50].

Wie bereits im Abschnitt über klassische NHCs erwähnt, war es Wanzlick möglich, die Synthese von Tetraphenylimidazol-2-yliden anhand eines Quecksilber-Komplexes indirekt nachzuweisen^[40]. Im selben Zeitraum konnte auch Öfele durch Deprotonierung eines Azoliumsalses einen entsprechenden Chrom-Carbenkomplex synthetisieren^[52]. Mittlerweile gibt es Komplexe mit Carbenliganden aller Übergangsmetalle und entsprechende Verbindungen zahlreicher Hauptgruppenelemente. Diese werden hauptsächlich durch Ligandensubstitution am Metallzentrum erhalten. Hierfür ist es nötig, dass das Carben als stabile Spezies oder zumindest als reaktives Intermediat vorliegt^[1]. Carbenkomplexe lassen sich aufgrund der Art ihrer formalen Carben–Metall-Doppelbindung in zwei Kategorien einteilen. Es gibt die sogenannten Fischer-Carbenkomplexe, welche sich durch mindestens einen π -Donorsubstituenten des Typs X am Carben-Kohlenstoffatom auszeichnen. Die Metall–Kohlenstoff-Bindung

ist eine Donor-Akzeptor-Bindung und resultiert formal aus einer σ -Bindung der zwei Elektronen im σ -Orbital des Carben-Kohlenstoffatoms mit einem unbesetzten d-Orbital des Metallatoms und einer π -Rückbindung eines besetzten d-Orbitals mit dem unbesetzten p_{π} -Orbital des Carben-Kohlenstoffatoms. Das Metallatom des Komplexes liegt in der Regel in einer niedrigen Oxidationsstufe vor und der Carbenligand befindet sich formal im Singulett-Grundzustand. Carbene des Schrock-Typs haben keine Heteroatome als Substituenten am Carben-Kohlenstoffatom und das Carben liegt formal im Triplett-Grundzustand vor. Das Metallatom hat in der Regel eine hohe Oxidationsstufe. Die Carben–Metall-Bindung lässt sich als kovalente Doppelbindung zwischen einem Triplett-Carben und einem Triplett-Metall beschreiben. Jeweils ein Elektron des Metallatoms und des Carben-Kohlenstoffatoms bilden sowohl eine σ - als auch eine π -Bindung aus^[53] (Abbildung 18).

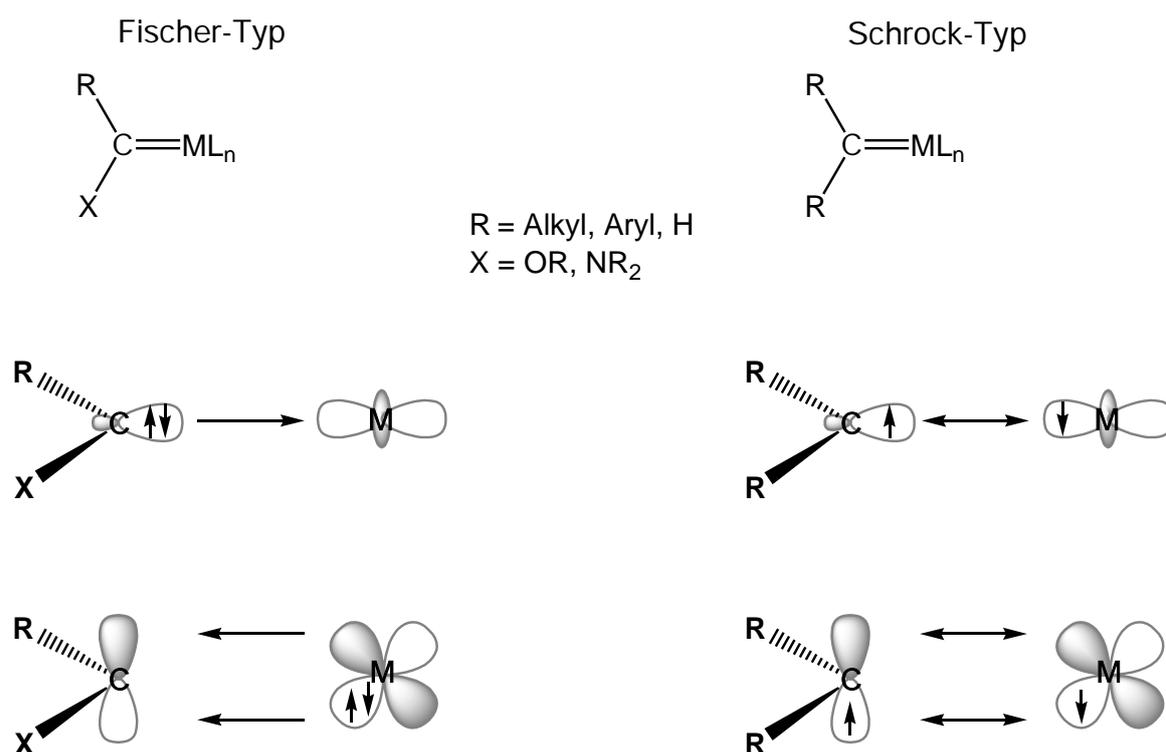


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse in Carbenkomplexen des Fischer-Typs (links) und des Schrock-Typs (rechts)^[53].

Aufgrund der zwei π -Donorsubstituenten am divalenten Kohlenstoffatom zählen die N-heterocyclischen Carbene eigentlich zu den Fischer-Carbenkomplexen. Allerdings binden NHCs nur durch eine σ -Bindung an Übergangsmetalle, während

die π -Rückbindung vernachlässigbar ist. Das p_{π} -Orbital des Carbens wird durch die beiden freien Elektronenpaare der Stickstoffsubstituenten abgesättigt und steht einer π -Rückbindung zum Metallatom nicht zur Verfügung. NHCs bilden somit als Wanzlick-Arduengo-Carbenkomplexe eine Untergruppe der Fischer-Carbenkomplexe^[53].

N-heterocyclische Carbene spielen als Liganden in Übergangsmetallkomplexen eine wichtige Rolle in katalytischen Prozessen. Aufbauend auf den Arbeiten von Herrmann und Enders^[8] stellen sie eine Alternative zu Phosphanliganden dar. Gebunden an Palladiumkomplexe werden sie in Heck-, Suzuki- oder Sonogashira-Kupplungsreaktionen erfolgreich eingesetzt^[17]. Gebunden an Rutheniumkomplexe finden sie als sogenannte Grubbs-Katalysatoren der zweiten Generation Verwendung in der homogenen Olefinmetathese^[54](Abbildung 19). Für ihre Leistungen im Bereich der homogenen Olefinmetathese wurde der Nobelpreis für Chemie 2005 an Chauvin^[55], Grubbs^[56] und Schrock^[57] verliehen. Darüber hinaus gibt es noch viele weitere Anwendungsgebiete für Katalysatoren mit Carbenliganden, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll^[9].

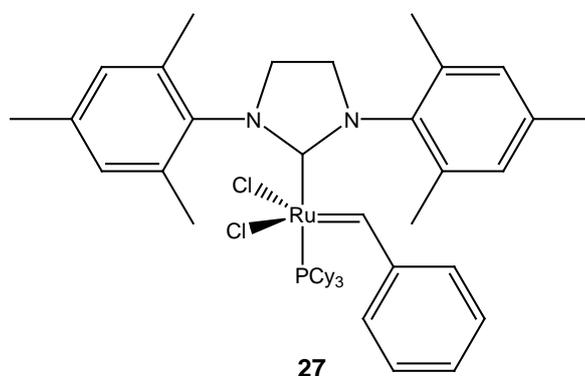


Abbildung 19: Grubbs-Katalysator der zweiten Generation Benzyliden[1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinyliden]dichloro(tricyclohexylphosphin)ruthenium (IV) (**27**)^[58].

In diesem Zusammenhang sollen aber noch die sogenannten unsymmetrischen N-heterocyclischen Carbene (uNHC) erwähnt werden. Als uNHCs werden Carbene bezeichnet, bei denen z. B. durch Variation der Anzahl und der Position von Heteroatomen innerhalb des Ringsystems eine un- bzw. asymmetrische Struktur generiert wurde. Diese kann auch durch unterschiedliche Substituenten an den Stickstoffatomen oder des Carbenrückgrates erzeugt werden^[16]. Obwohl uNHCs ähnliche Eigenschaften wie symmetrische NHCs aufweisen, erlauben sie

eine weitere Feineinstellung als Liganden in metallkatalysierten Reaktionen. Die Reaktivität von Katalysatoren kann z. B. gesteigert werden, indem ein unsymmetrisch substituiertes Carben verwendet wird, welches an einem Stickstoffatom einen sterisch anspruchsvollen Rest trägt und an dem anderen einen sterisch weniger anspruchsvollen bzw. einen konformationsflexiblen Rest. Der sterisch anspruchsvolle Substituent sorgt für eine Stabilisierung des Komplexes, während der flexible Rest einen besseren Zugang zum Metallzentrum ermöglicht^[16]. Beispiele hierfür sind Ruthenium-basierte Komplexe von Grubbs *et al.*^[59] oder die Palladium-basierten Systeme von Hashmi *et al.*^[60] (Abbildung 20).

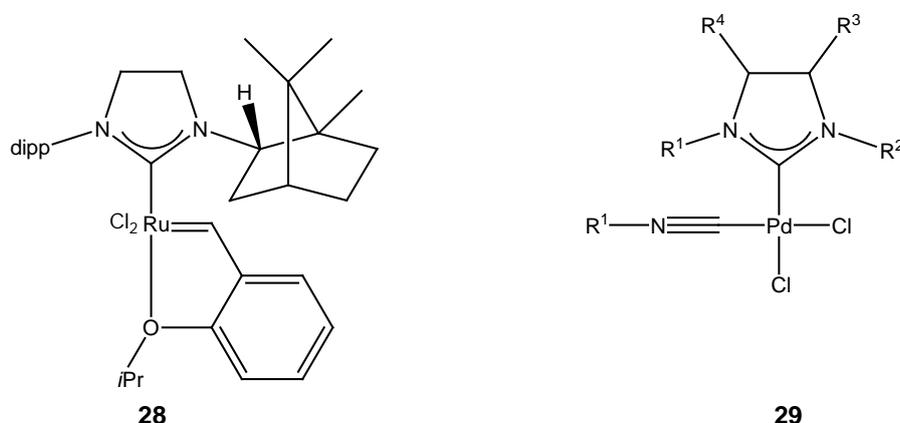


Abbildung 20: Ruthenium-basierte Katalysatorvorstufe für die homogene Olefinmetathese von Grubbs *et al.*^[59] (**28**, links), Palladium-basierte Systeme von Hashmi *et al.*^[60], einsetzbar für Suzuki-Kupplungsreaktionen (**29**, rechts)

Für weitere Anwendungsbereiche der uNHCS soll auf einen Übersichtsartikel von Blechert *et al.* hingewiesen werden^[16].

An dieser Stelle sollen die Metall-Carbonyl-Komplexe mit Carbenliganden erwähnt werden. Mit diesen ist es möglich, die σ -Donorstärke der Carbene durch Infrarotspektroskopie experimentell zu bestimmen. Mit dieser Methode kann man Tolmans elektronischen Parameter (TEP) bestimmen^[61]. Dieser ist ein direktes Maß für den Elektronenreichtum eines Liganden L in $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ -Komplexen. Diese Methode beruht auf der Tatsache, dass die Elektronendichte eines Liganden nicht nur auf das Metallzentrum, sondern auch auf π^* -Orbitale der CO-Liganden übertragen wird. Dadurch werden die CO-Streckschwingungen ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$), deren Frequenz im IR-Spektrum ermittelt wird, energieärmer, je stärker elektronenschiebend der Ligand ist. Aufgrund von Toxizitäts- und Stabilitätsproblemen der Nickel-

Komplexe werden üblicherweise Komplexe des Typs $[\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$ oder $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$ verwendet^[2]. Die Frequenzen der CO-Streckschwingungen dieser Komplextypen korrelieren linear mit denen der entsprechenden Ni-Komplexe. Mit folgender Gleichung lassen sich die TEP-Werte ausgehend von den gemessenen Frequenzen der Rhodium-Carbonyl-Komplexe berechnen^[62]:

$$\text{TEP} [\text{cm}^{-1}] = 0.8001\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av/Rh}} [\text{cm}^{-1}] + 420.0 [\text{cm}^{-1}]$$

Es ist allerdings zu beachten, dass die Daten nur dann zu vergleichen sind, wenn die Messungen im gleichen Lösungsmittel durchgeführt wurden. In der Regel wird hierzu Dichlormethan verwendet^[2].

Für eine umfassende Übersicht an TEP-Werte verschiedener NHCs soll an dieser Stelle auf die Arbeiten von Dröge und Glorius^[2], sowie von Nolan et al.^[7a] hingewiesen werden.

2.5 Carbene und Gold

Die Kenntnis von stabilen Goldkomplexen mit Diaminocarbenen als Liganden bildet die Grundlage für die Fragestellung, ob sich Carbene als Haftenheiten für Adsorbatmoleküle eignen, welche zur SAM-Bildung befähigt sind.

Wie bereits erwähnt sollen in diesem Zusammenhang Tetraalkylimidazol-2-ylidene mit Methyl-, Ethyl- und Diisopropylresten an den Stickstoffatomen (**7,8** und **9**) verwendet werden. Die Verwendung unterschiedlicher exocyclischer Substituenten an den Stickstoffatomen soll Aufschluss darüber geben, bis zu welchem sterischen Einfluss dieser Substituenten es den Carbenen möglich ist, auf Oberflächen zu binden. In der Literatur ist eine Vielzahl an Gold-Carben-Komplexen bekannt, unter anderem auch entsprechende Goldkomplexe der Form $[\text{AuCl}(\text{NHC})]$ für die Verbindungen 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (**7**) und 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**9**) (Abbildung 21)^[63].

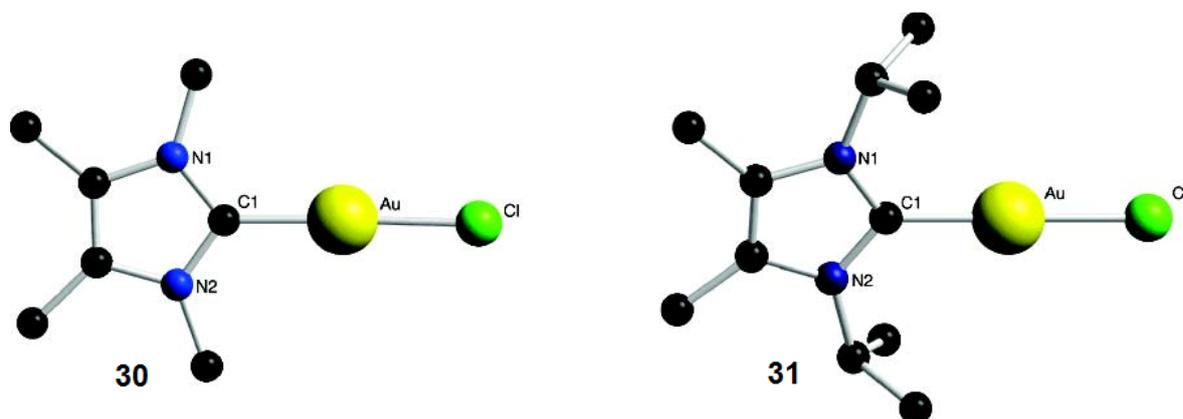


Abbildung 21: Kugel-Stab-Modelle der NHC–AuCl-Komplexe **30** (links) und **31** (rechts)^[63].

Beide Komplexe besitzen ein zweifach koordiniertes Au(I)-Atom, welches von den beiden Liganden linear umgeben ist. Der C1–Au–Cl-Winkel beträgt annähernd 180°. Die C1–Au-Bindungslänge von **30** beträgt 1.987 Å und 1.996 Å für Verbindung **31**. Diese Bindungslängen deuten auf einen Einfachbindungscharakter der Kohlenstoff–Gold-Bindung hin^[63]. Die Bindungsstärke einer solchen Kohlenstoff–Gold-Bindung, basierend auf einem Imidazol-2-yliden als Ligand, beträgt nach theoretischen Berechnungen ca. 340 kJ/mol^[64]. Die Länge der Gold–Chlor-Bindung beträgt 2.288 Å in **30**, bzw. 2.279 Å in **31**. Diese sind geringfügig länger als eine Gold–Chlor-Bindung der Verbindung [AuCl₂], welche 2.257 Å beträgt^[65]. Dies ist eine Konsequenz aus dem *trans*-Einfluss des Carbens^[66].

An dieser Stelle soll der Parameter des „verdeckten Volumens“ (englisch: buried volume, %V_{bur}) erwähnt werden, der den sterischen Anspruch verschiedener NHCs beschreibt. Dieser beschreibt den prozentualen Anteil eines imaginären Kugelvolumens mit dem Metall als Zentrum, welches vom Carben als Ligand beansprucht wird^[2] (Abbildung 22).

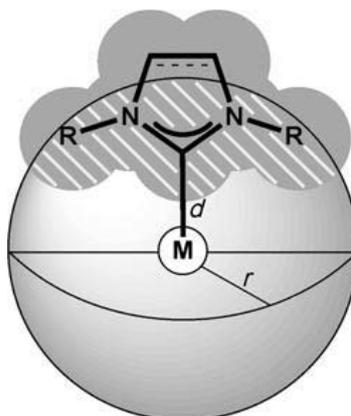


Abbildung 22: Graphische Darstellung des Konzepts des verdeckten Volumens ($\%V_{bur}$)^[2].

Clavier und Nolan haben das verdeckte Volumen zahlreicher NHCs in Münzmetallkomplexen untersucht, darunter auch die zwei zuvor beschriebenen Komplexe des Typs $[Au(NHC)Cl]$ ^[67]. Für **7** als Ligand ergibt sich ein verdecktes Volumen von ca. $26\%V_{bur}$ und für **9** ca. $38\%V_{bur}$. Diese Werte beruhen auf einem Kugelradius von 3.5 \AA und einem Gold–Kohlenstoff-Abstand von 2 \AA , welcher mit den aus den Kristallstrukturen ermittelten tatsächlichen Abständen recht gut übereinstimmt.

NHCs können mit Gold nicht nur molekulare Komplexe bilden, ähnlich den Thiolen sind sie auch in der Lage, Gold-Nanopartikel zu stabilisieren^[18]. Es gibt in der Literatur zwei unterschiedliche Ansätze zur Herstellung NHC-stabilsierter Nanopartikel. Einerseits besteht die Möglichkeit diese durch eine selektive Zersetzung entsprechender molekularer Komplexe zu synthetisieren, andererseits durch einen Ligandenaustausch an bereits funktionalisierten Nanopartikeln (Abbildung 23).

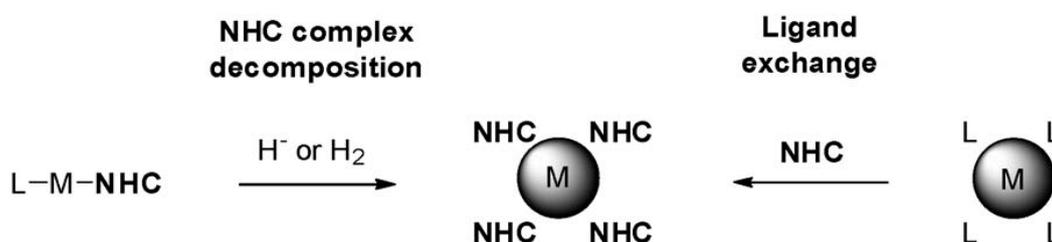


Abbildung 23: Schematische Darstellung möglicher Herangehensweisen zur Synthese von NHC-stabilisierten Nanopartikeln^[18a].

2009 gelang es Vignolle und Tilley durch Reduktion von Gold–Carben-Komplexen der Form $[\text{Au}(\text{NHC})\text{Cl}]$ Goldnanopartikel (AuNP) definierter Größe zu synthetisieren^[18b] (Abbildung 24).

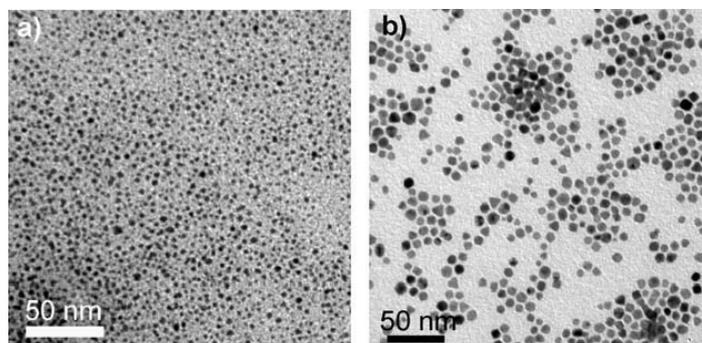


Abbildung 24: TEM Aufnahmen der AuNPs mit ca. 2 nm Durchmesser (links) und ca. 7 nm (rechts)^[18b].

Der Durchmesser und die Form der synthetisierten AuNPs ist von den Resten an den Carben-Stickstoffatomen abhängig. Mit Isopropylresten entstehen die kleineren, ca. 2 nm großen AuNP, während die ca. 7 nm großen mit Tetradecylresten generiert werden^[18b].

Ebenfalls 2009 untersuchten Chechik *et al.* die Stabilisierung von Goldnanopartikeln mittels N-heterocyclischen Carbenen durch einen Ligandenaustausch an Dialkylsulfid-stabilisierten AuNPs. Hierfür wurden Di(1,3-*tert*-butyl)imidazol-2-ylidene verwendet. Es stellte sich jedoch heraus, dass die entstandenen NPs zur Aggregation unter Abspaltung von molekularen Gold-Carben-Komplexen neigen^[18c]. Stabile durch Ligandenaustausch generierte NHC-funktionalisierte Nanopartikel wurden von Glorius *et al.* vorgestellt^[18a]. Dabei wurden Carbene verwendet, welche im Vergleich zu dem Di(1,3-*tert*-butyl)imidazol-2-yliden sterisch weniger anspruchsvolle Reste an den Stickstoffatomen tragen. Unter anderem wird das 1,3-Dimethyl-4,5-bisundecylimidazol-2-yliden verwendet, welches im Rahmen der vorliegenden Arbeit ebenfalls Verwendung findet. Glorius *et al.* gelangen im Rahmen ihrer Arbeit zu dem Schluss, dass Carbene mit sterisch anspruchsvollen Substituenten an den Stickstoffatomen lediglich zur Stabilisierung von kleinen Nanopartikeln (ca. 1-2 nm Durchmesser) in der Lage sind, während Carbene mit weniger anspruchsvollen Substituenten auch größere Nanopartikel stabilisieren können. Dies wird mit der größeren Krümmung der Oberfläche bei kleineren Nanopartikeln begründet^[18a].

Wie in der Einleitung erwähnt, wurde die Herstellung von NHC basierten selbstassemblierenden Monolagen auf Goldoberflächen bereits von Weidner *et al.* beschrieben^[25]. In dieser Arbeit wurde das Carben 1,3-Diethylbenzimidazol-2-yliden (**32**) verwendet. Dieses liegt in einem Wanzlick-Gleichgewicht mit seinem Dimer (**33**) vor (Abbildung 25).

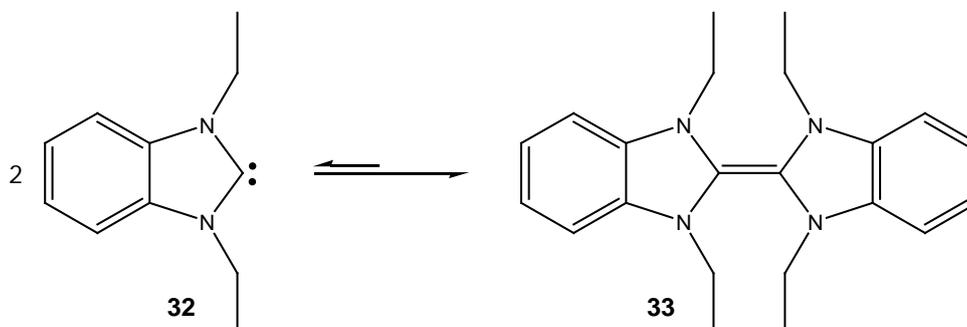


Abbildung 25: Wanzlick-Gleichgewicht zwischen 1,3-Diethylbenzimidazol-2-yliden (**32**, links) und seinem Dimer (**33**, rechts).

Bei Raumtemperatur liegt das Gleichgewicht mehrheitlich auf Seiten des Dimers (**33**). Es ist daher unklar, auf welche Weise eine Adsorption auf der Goldoberfläche stattgefunden hat. Zum einen besteht die Möglichkeit, dass die Adsorption durch das Carben selbst erfolgt ist, und eine Abnahme der Konzentration an Carben bewirkt nach dem Prinzip von Le Châtelier die Dissoziation des Dimers in Lösung. Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass die Chemisorption des Entetraamins auf Gold dazu führt, dass dieses durch Spaltung der C=C-Doppelbindung in Form des Monomers auf der Oberfläche bindet.

An dieser Stelle soll noch eine Arbeit von Johnson *et al.* erwähnt werden, welche die Verwendung von NHCs als Ankergruppen für die Modifizierung von Goldoberflächen beschreibt^[68]. Im Rahmen jener Arbeit wurden Imidazolin-basierte Carbene verwendet, die an den Stickstoffatomen Arylsubstituenten tragen, welche in *para*-Position funktionelle Gruppen tragen (Abbildung 26).

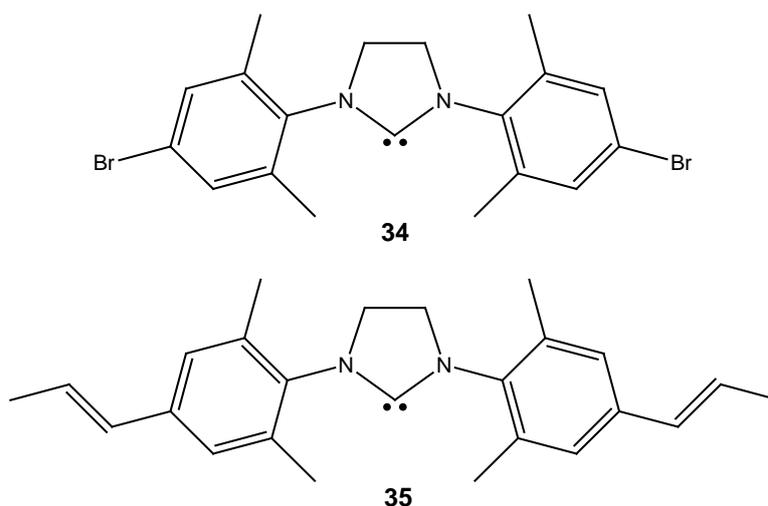


Abbildung 26: Imidazolin-basierte Carbene als Ankergruppen für Goldoberflächen mit funktionellen Gruppen, basierend auf Arylbromid (**34**, oben) und β -Methylstyrol (**35**, unten)^[68].

Johnson *et al.* beschreiben die Bildung einer NHC-Monolage und belegen dies durch die Charakterisierung der Oberflächen mittels Quarzkristall-Mikrowaage (engl. *quartz crystal microbalance*, QCM), XPS und der Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscope*, AFM). Aussagen über die Ordnung oder die Packungsdichte der Monolage werden allerdings nicht getroffen^[68].

2.6 Selbstassemblierende Monolagen

Im vorangegangenen Abschnitt wurde auf die dürftige Datenlage bezüglich NHC-basierten selbstassemblierenden Monolagen hingewiesen^[25,68]. Aufgrund dessen soll an dieser Stelle der Aufbau geeigneter Adsorbatmoleküle und die Ausbildung eines SAMs anhand von schwefelhaltigen Verbindungen umrissen werden.

Unter SAMs versteht man geordnete monomolekulare Schichten geeigneter Moleküle, die durch spontane Adsorption an eine feste Substratoberfläche binden. Diese Schichten entstehen durch vertikale (Molekül-Substrat) und laterale (Molekül-Molekül) Wechselwirkungen.

Adsorbatmoleküle, welche befähigt sind, eine selbstassemblierende Monolage zu bilden, bestehen in der Regel aus den drei Bausteinen Haftenheit, Spacereinheit und Funktionseinheit^[19a] (Abbildung 27).

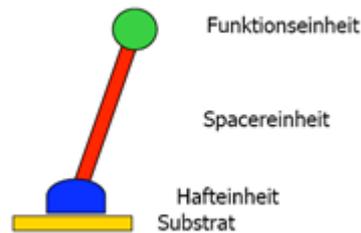


Abbildung 27: Allgemeine Darstellung eines Adsorbatmoleküls, bestehend aus den drei Bausteinen Hafteneinheit, Spacereinheit und Funktionseinheit^[69].

Über die Hafteneinheit, auch Ankergruppe genannt, bindet das Molekül durch vertikale Wechselwirkung an das Substrat.

Die wohl am intensivsten erforschte Hafteneinheit-Substrat-Kombination ist Gold als Substrat und schwefelhaltige Verbindungen als Hafteneinheiten^[19c]. Gold als Substrat hat unter anderem folgende Vorteile: Goldoberflächen können durch Bedampfen von Glas-Oberflächen o. Ä. leicht erhalten werden. Gold ist inert gegenüber Sauerstoff und bildet daher keine stabile Oxidschicht, was eine Verwendung unter atmosphärischen Bedingungen ermöglicht. Des Weiteren binden sich Thiole mit hoher Affinität an Gold, was dazu führt, dass Verunreinigungen auf der Goldoberfläche durch Thiole verdrängt werden können. Schwefel in den Ankergruppen eines Adsorbatmoleküls kann in verschiedensten Formen vorliegen, unter anderem als Thiol, Dialkylsulfid, Dialkyldisulfid oder auch als cyclisches Disulfid^[19a]. Abbildung 28 zeigt einige Beispiele für schwefelhaltige Adsorbatmoleküle, welche befähigt sind, eine selbstassemblierende Monolage zu bilden.

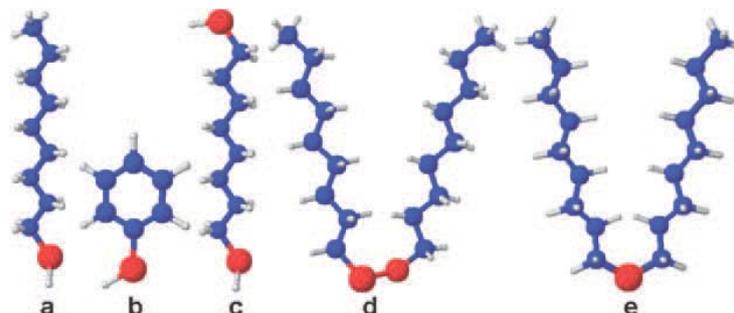


Abbildung 28: Beispiele für schwefelhaltige Adsorbatmoleküle, welche befähigt sind, eine selbstassemblierende Monolage zu bilden: (a) Alkanthiol (Nonanthiol), (b) Arenthiol (Thiophenol), (c) Alkandithiol (Octandithiol), (d) Dialkyldisulfid (Dinonyldisulfid), (e) Dialkylsulfid (Dinonylsulfid).

(Rot: Schwefel, Blau: Kohlenstoff, Weiß: Wasserstoff)^[19a]

Bei der Anbindung von Schwefel an Gold unterscheidet man zwischen einer kovalenten und einer koordinativen Bindung. Im Fall von Thiolen, Dialkyldisulfiden und cyclischen Disulfiden handelt es sich formal um eine oxidative Addition des Schwefels an die Goldoberfläche. Für die kovalenten Gold–Schwefel-Bindungen werden Bindungsenergien von ca. 200 kJ/mol angegeben^[19a,70].

SAMs können allerdings nicht nur auf Goldoberflächen gebildet werden, sondern auch auf einer Vielzahl anderer Substrate. Die folgende Tabelle (Tabelle 1) soll einen Überblick über mögliche Substrate mit den dazu geeigneten Haftenheiten geben.

Tabelle 1: Adsorbatspezies für verschiedene Substrate^[71].

Surface	Substrate	Adsorbate(s)
Metal	Au	R–SH, R–SS–R, R–S–R, R–NH ₂ , R–NC, R–Se, R–Te
	Ag	R–COOH, R–SH
	Pt	R–NC, R–SH
	Pd	R–SH
	Cu	R–SH
	Hg	R–SH
	Semiconductor	GaAs (III-V)
InP (III-V)		R–SH
CdSe (II-IV)		R–SH
ZnSe (II-IV)		R–SH
Oxide	Al ₂ O ₃	R–COOH
	TiO ₂	R–COOH, R–PO ₃ H
	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	R–NH ₂
	Tl–Ba–Ca–Cu–O	R–SH
	ITO	R–COOH, R–SH, R–Si(x) ₃
	SiO ₂	R–Si(x) ₃

Den zweiten Baustein für ein Adsorbatmolekül bildet die Spacereinheit. Sie verbindet nicht nur die Haft- mit der Funktionseinheit, sondern bildet auch das „Rückgrat“ eines SAMs und ist für den Großteil der intermolekularen, lateralen Wechselwirkungen verantwortlich. Diese Wechselwirkungen können attraktiv sein, wie z. B. Van-der-Waals-Wechselwirkungen, π - π -Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken-Bindungen, oder sie können repulsiv sein, wie z. B. die Pauli-Abstoßung. Elektrostatische Wechselwirkungen können dagegen sowohl

anziehend als auch abstoßend wirken. Die Kombination der lateralen Wechselwirkungen hängt dabei vom Design des Adsorbatmoleküls ab und beeinflusst somit den Ordnungsgrad und die Packungsdichte des SAMs^[19].

Der dritte Baustein eines Adsorbatmoleküls ist die Funktionseinheit. Eine terminal gebundene Funktionseinheit definiert die Eigenschaften der späteren Monolage. Es gibt eine Vielzahl an unterschiedlichen Funktionseinheiten und damit verbunden eine Vielzahl möglicher Anwendungen. Die Funktionseinheit kann dabei eine sehr einfache Struktur aufweisen, wie z. B. eine Methyl- oder Hydroxygruppe, und auf diese Weise die Oberflächeneigenschaften an sich verändern^[19a]. Sie kann aber auch deutlich aufwändiger konstruiert sein, um z. B. als Katalysator zu fungieren^[24], Proteine zu binden^[72] oder auch zur Datenspeicherung dienen^[73]. Im Hinblick auf heterogene Katalysatoren, die als SAM auf einer Goldoberfläche immobilisiert werden, wurde beispielsweise auch ein NHC als Teil der Funktionseinheit realisiert^[74] (Abbildung 29).

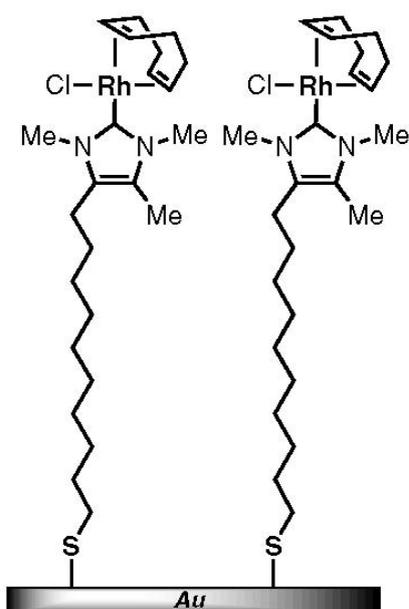


Abbildung 29: NHC als Teil der Funktionseinheit des SAMs^[74].

Hierzu wurde ein Dialkyldisulfid synthetisiert, welches an jeder Alkylkette ein terminal gebundenes NHC auf Imidazolbasis trägt. Die Bindung der Alkylkette an das NHC erfolgt über das Kohlenstoffrückgrat des Carbens. Durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) wurde die erfolgreiche Synthese des SAMs bestätigt^[74].

Prinzipiell gibt es zwei Methoden um SAMs herzustellen^[19b]. Es besteht die Möglichkeit die Adsorbatmoleküle im Ultrahochvakuum aus der Gasphase auf das Substrat abzuscheiden. Diese Methode hat den Vorteil, dass der SAM während seiner Entstehung kontrolliert und mittels entsprechender oberflächenanalytischer Methoden charakterisiert werden kann. Es gibt allerdings auch Einschränkungen bezüglich ihrer Verwendbarkeit. Die aufzudampfende Verbindung muss einen genügend hohen Dampfdruck besitzen. Im Falle von Alkanthiolen beschränkt sich dies auf Kettenlängen von bis zu zehn CH₂-Einheiten^[19b].

Die zweite Methode beinhaltet die Präparation aus Lösung. Hierzu wird das Substrat solange in eine Lösung der entsprechenden Adsorbatspezies getaucht, bis die SAM-Bildung abgeschlossen ist (Abbildung 30). Diese Methode ist aufgrund ihrer Schlichtheit die bei Weitem gebräuchlichste Variante zur Herstellung von SAMs^[19c].

Die resultierenden SAMs beider Verfahrensweisen sind dabei nahezu ununterscheidbar^[19b].

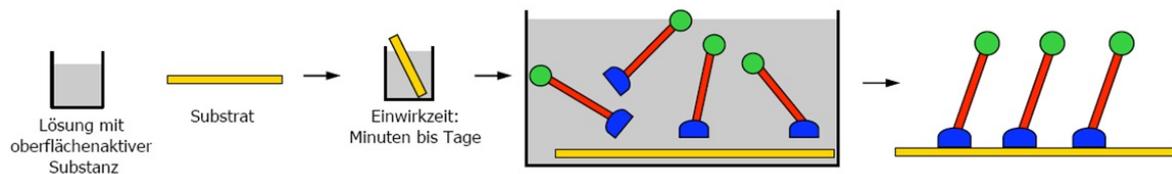


Abbildung 30: Schematische Darstellung der Herstellung eines SAMs aus Lösung^[69].

Bei dem Adsorptionsmechanismus von Alkanthiolen auf Goldoberflächen geht man von einem mehrstufigen Mechanismus aus (Abbildung 31).

Den ersten Schritt des Adsorptionsprozesse stellt die Physisorption dar (i), gefolgt von der Chemisorption der Moleküle (ii) und der anschließenden Entstehung von kristallinen, geordneten Bereichen mit Molekülen in einer dichtgepackten Ordnung (iii und iv)^[19a]. Der gesamte Adsorptionsprozess kann dabei zwischen wenigen Stunden und mehreren Tagen dauern^[75].

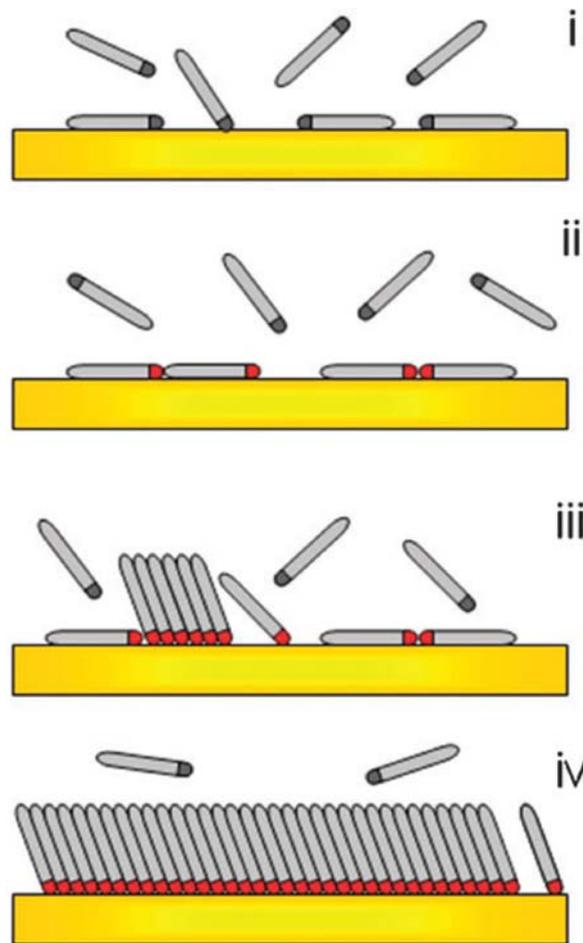


Abbildung 31: Schematische Darstellung des Adsorptionsprozesses^[19a].

Bei der Physisorption erfolgt nur eine schwache Anbindung an das Substrat, hervorgerufen durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen und dem Substrat^[19a]. Für Alkanthiole auf einer Goldoberfläche kann das System als gasförmig und ungeordnet beschrieben werden^[19a].

Bei der Chemisorption erfolgt die Anbindung der Adsorbatmoleküle über die Haftseinheit an das Substrat. Im Falle von Thiolen bindet dabei die Schwefel-Haftseinheit kovalent an das Gold. Dieser Prozess kann einige Minuten dauern^[76].

Es wird davon ausgegangen, dass die Gold–Schwefel-Bindung über eine oxidative Addition erfolgt^[77]. Während dieses Prozesses verliert das Thiol das Mercaptan-Wasserstoffatom und wird in ein Thiolat umgewandelt. Das Wasserstoffatom reagiert weiter und es entsteht molekularer Wasserstoff^[19a].

Während der Chemisorption liegen die Moleküle weiterhin flach auf der Oberfläche, so dass man von einer „*lying down phase*“ spricht^[19a].

Im nächsten Schritt kommt es bevorzugt an Defektstellen und Stufen der Substratoberfläche zur Keimbildung von Inseln liegender Moleküle, welche stetig wachsen und die Bedeckung der Oberfläche mit der Adsorbatspezies erhöhen. Man spricht dabei von der „*stripes phases*“^[78].

Ab einem gewissen Bedeckungsgrad beginnen sich die Moleküle auf Grund von Platzmangel und lateralen Wechselwirkungen stetig aufzurichten. Die aufrecht stehenden Moleküle üben jeweils noch stärkere laterale Wechselwirkungen aufeinander aus, was zusammen mit anderen Ordnungsprozessen wie Diffusion und weiterer Adsorption in einer stetigen Erhöhung der Packungsdichte und dem Erreichen der „*high coverage phase*“ resultiert. In dieser Phase bilden sich auf der Oberfläche verschiedene Strukturen wie Gitter^[79] und Super-Gitter aus^[80]. Die letzte Phase des Wachstums bildet die so genannte „*full coverage phase*“. Diese Phase beschreibt die höchste Packungsdichte der Adsorbatmoleküle. Trotz des maximalen Bedeckungsgrades finden in dieser Phase weiterhin Ordnungsprozesse statt, bis durch die Selbstorganisation das thermodynamisch stabilste Produkte vorliegt^[19h].

Kapitel 3

Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel sollen die durchgeführten Synthesen und die daraus resultierenden Ergebnisse erläutert und mit Hilfe bestehender Daten in einen wissenschaftlichen Rahmen eingeordnet werden. Dieses Kapitel gliedert sich in zwei Themenkomplexe. Der erste Teil behandelt die Carbene mit einem Ferrocendiyl-Rückgrat, sprich deren Synthese und Eigenschaften. Im zweiten Teil sollen dann im Rahmen der NHC-modifizierten Goldoberflächen die Synthese der NHCs, die Präparation der Goldoberflächen und die anschließende Oberflächenanalytik besprochen werden.

3.1 NHCs mit einem 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat

3.1.1 Vorbemerkungen

An dieser Stelle sollen die grundlegenden Überlegungen skizziert werden, die zur Wahl der zu untersuchenden Carbensysteme geführt haben und anschließend die Gliederung der Unterkapitel vorgestellt werden.

Aufgrund der von Siemeling *et. al.*^[11a,d] publizierten stabilen Carbene **4** und **5** ist es naheliegend, eine Kombination der zwei verwendeten exocyclischen Substituenten 2-Adamantyl (Ad) und Neopentyl (Np) zu untersuchen. Die Wahrscheinlichkeit ist dabei relativ hoch, dass das daraus resultierende Carben **36** (Ad/Np) (siehe Abbildung 29) ebenfalls isolierbar ist. Des Weiteren sollte untersucht werden, ob es möglich ist, ein Carben zu isolieren, das einen sterisch anspruchsvollen und einen sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten an den Stickstoffatomen trägt. Dazu wurde wiederum Neopentyl als sterisch anspruchsvoller Substituent gewählt und ein Phenylrest (Ph), welcher bereits in den Arbeiten von Bielawski *et. al.*^[11b,c] verwendet wurde. Da auch Substituenten im Rahmen dieser Arbeit

Verwendung finden sollten, die noch nicht in den Publikationen von Siemeling *et al.* und Bielawski *et al.* untersucht wurden^[11], fiel die Wahl auf einen ebenfalls sterisch anspruchsvollen 9-Anthracenylmethylrest (Acm). Dieser besitzt aufgrund der scheibenförmigen Geometrie des Anthracenyls einen sterischen Anspruch, der sich zwischen dem Adamantyl- und dem Phenylrest einordnen lässt. Der zweite Substituent ist dann wieder ein Neopentylrest, der als konstanter Substituent in allen drei Zielverbindungen dienen soll, um einen direkten Vergleich zwischen den Carbenen **36** (Ad/Np), **37** (Ph/Np) und **38** (Acm/Np) zu ermöglichen (Abbildung 32).

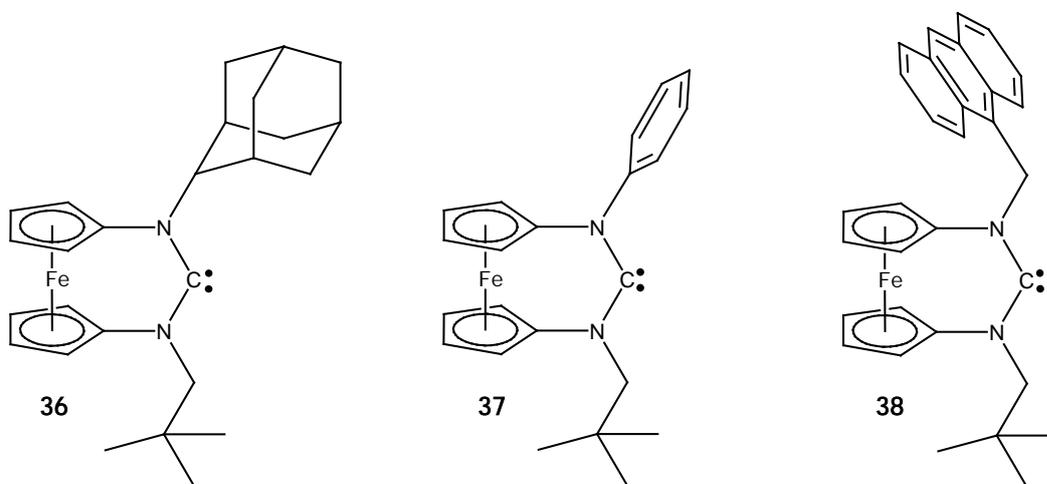


Abbildung 32: Zielverbindungen im Rahmen dieser Arbeit: *N*-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentyl-diaminocarben[3]ferrocenophan (**36**, links), *N*-Neopentyl-*N'*-phenyl-diaminocarben[3]ferrocenophan (**37**, Mitte) und *N*-(9-Anthracenylmethyl)-*N'*-neopentyl-diaminocarben[3]ferrocenophan (**38**, rechts).

In den folgenden Abschnitten sollen zunächst die Syntheserouten der drei Carbenvorstufen, nämlich der Formamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluoroborate, einzeln beschrieben werden. Hierbei bestand die Aufgabe, zu prüfen, in wie weit es mittels gängiger Synthesestrategien durch Anpassung der Stöchiometrie möglich ist, unsymmetrisch *N,N'*-disubstituierte Ferrocenderivate zu generieren.

Die darauf folgenden Abschnitte behandeln dann die Synthesen der Carbene **36** (Ad/Np), **37** (Ph/Np) und **38** (Acm/Np) selbst und deren Verwendung als Ligand in entsprechenden Rhodiumkomplexen, sowie die Reaktivität von **36** (Ad/Np) gegenüber Kohlenstoffmonoxid.

3.1.2 Synthese der Carbenvorstufen

3.1.2.1 Synthese von *N*-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluorborat

Die folgende Abbildung zeigt die ursprünglich geplante vierstufige Synthese ausgehend von dem literaturbekannten 1,1'-Diaminoferrrocen (**39**)^[81] (Abbildung 33).

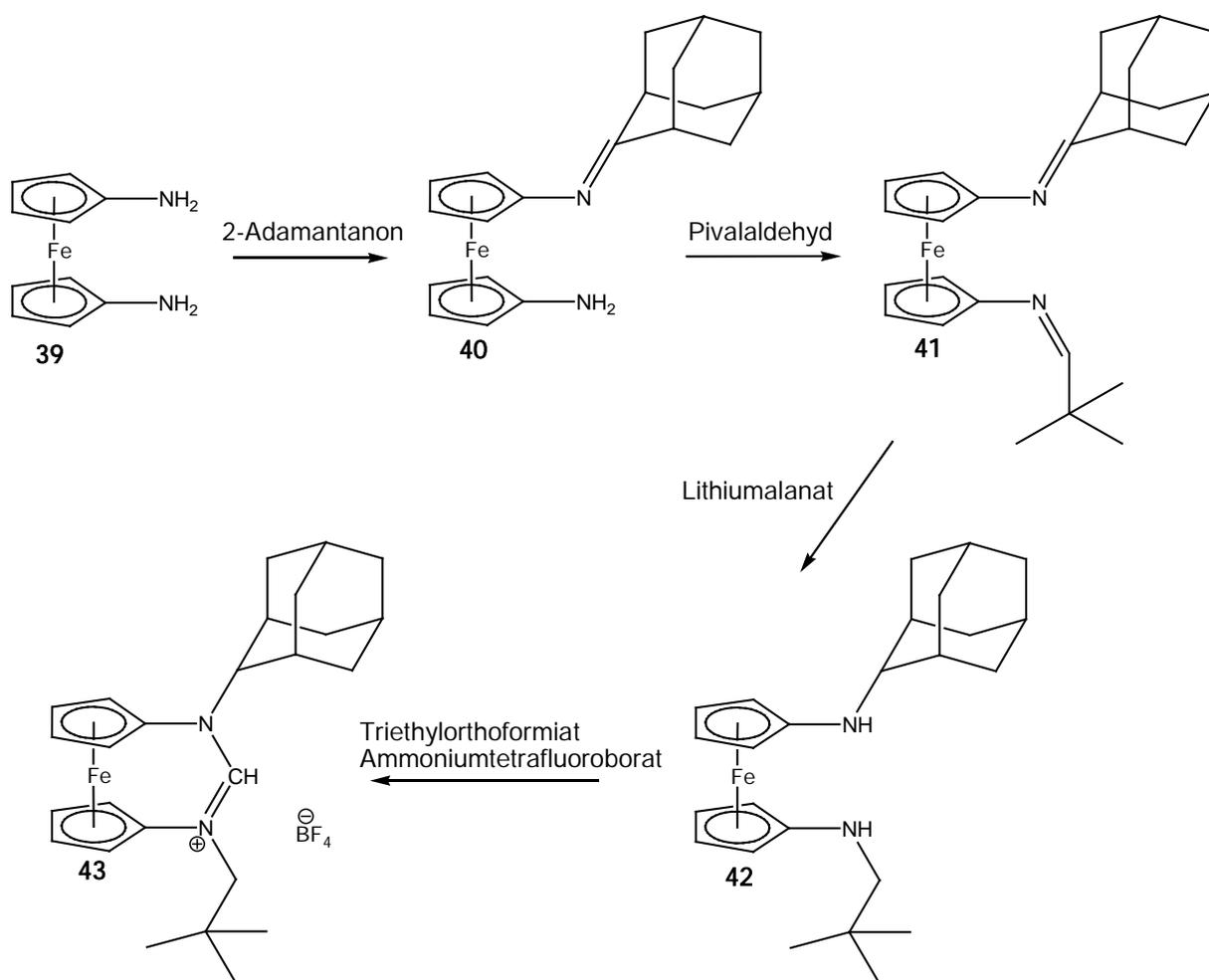


Abbildung 33: Geplante Syntheseroute zur Darstellung von *N*-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluorborat (**43**).

Im ersten Reaktionsschritt wurde 1,1'-Diaminoferrrocen (**39**) mit einem Äquivalent 2-Adamantanon in siedendem Toluol umgesetzt. Durch diese Kondensationsreak-

tion wird das 1-Amino-1'-(2-adamantylimino)ferrocen (**40**) erhalten. Die Schwierigkeit bei diesem Reaktionsschritt liegt in den zwei identischen funktionellen Gruppen des 1,1'-Diaminoferrocens (**39**). Aufgrund dessen wird ein Produktgemisch aus 1-Amino-1'-(2-adamantylimino)ferrocen (**40**), 1,1'-Di(2-adamantylimino)ferrocen und unverbrauchtem Edukt in Form des 1,1'-Diaminoferrocens (**39**) erhalten. Die beiden Verbindungen 1-Amino-1'-(2-adamantylimino)ferrocen (**40**) und 1,1'-Di(2-adamantylimino)ferrocen konnten auch durch mehrfache Reinigungsschritte nicht komplett voneinander getrennt werden.

Da es prinzipiell irrelevant ist, welcher Substituent zuerst eingeführt wird, sollte an dieser Stelle die Umsetzung von 1,1'-Diaminoferrocen (**39**) mit Pivalaldehyd durchgeführt werden. Die unerwünschte Bildung von 1,1'-Dineopentyliminoferrocen konnte dabei nur in Spuren beobachtet werden. Allerdings entsteht bei dieser Reaktion ein Isomerengemisch aus zwei Konstitutionsisomeren. Neben dem erwarteten Imin **44** entsteht auch ein Ferrocenophan (**45**) (Abbildung 34).

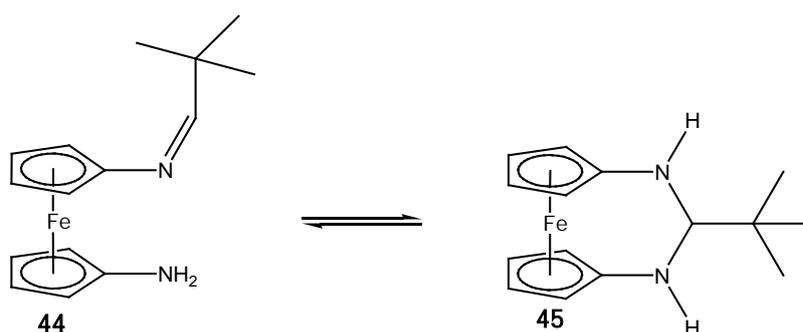


Abbildung 34: In Lösung vorliegendes Gleichgewicht zwischen der Iminstruktur (**44**, links) und der Ferrocenophanstruktur (**45**, rechts).

NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass sich die beiden Verbindungen **44** und **45** in Lösung in einem Gleichgewicht befinden. In Chloroform- d_1 liegen die Verbindungen **44** und **45** in einem Verhältnis von ca. 1 zu 1 vor, während das Verhältnis in Benzol- d_6 ca. 1 zu 2 beträgt.

Abbildung 35 zeigt die ^1H -NMR-Spektren des Isomerengemisches von **44** und **45** in Chloroform und Benzol.

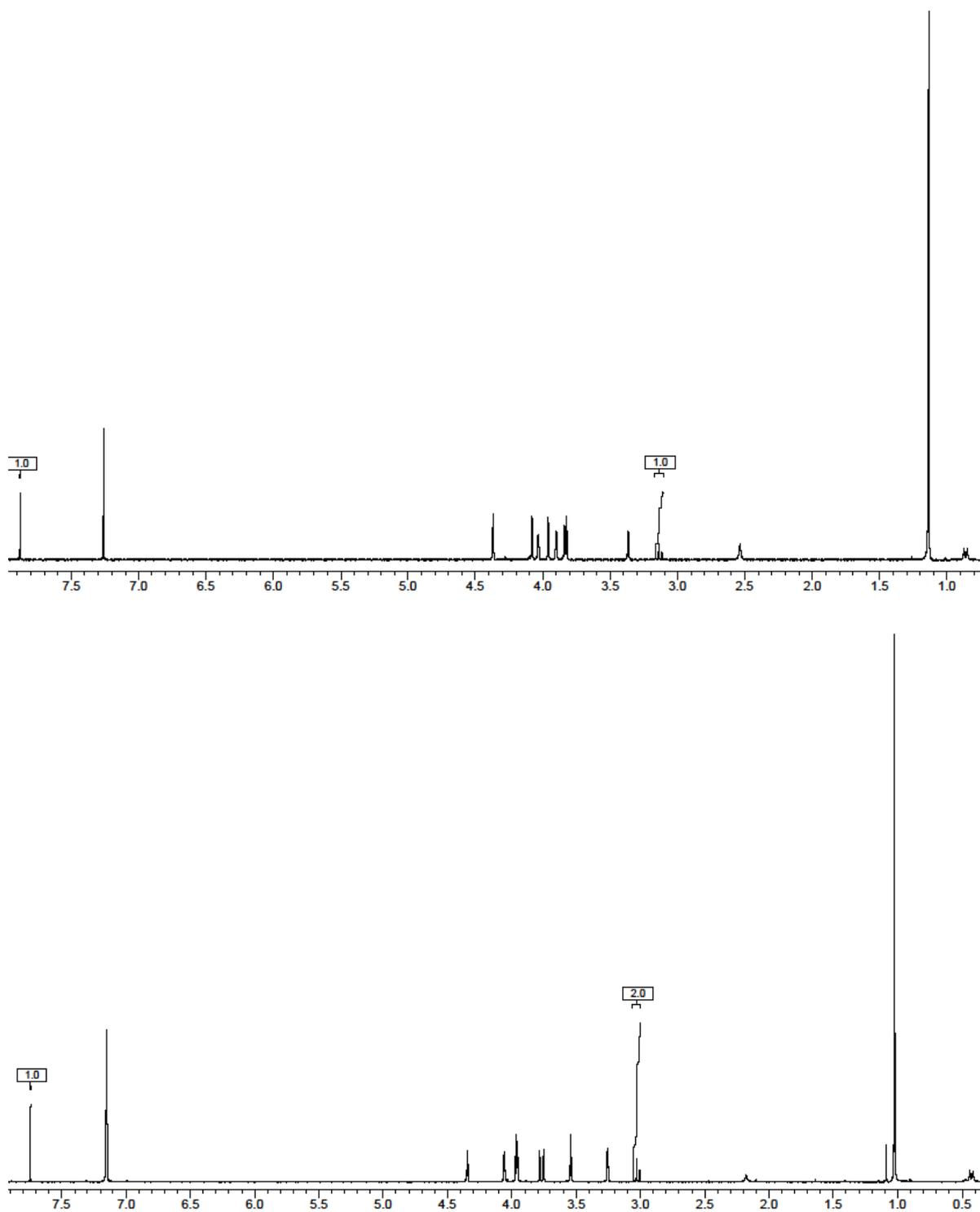


Abbildung 35: ^1H -NMR-Spektren des Isomerengemisches von **44** und **45** in Chloroform- d_1 (oben) und Benzol- d_6 (unten).

Charakteristisch für Verbindung **44** ist das Signal des Iminprotons bei einer Verschiebung von $\delta = 7.9$ ppm in CDCl_3 und $\delta = 7.7$ ppm in C_6D_6 . Das Singulett der zwei Aminprotonen von **44** findet sich bei einer Verschiebung von ca. $\delta = 2.5$ ppm in CDCl_3 und $\delta = 2.2$ ppm in C_6D_6 . Die Signale der Protonen der

Ferroceneinheit befinden sich im Bereich von $\delta = 3.8-4.4$ ppm und das Singulett der neun Methylprotonen des Neopentylrestes bei einer Verschiebung von ca. 1 ppm. Für **45** liegen die Signale der Protonen der Ferroceneinheit und der Methylprotonen des Neopentylrestes bei vergleichbaren Verschiebungen. Charakteristisch für die verbrückende Struktur des Neopentylrestes in **45** ist das Triplett bei einer Verschiebung von ca. 3 ppm und das dazugehörige Dublett der zwei Aminprotonen bei einer Verschiebung unterhalb 1 ppm.

Die anschließende Umsetzung des Isomerengemisches mit Lithiumalanat bewirkt aufgrund des vorliegenden Gleichgewichtes die vollständige Reduktion zum 1-Amino-1'-neopentylaminoferrocen (**46**).

Der nächste Reaktionschritt besteht dann in der Einführung des zweiten Substituenten in Form eines 2-Adamantylrestes an der NH_2 -Gruppe. An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass neben der erwünschten Kondensationsreaktion mit dem primären Amin auch eine Addition des Adamantanons an das sekundäre Amin denkbar wäre. Dies wurde allerdings nicht beobachtet, was wahrscheinlich auf die sterischen Ansprüche der Neopentyl- und Adamantylreste zurückzuführen ist.

Anschließend erfolgte die Reduktion des 1-(2-Adamantylimino)-1'-neopentylaminoferrocens (**47**) mittels Lithiumalanat zu **42** und der Ringschluss mittels Triethylorthoformiat zum *N*-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluoroborat (**43**). Abbildung 36 veranschaulicht die durchgeführte Syntheseroute.

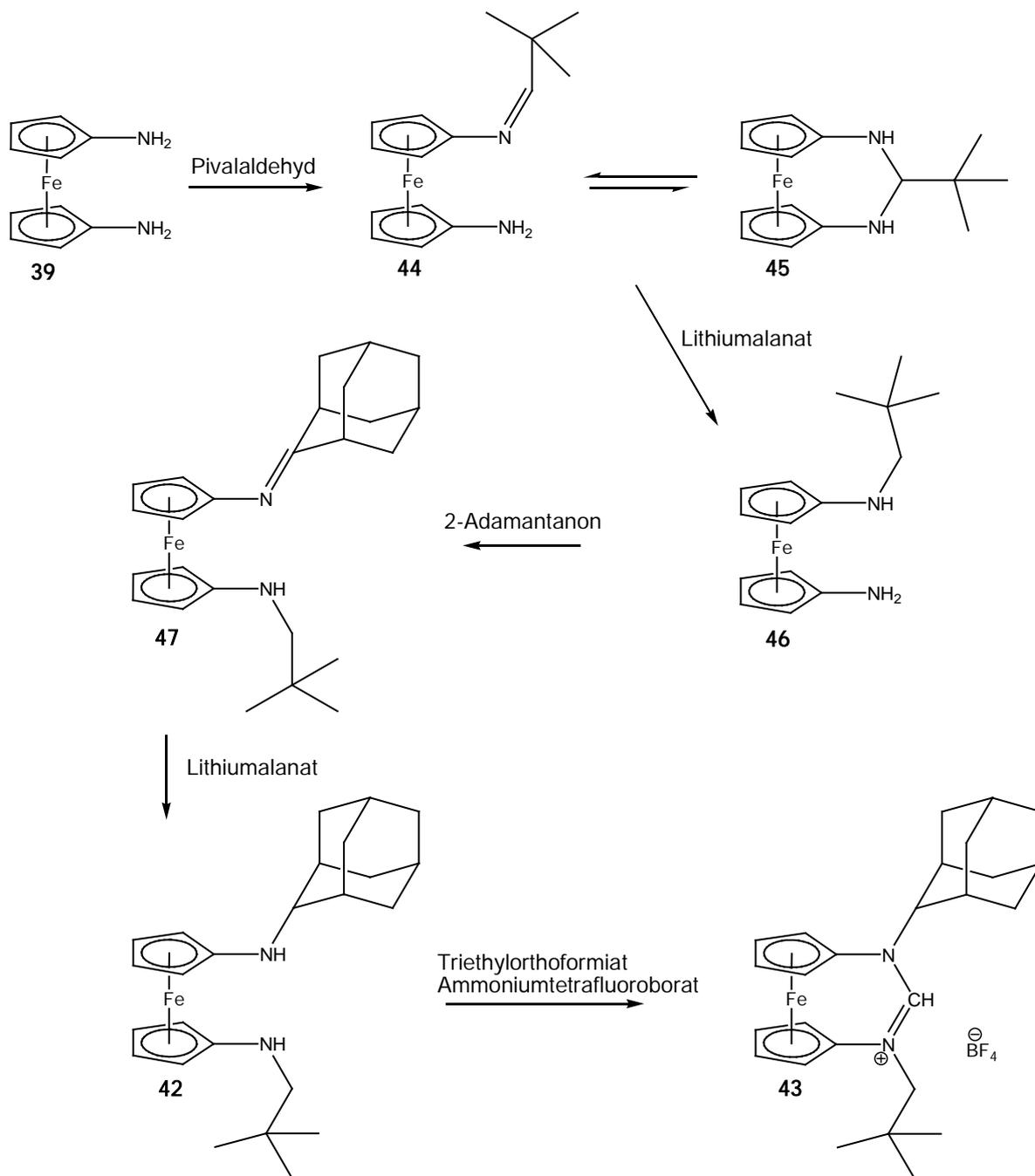


Abbildung 36: Syntheseroute zur Darstellung von *N*-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluoroborat (**33**).

Von Verbindung **43** konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle aus einem Lösemittelgemisch von DCM und Ethylacetat (10:1) erhalten werden (Abbildung 37).

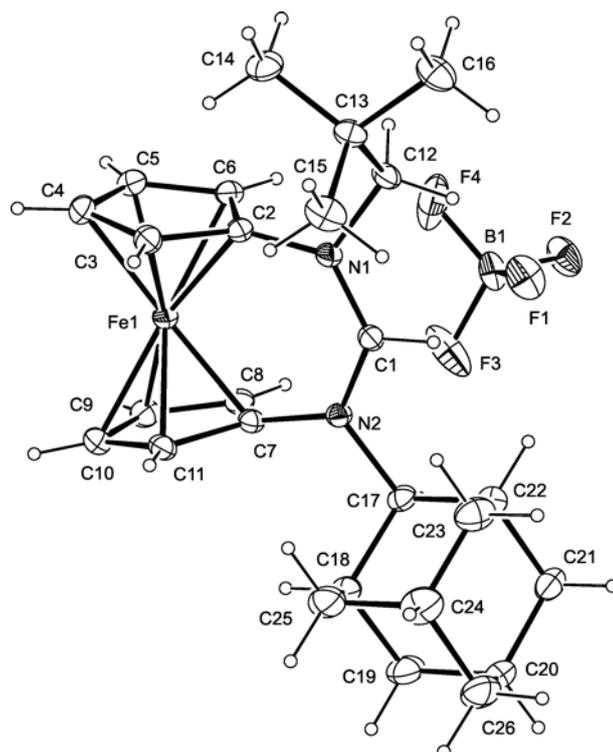


Abbildung 37: Ellipsoidendarstellung der Molekülstruktur von *N*-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluoroborat (**43**) im Kristall.

Die Ellipsoide sind mit 30%iger Wahrscheinlichkeit gezeichnet.

Der N–C–N-Winkel beträgt $129.9(2)^\circ$ und die C1–N-Bindungslängen liegen bei ca. 1.33 \AA . Die N1–C1-Bindung hat eine Länge von $1.337(3) \text{ \AA}$ und N2–C1-Bindung von $1.326(3) \text{ \AA}$. Anhand dieser beiden Bindungslängen lässt sich die Delokalisation der π -Elektronen der Stickstoffatome gut veranschaulichen. Sie sind deutlich kürzer, als es für eine Kohlenstoff–Stickstoff-Einfachbindung der Fall wäre, die ca. 1.5 \AA lang ist. Beide Stickstoffatome liegen mit einer Winkelsumme von 360° in einer trigonal-planaren Umgebung vor. Die beiden Cyclopentadienylringe sind um ca. 16.3° gegeneinander verkippt und der C1–Fe Abstand beträgt $3.310(2) \text{ \AA}$. Alle genannten Bindungsparameter dieser Molekülstruktur liegen in sehr guter Übereinstimmung mit denen der literaturbekannten Analoga in Form des *N,N'*-Di-2-adamantylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluoroborat, *N,N'*-Dineopentylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluoroborat, *N,N'*-Diphenylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluoroborat und *N,N'*-Dimethylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluoroborat^[11].

3.1.2.2 Synthese von *N*-Neopentyl-*N'*-phenylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluorborat

Abbildung 38 zeigt den Syntheseweg zur Herstellung von *N*-Neopentyl-*N'*-phenylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluorborat (**51**).

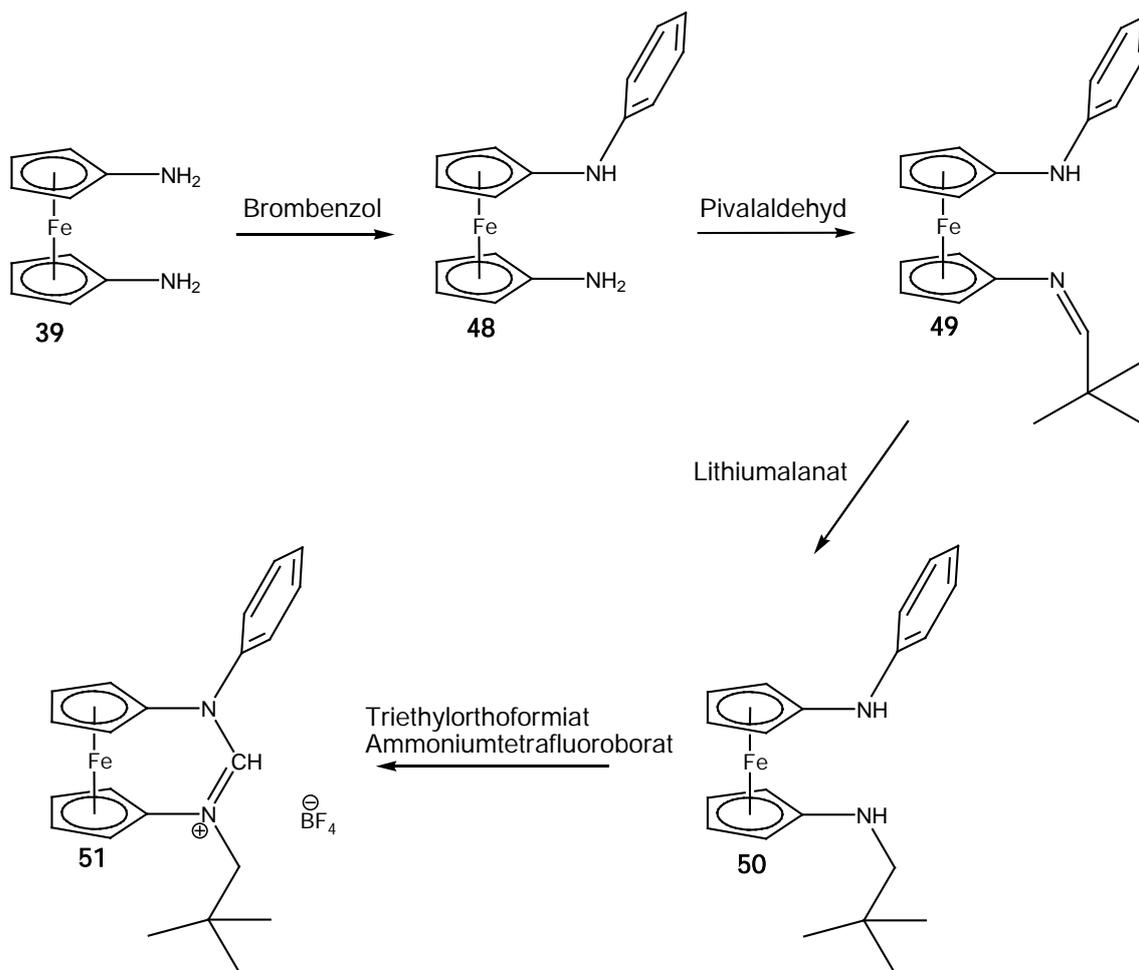


Abbildung 38: Syntheseroute zur Darstellung von *N*-Neopentyl-*N'*-phenylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluorborat (**40**).

Die Einführung des Phenylrestes geschieht mittels einer Hartwig-Buchwald-Kupplung nach einer modifizierten Vorschrift von Siemeling *et. al.*^[82] und man erhält das 1-Amino-1'-anilinoferrocen (**48**) in ca. 25%iger Ausbeute. Zur Reinigung des Produktes **48** wurde aus Toluol umkristallisiert. Dabei konnten auch Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse gewonnen werden. Abbildung 39 zeigt die Kristallstruktur des 1-Amino-1'-anilinoferrocens (**48**).

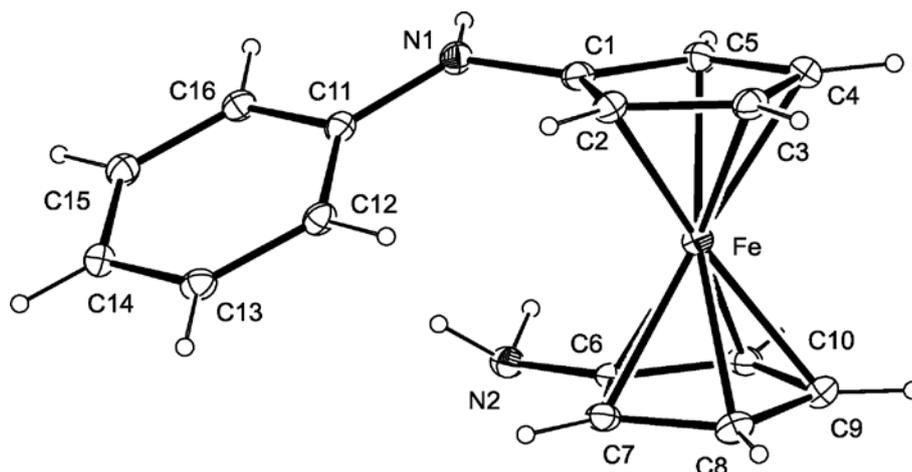


Abbildung 39: Ellipsoidendarstellung der Molekülstruktur von 1-Amino-1'-anilinoferrocen (**48**) im Kristall. Die Ellipsoide sind mit 30 %iger Wahrscheinlichkeit gezeichnet.

Die Kristallstruktur weist keine strukturellen Besonderheiten auf und wird daher im Rahmen dieser Arbeit auch nicht im Einzelnen diskutiert.

Der zweite Reaktionschritt besteht aus einer Kondensationsreaktion von **48** mit Pivalaldehyd. Bei dieser Reaktion ist eine Addition des Pivalaldehyds an die sekundäre Aminogruppe, wie zuvor bei der Synthese des 1-(2-Adamantylimino)-1'-neopentylaminoferrocens (**47**) erwähnt, ebenfalls möglich. Dies wurde tatsächlich bei der Umsetzung von **48** mit 2-Adamantanon in siedendem Toluol beobachtet. Die Reaktion von **48** mit Pivalaldehyd wurde bei Raumtemperatur durchgeführt und eine solche Addition fand nicht statt. Es wurde eine Reaktionszeit von sieben Tagen für eine vollständige Umsetzung zum 1-Anilino-1'-neopentyliminoferrocen (**49**) benötigt.

Anschließend wurde wieder das Imin **49** zum Amin **50** mit Lithiumalanat reduziert und es erfolgte der Ringschluss durch Verwendung von Triethylorthoformiat. Die Ausbeute an **51** beträgt jedoch nur ca. 10-15 %. Eine mögliche Erklärung für diese niedrige Ausbeute wäre, dass die Reaktion in der vorgegebenen Reaktionsdauer von drei Stunden nicht vollständig abgelaufen ist. Eine Verlängerung der Reaktionszeit bewirkte allerdings keine Erhöhung der Ausbeute. Es ist jedoch bekannt, dass NHCs auch durch thermische α -Eliminierung von Methanol synthetisiert werden können^[83]. Bei der hierbei vorliegenden Reaktion entsteht als Intermediat ein Ethoxy-Ferrocenophan. Es ist daher durchaus denkbar, dass das Ethanol nicht wie gewünscht säurekatalysiert eliminiert wird und somit nicht Verbindung **51** gebildet wird, sondern eine thermische α -Eliminierung stattfindet.

Dabei entstünde dann das Carben **37** (Ph/Np), welches befähigt wäre, Folgereaktionen einzugehen. Als Reaktionspartner stünden dann z. B. Ammoniak oder Triethylorthoformiat zur Verfügung. Es könnten auch Spuren an Wasser vorhanden sein oder das Carben (**37**) ist thermisch instabil und reagiert unter Zersetzung. Ein Indiz für das Vorliegen eines intermediären Carbens liefert die massenspektrometrische Untersuchung der Reaktionslösung. Einen Beleg für die Verbindung **52** (Abbildung 40) liefert das signifikante Signal des Massenspektrums bei $m/z = 762.47$ g/mol (100 %, MS/APCI (+)) (Summenformel **52**: $C_{44}H_{51}N_5Fe_2$, $[M+H]^+ = 762.61$ g/mol).

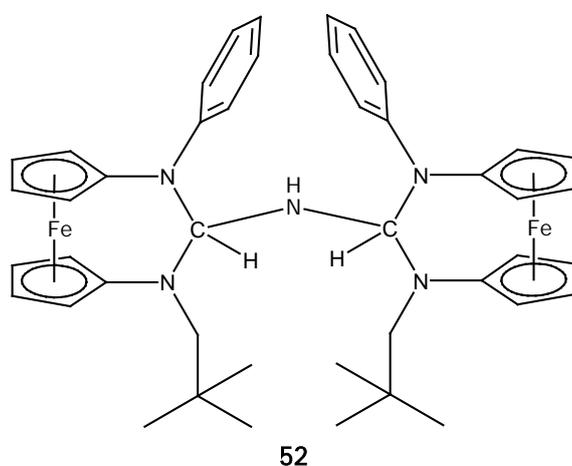


Abbildung 40: Vermutete Struktur der Verbindung **52**.

52 könnte durch die Reaktion von zwei Carbenen (**37**) mit einem Äquivalent Ammoniak durch Insertion in die N–H-Bindung entstanden sein. Diese Verbindung (**52**) konnte nicht isoliert und daher auch nicht weiter charakterisiert werden. Es ist allerdings noch unklar, aus welchem Grund die Ausbeute von **51** deutlich niedriger ausfällt, als die Ausbeuten an **43** und **56**, sowie die der literaturbeschriebenen Formamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluoroborate von Siemeling *et al.* und Bielawski *et al.*^[11], denn eine thermische α -Eliminierung von Ethanol ist in all diesen Fällen möglich.

3.1.2.3 Synthese von *N*-(9-Anthracenylmethyl)-*N'*-neopentylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluorborat

Auch an dieser Stelle soll zuerst die allgemeine Syntheseroute ausgehend von 1,1'-Diaminoferrrocen (**39**) zur Herstellung des *N*-(9-Anthracenylmethyl)-*N'*-neopentylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluorborats (**56**) gezeigt werden (Abbildung 41).

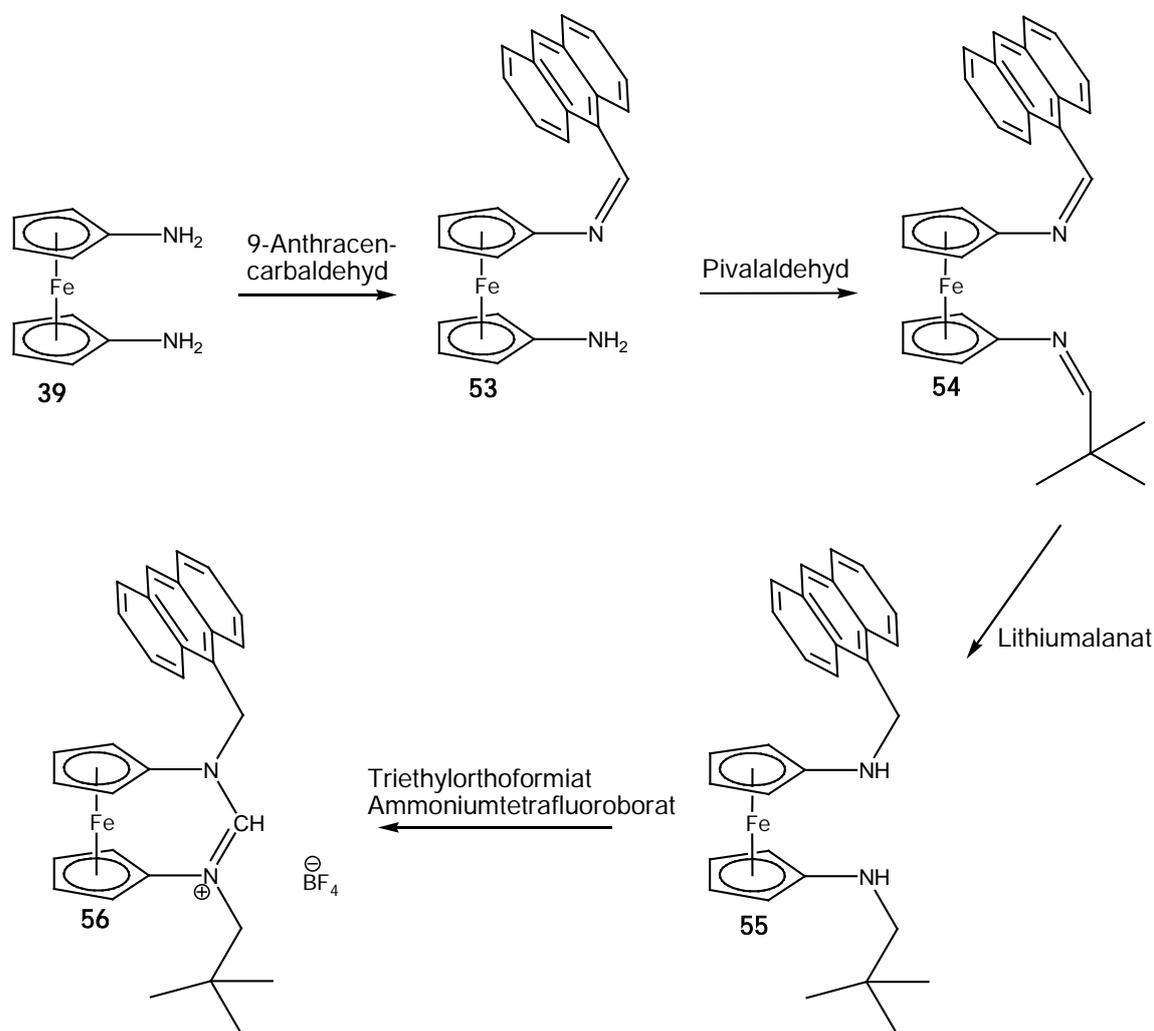


Abbildung 41: Syntheseroute zur Darstellung von *N*-(9-Anthracenylmethyl)-*N'*-neopentylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluorborat (**56**).

Die Einführung des ersten Substituenten, einem Anthracenylmethylrest, erfolgt in diesem Falle mittels 9-Anthracencarbaldehyd in siedendem Toluol. Wie schon für die Synthese des 1-Amino-1'-(2-adamantylimino)ferrocens (**40**) beschrieben, erhält man auch bei dieser Reaktion ein Produktgemisch aus einem Mono- und

einem Diimin, welche durch Reinigungsschritte in Form von Kristallisation nicht vollständig voneinander getrennt werden konnten. Die Ausbeute an **53** konnte allerdings signifikant gesteigert werden, indem die Reaktionstemperatur auf 85 °C gesenkt und die Reaktionsdauer auf sieben Stunden verlängert wurde. Es konnte ein Produktgemisch isoliert werden, welches zu ca. 95 % das Monoimin **53** beinhaltet. Dieses Stoffgemisch wurde für die weiteren Reaktionsschritte verwendet und es konnten auch Kristalle erhalten werden, welche für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Abbildung 42 zeigt die Kristallstruktur von 1-Amino-1'-(9-Anthracenylmethylimino)ferrocen (**53**). Einzelne Bindungslängen und -winkel sollen allerdings nicht diskutiert werden, da diese Kristallstruktur einen Fehlerwert von $R_1 = 0.1874$ besitzt und die einzelnen Werte damit eine geringe Aussagekraft haben. Mit dieser Struktur kann daher lediglich die Verknüpfung der einzelnen Atome untereinander bestätigt werden.

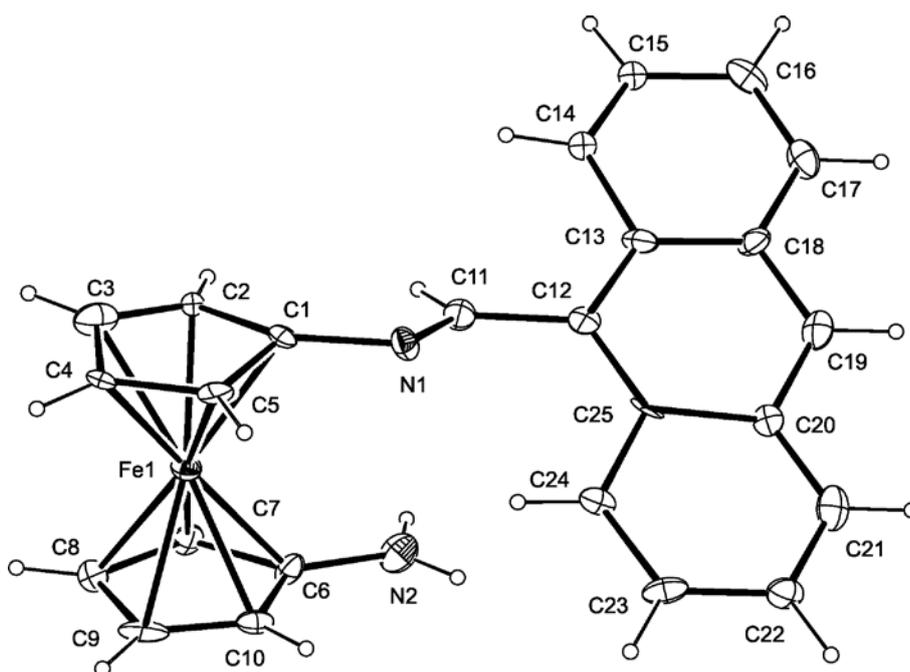


Abbildung 42: Ellipsoidendarstellung der Molekülstruktur von 1-Amino-1'-(9-Anthracenylmethylimino)ferrocen (**53**) im Kristall. Die Ellipsoide sind mit 30%iger Wahrscheinlichkeit gezeichnet.

Der nächste Reaktionsschritt besteht in einer weiteren Kondensationsreaktion, in der der zweite Substituent in Form eines Neopentylrestes an die Aminofunktion des Ferrocens gebunden wird. Das Produkt **54** wird anschließend mittels Lithiumalanat zum 1-(9-Anthracenylmethylamino)-1'-neopentylaminoferrocen (**55**) reduziert. Der Ringschluss zu **56** erfolgte, wie bereits für die Verbindungen **43** und

51 beschrieben, durch Reaktion von **55** mit Triethylorthoformiat und Ammoniumtetrafluorborat in siedendem Toluol. Allerdings konnte unter diesen Reaktionsbedingungen keine Umsetzung beobachtet werden. Um die Reaktions-temperatur zu erhöhen, wurde Triethylorthoformiat als Lösemittel verwendet, und nicht wie zuvor nur in stöchiometrischen Mengen. Das Produkt **56** konnte in einer zweistündigen Synthese in siedendem Triethylorthoformiat erhalten werden.

3.1.3 Zwischenfazit

An dieser Stelle sollen die drei im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Carbovorstufen **43**, **51** und **56** der Übersicht halber gezeigt (Abbildung 43) und die durchgeführte Synthesestrategie nochmals knapp umrissen werden.

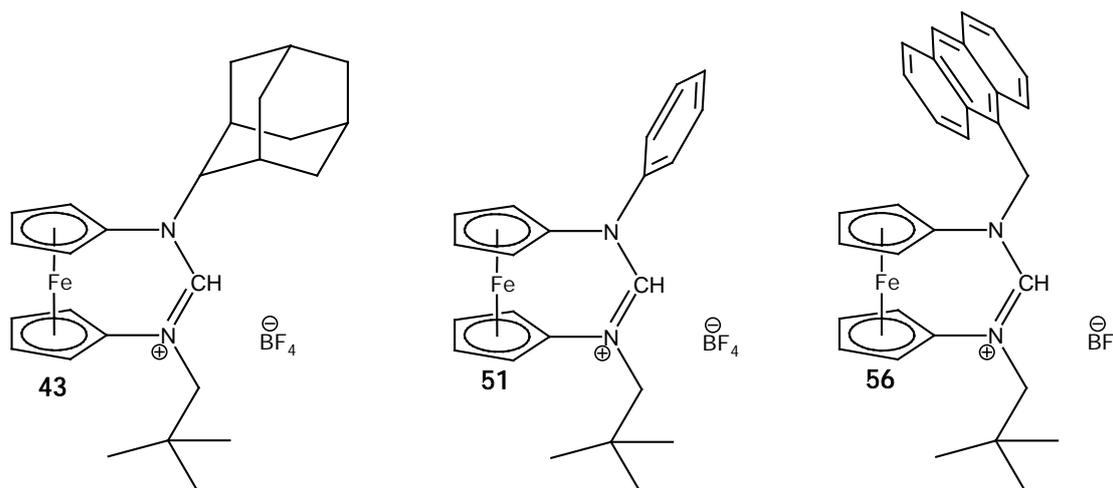


Abbildung 43: Carbovorstufen in Form von

N-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluorborat (**43**, links),
N-Neopentyl-*N'*-phenylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluorborat (**51**, Mitte) und
N-(9-Anthracenylmethyl)-*N'*-neopentylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluorborat (**56**, rechts).

Die durchgeführten Syntheserouten orientierten sich an denen von Bielawski *et al.* und Siemeling *et al.*^[11] für die symmetrisch substituierten Analoga. Ausgehend von 1,1'-Diaminoferrrocen (**39**) ist es im Rahmen dieser Arbeit gelungen, die unterschiedlichen exocyclischen Substituenten lediglich durch Anpassung der Stöchiometrien in zwei einzelnen Syntheseschritten einzuführen. Mit diesen unsymmetrisch substituierten Diaminoferrrocenen (**42**, **50** und **55**) gelang

anschließend der Ringschluss mittels Triethylorthoformiat zu den Formamidiniumsalzen **43**, **51** und **56** in hoher Reinheit und in akzeptablen Ausbeuten.

3.1.4 Carbensynthese

Die Synthese der Carbene **36-38** erfolgte analog der von Siemeling *et al.* und Bielawski *et al.* beschriebenen Methode^[11]. Hierzu wurden die Formamidinium-[3]ferrocenophan-tetrafluoroborate (**43**, **51** und **56**) mit einem Äquivalent Lithiumdiisopropylamid (LDA) in THF für ca. 15 min bei Raumtemperatur umgesetzt. *N*-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentyldiaminocarben[3]ferrocenophan (**36**) konnte auf diese Weise isoliert werden. Die THF-Lösung wurde im Vakuum zur Trockene eingengt und das Carben **36** konnte mit Hexan extrahiert werden. Anschließend konnte **36** NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert werden. Abbildung 44 zeigt das ¹³C-NMR-Spektrum von **36** in Benzol-*d*₆.

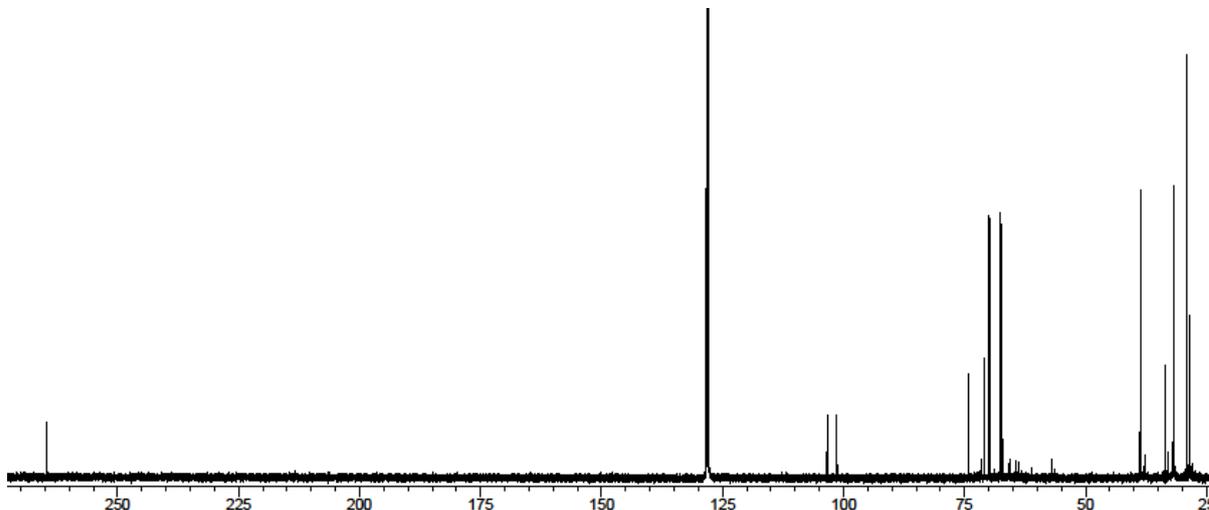


Abbildung 44: ¹³C-NMR-Spektrum von *N*-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentyldiaminocarben[3]ferrocenophan (**36**).

Bei einer Verschiebung von ca. $\delta = 101$ ppm und 103 ppm sieht man die Signale der zwei Kohlenstoffatome der Ferroceneinheit, die an die Stickstoffatome gebunden sind. Die acht weiteren Kohlenstoffatome der Ferroceneinheit ergeben vier Signale im Bereich von ca. $\delta = 70$ ppm. Bei dieser Verschiebung finden sich auch die zwei Signale der Kohlenstoffatome des Adamantyl- und des

Neopentylrestes, die α -ständig zu dem Stickstoffatomen positioniert sind. Die übrigen Kohlenstoffatome der beiden exocyclischen Substituenten bilden Signale im Bereich von ca. $\delta = 30\text{-}40$ ppm. Das charakteristische ^{13}C -NMR-Signal des divalenten Kohlenstoffatoms wird bei einer Verschiebung von 264.5 ppm beobachtet. Diese Verschiebung passt in den Wertebereich der literaturbekannten Daten von Siemeling *et al.* und Bielawski *et al.*^[11]. Die chemische Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms beträgt bei Carben **4** $\delta = 260.7$ ppm^[11a], bei **5** $\delta = 268.1$ ppm^[11d] und bei **2** $\delta = 259.6$ ppm^[11b,c].

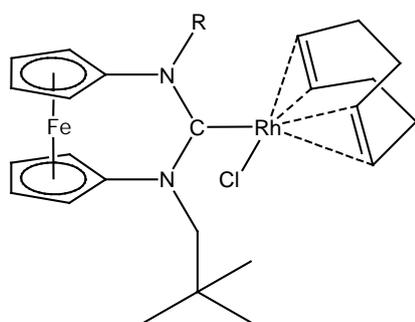
Kristalle, die zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet sind, konnten trotz mehrfacher Versuche weder aus THF, Diethylether oder Hexan, noch aus Benzol- d_6 erhalten werden.

Die Versuche zur Isolierung der Carbene **37** (Ph/Np) und **38** (Acm/Np) waren nicht erfolgreich. Es wurde daraufhin versucht, ähnlich wie es Bielawski *et al.*^[11b,c,e] für die Verbindungen **2** und **6** beschrieben haben, die Carbene zumindest in Lösung NMR-spektroskopisch zu detektieren. Hierzu wurden die Verbindungen **51** bzw. **56** in einem NMR-Röhrchen in ca. 1 ml C_6D_6 vorgelegt, LDA hinzugegeben und die Reaktionslösung unverzüglich per NMR-Spektroskopie vermessen. Es war allerdings nicht möglich, einzelne Signale des ^1H -NMR-Spektrums den Carbenen **37**, bzw. **38** zuzuordnen, da die Spektren viele, teils sich überlagernde Signale aufweisen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum waren außerdem keine Signale in dem für diese Carbene charakteristischen Signalbereich um $\delta = 260$ ppm sichtbar. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen deuten auf eine unspezifische Zersetzung der Verbindungen **37** und **38** bereits nach kurzer Zeit hin.

Um die Existenz der Carbene **37** und **38** dennoch nachweisen zu können, wurden *in situ* Abfangreaktionen durchgeführt, welche im folgenden Kapitel besprochen werden.

3.1.5 Carben-Rhodium-COD-Komplexe

Für die *in situ* Abfangreaktionen der Carbene **37** (Ph/Np) und **38** (Acm/Np) wurden die Formamidiniumsalze **51** und **56** in Anwesenheit von $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})\}_2]$ mit LDA deprotoniert. Hierzu wurde neben den Formamidiniumsalzen **51** bzw. **56** jeweils ein halbes Äquivalent Di- μ -chlorobis[(1,2,5,6- η)-1,5-cyclooctadien]dirhodium(I) in THF vorgelegt und anschließend ein Äquivalent LDA portionsweise hinzugegeben. Auf diese Weise konnten die $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{NHC})]$ -Komplexe **58** (Ph/Np) und **59** (Acm/Np) synthetisiert werden (Abbildung 45). Außerdem konnte durch Umsetzung von *N*-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentyl-diaminocarben[3]ferrocenophan (**36**) mit $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})\}_2]$ ebenfalls der entsprechende Rhodium-Carben-Komplex **57** (Ad/Np) des Typs $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{NHC})]$ erhalten werden.



57 R = 2-Adamantyl

58 R = Phenyl

59 R = 9-Anthracenylmethyl

Abbildung 45: Rhodium-Komplexe des Typs $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{NHC})]$ **57-59**.

Alle drei Komplexe wurden vollständig charakterisiert und es konnten Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die erhaltenen Kristallstrukturen werden in den Abbildungen 46, 47 und 48 auf den folgenden Seiten gezeigt.

Im Falle der Verbindungen **57** (Ad/Np) und **59** (Acm/Np) befinden sich je zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit, wobei im Rahmen dieser Arbeit lediglich die nicht fehlgeordneten Moleküle gezeigt und diskutiert werden.

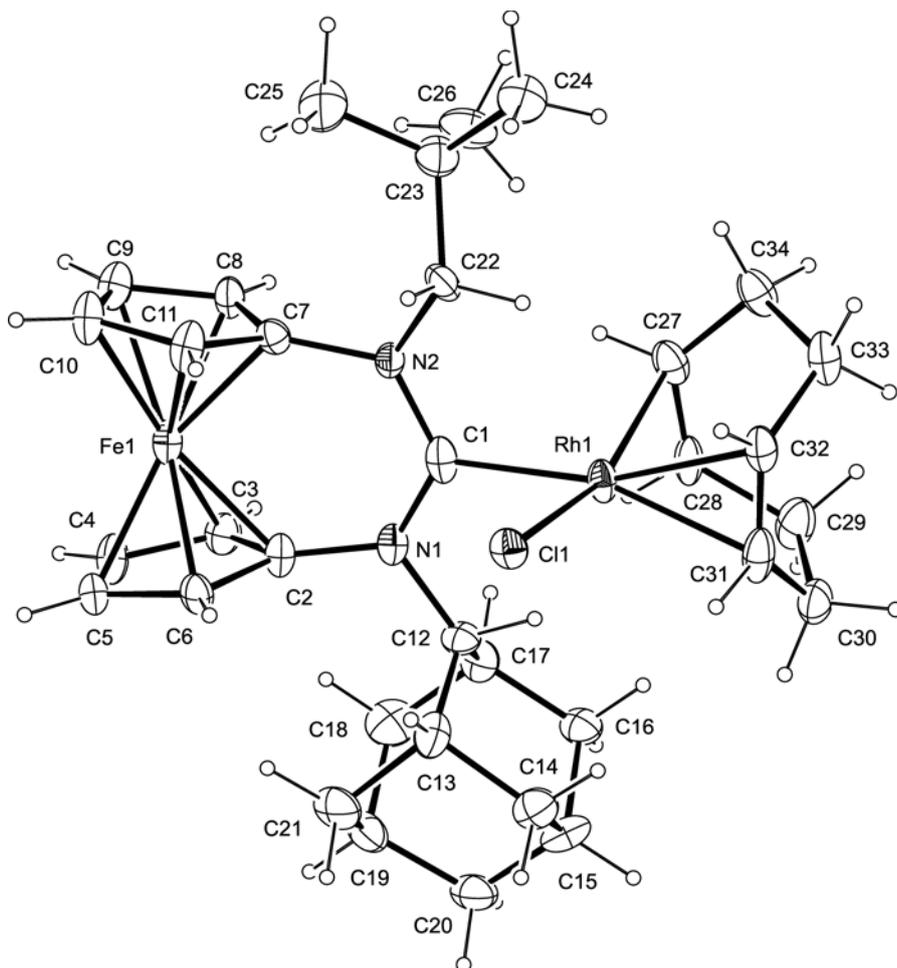


Abbildung 46: Ellipsoidendarstellung der Molekülstruktur des Rhodium-Komplexes **57** im Kristall. Die Ellipsoide sind mit 30%iger Wahrscheinlichkeit gezeichnet.

Der Neigungswinkel der Cyclopentadienylringe der Ferroceneinheiten beträgt ca. 18° für die Verbindungen **57** (Ad/Np). Dies stellt eine Zunahme des Neigungswinkels von 2° gegenüber dem Neigungswinkel von *N*-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluoroborat (**43**) dar, der wie bereits erwähnt 16° beträgt. Für **58** (Ph/Np) liegt der Neigungswinkel ebenfalls bei ca. 18° , während dieser für **59** (Acm/Np) bei ca. 16° liegt. Die verstärkte Verkippung der Cp-Ringe gegeneinander geht zum Teil einher mit der Verkleinerung des N–C–N-Winkels. Für Formamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluoroborate beträgt dieser ca. 130° ^[11] ($129.9(2)^\circ$ für Verbindung **43**). Für die entsprechenden Carbene beträgt dieser ca. 120° , gleich ob sie in ungebundener Form vorliegen, oder als Liganden in entsprechenden Rhodium-Komplexen des Typs $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{NHC})]^{[11]}$. Für die Verbindung **58** (Ph/Np) beträgt der N–C–N-Winkel $120.6(2)^\circ$, für **59** (Acm/Np) $121.7(4)^\circ$ und für **57** (Ad/Np) $122.8(8)^\circ$.

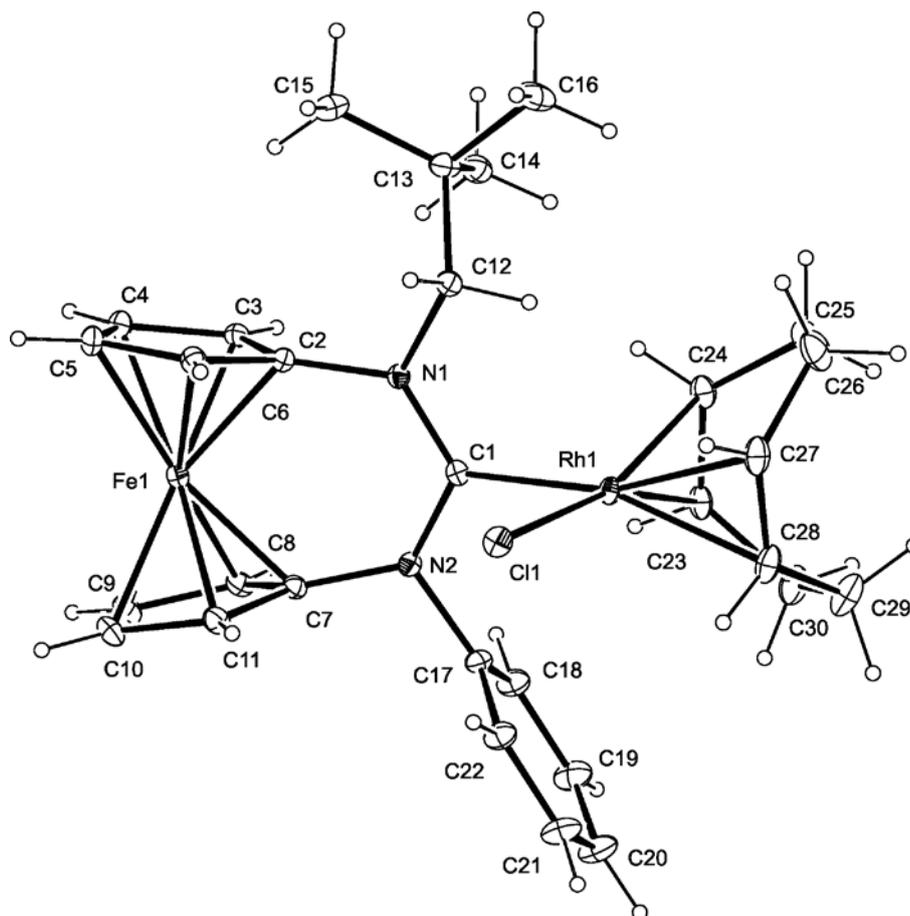


Abbildung 47: Ellipsoidendarstellung der Molekülstruktur des Rhodium-Komplexes **58** im Kristall.
Die Ellipsoide sind mit 30 %iger Wahrscheinlichkeit gezeichnet.

Durch den kleineren N–C–N-Winkel ändert sich auch der Abstand zwischen dem Eisenatom der Ferroceneinheit und dem vormaligen Carben-Kohlenstoffatom. Beträgt dieser in den Formamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluoroboraten ca. 3.3 Å, vergrößert sich dieser auf ca. 3.4 Å^[11]. Der Fe–C1-Abstand beträgt 3.423(10) Å für **57** (Ad/Np), 3.440(3) Å für **58** (Ph/Np) und 3.405(6) Å für **59** (Acm/Np).

In guter Übereinstimmung mit den von Siemeling *et al.* und Bielawski *et al.* publizierten Daten^[11] liegen auch die C1–N-Bindungslängen. Für **57** (Ad/Np) zeigt sich eine minimale Differenz zwischen den beiden C1–N-Bindungen. Die Länge der C1–N1-Bindung beträgt 1.353(13) Å und die der C1–N2-Bindung 1.408(14) Å. Die C1–N-Bindungslängen der Verbindungen **58** (Ph/Np) und **59** (Acm/Np) betragen alle vier ca. 1.36 Å. Für **58** (Ph/Np) sind es 1.363(4) Å der C1–N1-Bindung und 1.364(4) Å der C1–N2-Bindung. Für **59** (Acm/Np) betragen diese 1.358(7) Å (C1–N1) und 1.366(7) Å (C1–N2).

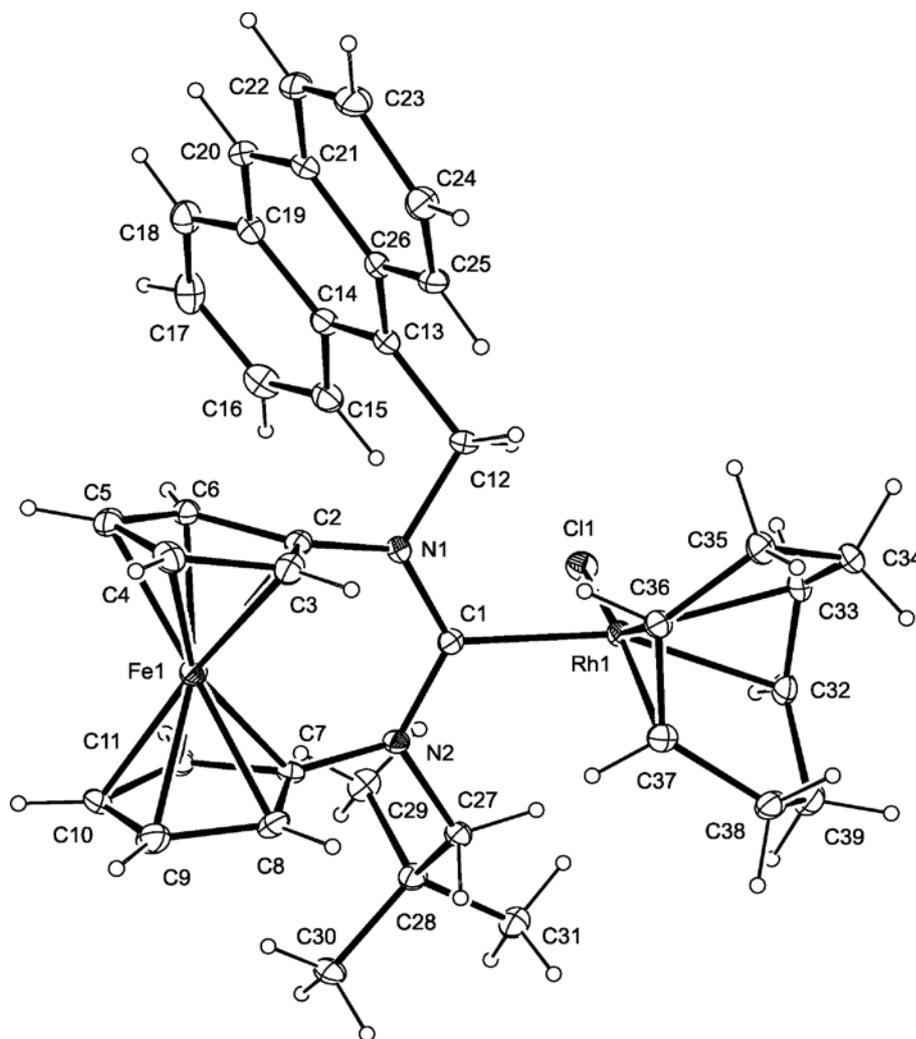


Abbildung 48: Ellipsoidendarstellung der Molekülstruktur des Rhodium-Komplexes **59** im Kristall. Die Ellipsoide sind mit 30%iger Wahrscheinlichkeit gezeichnet.

In allen drei hier vorliegenden Rhodium-Komplexen (**57-59**) liegen die Stickstoffatome und die vormaligen Carben-Kohlenstoffatome in einer trigonal-planaren Geometrie vor. Die Winkelsumme beträgt in allen Fällen annähernd 360° . Die Kohlenstoff–Rhodium-Bindung (C1–Rh) hat eine Länge von $2.083(10)$ Å für **57** (Ad/Np), $2.050(3)$ Å für **58** (Ph/Np) und $2.068(5)$ Å für **59** (Acm/Np). Diese Bindungslängen stimmen gut mit den literaturbekannten Werten von Siemeling *et al.* und Bielawski *et al.* überein. Sie werden in einem Bereich von 2.044 Å bis 2.089 Å angegeben^[11].

Ein besonderes Merkmal dieser drei Rhodiumkomplexe (**57-59**) ist ein relativ kurzer Abstand zwischen dem Rhodiumatom und den Wasserstoffatomen, die sich in α -Position zu den Stickstoffatomen befinden. Im Falle der Methylengruppen der Neopentyl- und Anthracenylmethylreste zeigt eines der beiden Protonen direkt in Richtung des Rhodiumatoms. Es ergibt sich ein Wasserstoffatom–Rhodium-Abstand von 2.380 Å für das Proton des Neopentylrestes der Verbindung **59** (Acm/Np) und ein Abstand von 2.625 Å für das Proton des Anthracenylmethylrestes. Bei Verbindung **57** (Ad/Np) beträgt der Abstand 2.447 Å für das Proton des Neopentylrestes und 2.268 Å für das Proton des Adamantylrestes. Bei Verbindung **58** (Ph/Np) ist dieser 2.448 Å lang. Diese Abstände liegen deutlich unter der Summe der Van-der-Waals-Radien von Wasserstoff und Rhodium von 3.64 Å^[84] und befinden sich in einem Bereich, der charakteristisch für anagostische Wechselwirkungen ist. Der Rhodium–Wasserstoff-Abstand für das Proton des Adamantylrestes liegt mit 2.27 Å sogar leicht unterhalb des Bereiches für anagostische Wechselwirkungen, im Bereich für agostischen Wechselwirkungen (Abbildung 49).

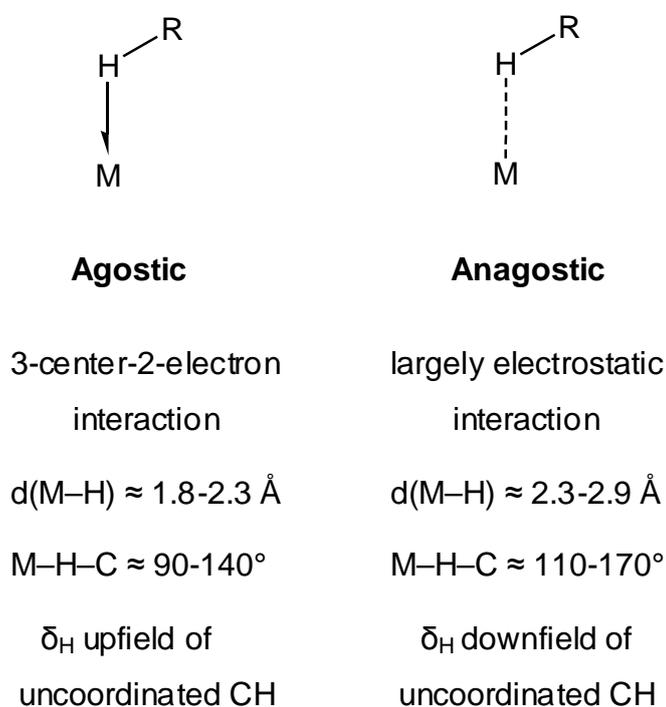


Abbildung 49: Strukturelle und spektroskopische Merkmale für agostische (links) und anagostische Wechselwirkungen (rechts)^[85].

Anagostische Wechselwirkungen sind elektrostatischer Natur und können am ehesten als Wasserstoffbrückenbindungen beschrieben werden^[85].

Wie in Abbildung 49 zu sehen ist, ist neben dem Metall–Wasserstoff-Abstand die Tieffeldverschiebung der Protonensignale ein weiteres charakteristisches Merkmal für anagostische Wechselwirkungen. Diese Tieffeldverschiebung kann im Rahmen dieser Arbeit am besten anhand der Verbindung **57** (Ad/Np) gezeigt werden, da das Carben **36** (Ad/Np) ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht werden konnte. Die Zuordnung der Signale wurde anhand von COSY- (engl. *correlation spectroscopy*), HSQC- (engl. *heteronuclear single quantum coherence*) und HMBC- (engl. *heteronuclear multiple bond correlation*) NMR-Spektren durchgeführt.

Die beiden ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **36** und **57** lassen sich zwar nicht direkt miteinander vergleichen, da sie in unterschiedlichen Lösungsmitteln aufgenommen wurden (C₆D₆ für **36** und CDCl₃ für **57**), dennoch lassen sich Unterschiede erkennen. Die zwei Methylenprotonen des Neopentylrestes der Verbindung **36** sind chemisch und magnetisch äquivalent und erzeugen somit ein Singulett als Signal im ¹H-NMR-Spektrum, welches sich mit einer Verschiebung von $\delta = 3.92$ ppm im Bereich der Protonen der Ferroceneinheit befindet und von diesen teilweise überlagert wird ($\delta = 3.83$ - 3.97 ppm). Im Rhodiumkomplex **57** sind diese zwei Protonen inäquivalent und ergeben zwei Dubletts. Das eine befindet sich weiterhin mit einer Verschiebung von $\delta = 4.15$ - 4.25 ppm im gleichen Bereich wie die Protonen der Ferroceneinheit und wird ebenfalls von diesen teilweise überlagert, so dass insgesamt ein Multiplett zu erkennen ist. Das andere liegt bei einer Verschiebung von $\delta = 6.60$ ppm und ist damit um ca. 2.4 ppm zu tieferem Feld verschoben. Auch das α -ständige Proton des Adamantylrestes befindet sich mit einer Verschiebung von $\delta = 3.71$ ppm für das freie Carben (**36**) wieder im Bereich der Protonen der Ferroceneinheit. Im ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes **57** hingegen ist dieses ebenfalls mit einer Verschiebung von $\delta = 7.64$ ppm zu tieferem Feld verschoben.

Ähnliche Beobachtungen können auch für die beiden Komplexe **58** (Ph/Np) und **59** (Acm/Np) gemacht werden. Die Signale der Protonen der Methylengruppen der Neopentylreste erscheinen als Dubletts im NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von $\delta = 4.66$ ppm und $\delta = 5.68$ ppm für **58** (Ph/Np) und bei $\delta = 4.74$ ppm und $\delta = 6.12$ ppm für **59** (Acm/Np). Der Anthracenylmethylrest der Verbindung **59** zeigt

ebenfalls solch ein Signalmuster. Ein Dublett liegt bei einer Verschiebung von $\delta = 6.60$ ppm und das andere bei $\delta = 7.82$ ppm.

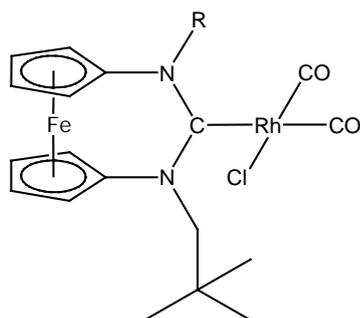
Auch in der Literatur gibt es Beispiele für anagostische Wechselwirkungen in Komplexen des Typs $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{NHC})]$. Für Fünfringcarbene wurden dabei Tieffeldverschiebungen kleiner 0.5 ppm für die Signale der diastereotopen Methylenprotonen des Typs CH_2R der Stickstoffsubstituenten beobachtet^[86]. Im Falle von Sechsringcarbenen hingegen können Tieffeldverschiebungen bis annähernd 4 ppm auftreten^[87]. Der $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{NHC})]$ -Komplex mit dem Carben 1,3-Diisopropylperimidin-2-yliden (Pim-*i*Pr) als Liganden weist eine Tieffeldverschiebung von 3.89 ppm für das zu den Stickstoffatomen α -ständige Methinproton der Isopropylreste auf. Die α -CH–Rh-Abstände betragen ca. 2.33 und 2.43 Å^[87]. Gleiches wurde bei dem Carben 1,3-Bis(neopentyl)tetrahydropyrimidin-2-yliden (THP-Np) beobachtet^[88]. Wie für die Komplexe **57-59** beschrieben, kann eine Aufspaltung der Signale im ¹H-NMR-Spektrum für die Methylenprotonen der beiden Neopentylreste in zwei Dubletts beobachtet werden. Diese befinden sich bei einer Verschiebung von $\delta = 5.59$ ppm und $\delta = 3.39$ ppm^[88]. Ein α -CH–Rh-Abstand wird nicht angegeben.

Auch für die *cis*- $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$ -Komplexe, auf die im nachfolgenden Kapitel genauer eingegangen wird, sind anagostischen Wechselwirkungen zu beobachten. Für den Komplex *cis*- $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{Pim-}i\text{Pr})]$ ist wiederum eine Tieffeldverschiebung von 2.54 ppm im Vergleich zu dem freien Carben zu beobachten. Die α -CH–Rh-Abstände bleiben mit 2.32 und 2.36 Å, bzw. 2.33 und 2.40 Å nahezu konstant im Vergleich mit dem $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{NHC})]$ -Komplex^[87]. Bei dem Komplex *cis*- $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{THP-Np})]$ sind die Signale für die Methylenprotonen der beiden Neopentylreste bei Verschiebungen von $\delta = 4.72$ ppm und $\delta = 3.07$ ppm zu erkennen^[88].

Die stärkere Tieffeldverschiebung im Falle der Sechsringcarbene bezüglich der Fünfgliedrigen ist auf den vergrößerten N–C–N-Winkel zurückzuführen. Dieser bewirkt, dass die exocyclischen Substituenten an den Stickstoffatomen in Richtung des divalenten Kohlenstoffatoms und somit in Metallkomplexen in Richtung des Metallzentrums verschoben werden. Dies begünstigt eine stärkere CH–M-Wechselwirkung^[87].

3.1.6 Carben-Rhodium-Carbonyl-Komplexe

Zur Bestimmung der σ -Donorstärke der Carbene **36-38** wurde Tolmans elektronischer Parameter (TEP) bestimmt. Hierzu wurden entsprechende Rhodium-Komplexe des Typs *cis*-[RhCl(CO)₂(NHC)] (**60-62**), ausgehend von den Komplexen **57-59**, durch Ligandenaustausch synthetisiert (Abbildung 50).



60 R = 2-Adamantyl

61 R = Phenyl

62 R = 9-Anthracenylmethyl

Abbildung 50: Rhodium-Komplexe des Typs *cis*-[RhCl(CO)₂(NHC)] **60-62**.

Die Umsetzung von **57** (Ad/Np) mit CO ist dahingehend von Interesse, da diese Umsetzung mit den symmetrisch substituierten „Verwandten“ von **36** (Ad/Np), den Verbindungen **4** (Ad/Ad) und **5** (Np/Np), mit einer gegensätzlichen Reaktivität verläuft. Während die Reaktion von [RhCl(COD)(**5**)] mit CO in quantitativer Ausbeute den Rhodium-Carbonyl-Komplex *cis*-[RhCl(CO)₂(**5**)] liefert, konnte eine Reaktion von [RhCl(COD)(**4**)] mit CO nicht beobachtet werden^[11d]. **36** besitzt in diesem Fall eine Reaktivität ähnlich der von **5**. Der Komplex *cis*-[RhCl(CO)₂(**36**)] konnte allerdings nicht in quantitativer Ausbeute erhalten werden, sondern lediglich mit einer 63%igen Ausbeute.

Die Komplexe **60-62** wurden anschließend IR-spektroskopisch untersucht. Die IR-Messungen wurden sowohl in einer DCM-Lösung, als auch in Form von KBr-Presslingen durchgeführt, da die ermittelten TEPs von der verwendeten Messmethode abhängig sind und die zum Vergleich herangezogenen Daten der von Siemeling *et al.*^[11a,d] und Bielawski *et al.*^[11b,c,e] publizierten Verbindungen **2,3,5** und **6** in unterschiedlicher Form ermittelt wurden. In DCM gemessen, erhält man folgende Werte für die CO-Schwingungen: 1997 cm⁻¹ und 2075 cm⁻¹ für **60** (Ad/Np), 1997 cm⁻¹ und 2075 cm⁻¹ für **61** (Ph/Np) und 1998 cm⁻¹ und 2079 cm⁻¹ für **62** (Acm/Np). Daraus ergeben sich folgende TEP-Werte für die Carbene **36, 37** und **38**. Für das Carben **36** (Ad/Np) ergibt sich ein TEP von 2049 cm⁻¹, für **37**

(Ph/Np) ebenfalls ein TEP von 2049 cm^{-1} und für **38** (Acm/Np) ein TEP von 2051 cm^{-1} . Die TEP-Werte der Verbindungen **36** und **37** sind nahezu identisch mit denen der Verbindungen **2**, **3** und **6** von Bielawski *et al.*^[11b,c,e]. Diese besitzen TEP-Werte zwischen 2047 cm^{-1} und 2050 cm^{-1} . Verbindung **38** (Acm/Np) hat hingegen einen leicht höheren TEP-Wert und besitzt somit eine marginal geringere σ -Donorfähigkeit. Als Feststoff in einem KBr-Pressling gemessen ergeben sich folgende, leicht niedrigere Werte für die CO-Schwingungen: 1986 cm^{-1} und 2067 cm^{-1} für **60** (Ad/Np), 1992 cm^{-1} und 2069 cm^{-1} für **61** (Ph/Np) und 1995 cm^{-1} und 2072 cm^{-1} für **62** (Acm/Np). Hieraus errechnet sich ein TEP-Wert von 2041 cm^{-1} für **36** (Ad/Np), 2045 cm^{-1} für **37** (Ph/Np) und 2047 cm^{-1} für **38** (Acm/Np). Auch diese Daten stimmen gut mit dem TEP-Wert für *N,N'*-Dineopentyl-diaminocarben[3]ferrocenophan (**5**) überein, welcher mit 2046 cm^{-1} angegeben ist^[11d]. Insgesamt kann gesagt werden, dass die hier untersuchten Verbindungen (**36-38**) eine vergleichbar hohe σ -Donorfähigkeit besitzen, wie die bereits literaturbekannten Systeme **2**, **3**, **5** und **6**, welche als relativ starke σ -Donatoren eingeordnet werden können^[2]. Tabelle 2 fasst die im Rahmen dieser Arbeit berechneten TEP-Werte, sowie die in der Literatur bekannten, nochmals zusammen.

Tabelle 2: Zusammenfassung der TEP-Werte der ferrocenbasierten Carbene.

Verbindung	TEP in cm^{-1}	
	gemessen in DCM	gemessen als KBr-Pressling
2 ^[11b,c]	2048	-
3 ^[11b,c]	2047	-
5 ^[11c]	-	2046
6 ^[11d]	2050	-
36	2049	2041
37	2049	2045
38	2051	2047

Es war möglich, von allen drei Komplexen (**60-62**) Kristallstrukturen zu erhalten. Diese werden in den folgenden Abbildungen (51, 52 und 53) gezeigt.

Im Falle der Verbindungen **61** (Ph/Np) befinden sich zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit, wobei im Rahmen dieser Arbeit lediglich eines der beiden Moleküle gezeigt und diskutiert wird, da keine signifikanten Unterschiede zwischen diesen vorhanden sind.

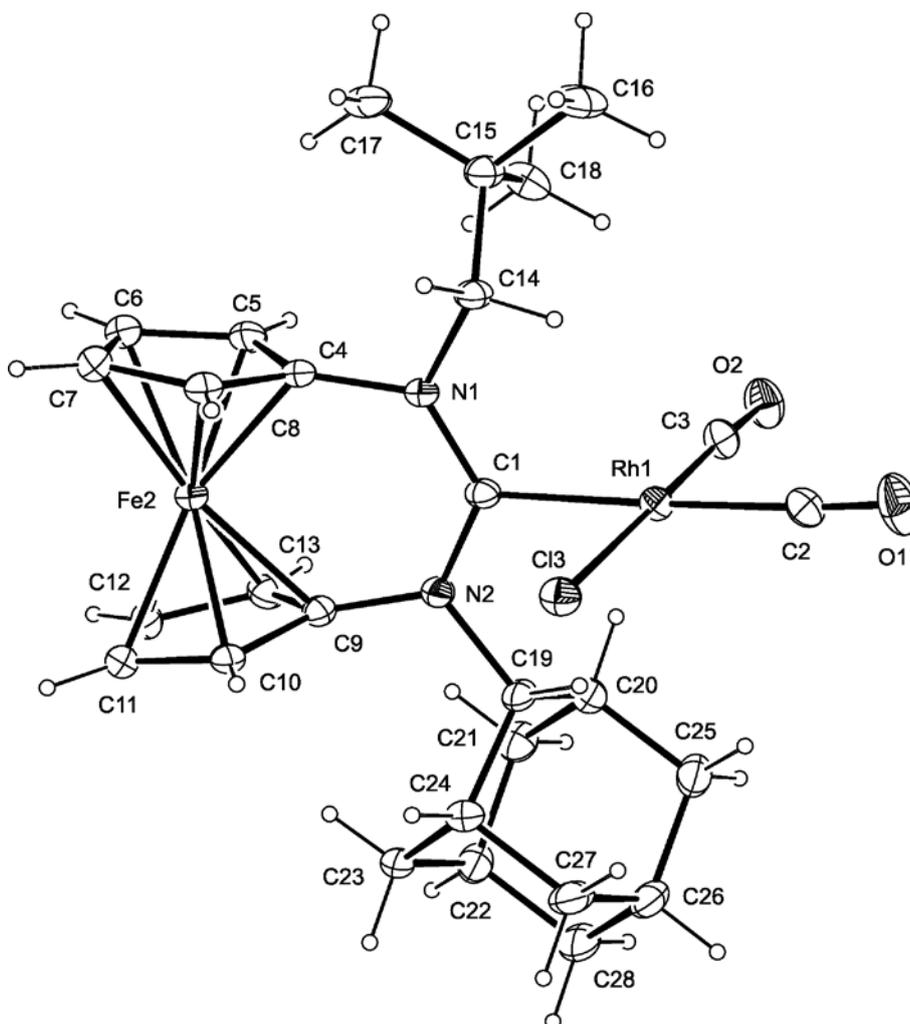


Abbildung 51: Ellipsoidendarstellung der Molekülstruktur des Rhodium-Komplexes **60** im Kristall. Die Ellipsoide sind mit 30%iger Wahrscheinlichkeit gezeichnet.

Bei der Geometrie der Carbenliganden gibt es im Vergleich zu den Komplexen des Typs $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{NHC})]$ (**57-59**) keine signifikanten Änderungen. Beide Stickstoffatome und das C1-Kohlenstoffatom liegen in allen drei Verbindungen (**60-62**) weiterhin in einer trigonal-planaren Geometrie vor. Die N–C–N-Winkel weichen mit $124.3(6)^\circ$ für **60** (Ad/Np), $122.9(4)^\circ$ für **61** (Ph/Np) und $122.6(7)^\circ$ für **62**

(Acm/Np) nur minimal von denen der Verbindungen **57-59** ab. Ebenfalls nur minimale Änderungen sind bei den N–C1-Bindungslängen zu beobachten. Für Verbindung **60** (Ad/Np) betragen diese 1.357(8) Å für die C1–N1-Bindung und 1.369(9) Å für die C1–N2-Bindung. Für **61** (Ph/Np) betragen diese 1.345(6) Å (C1–N1) und 1.351(6) Å (C1–N2) und für **62** (Acm/Np) 1.348(9) Å (C1–N1) und 1.380(8) Å (C1–N2).

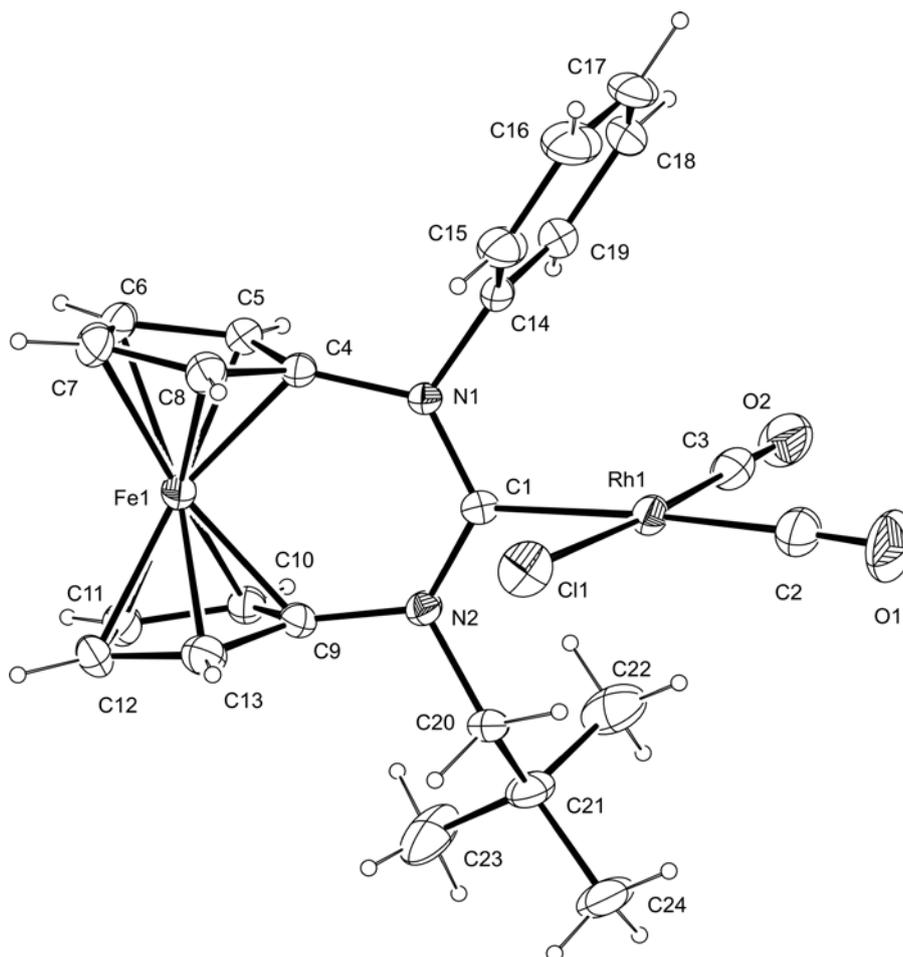


Abbildung 52: Ellipsoidendarstellung der Molekülstruktur des Rhodium-Komplexes **61** im Kristall. Die Ellipsoide sind mit 30 %iger Wahrscheinlichkeit gezeichnet.

Die Fe–C1-Abstände bleiben nahezu unverändert bei ca. 3.4 Å. Der Fe–C1-Abstand beträgt 3.416(8) Å für **60** (Ad/Np), 3.407(5) Å für **61** (Ph/Np) und 3.428(8) Å für **62** (Acm/Np). Ebenfalls konstant bleiben die Rh–C1-Abstände mit ca. 2.1 Å. Der Rh–C1-Abstand beträgt 2.137(7) Å für **60** (Ad/Np), 2.107(5) Å für **61** (Ph/Np) und 2.111(8) Å für **62** (Acm/Np). Die Rhodiumatome der Verbindungen **60-62** liegen in einer quadratisch-planaren Geometrie vor. Die Bindungslängen des Rhodiumatoms zu den beiden Carbonylliganden sind dabei leicht unterschied-

lich. Die Bindungslänge zu dem Carbonylliganden, der *trans*-ständig zu dem Carbenliganden positioniert ist, ist länger als die des *cis*-ständigen. Dies ist auf den *trans*-Einfluss des Carbenliganden zurückzuführen. Die Bindungslänge der Rhodium–Kohlenstoff-Bindung zu dem *trans*-ständigen Carbonylliganden beträgt 1.881(9) Å (**60** Ad/Np), 1.908(6) Å (**61** Ph/Np) und 1.891(9) Å (**62** Acn/Np). Für den *cis*-ständigen Carbonylliganden beträgt diese 1.853(10) Å (**60** Ad/Np), 1.831(6) Å (**61** Ph/Np) und 1.809(9) Å (**62** Acn/Np).

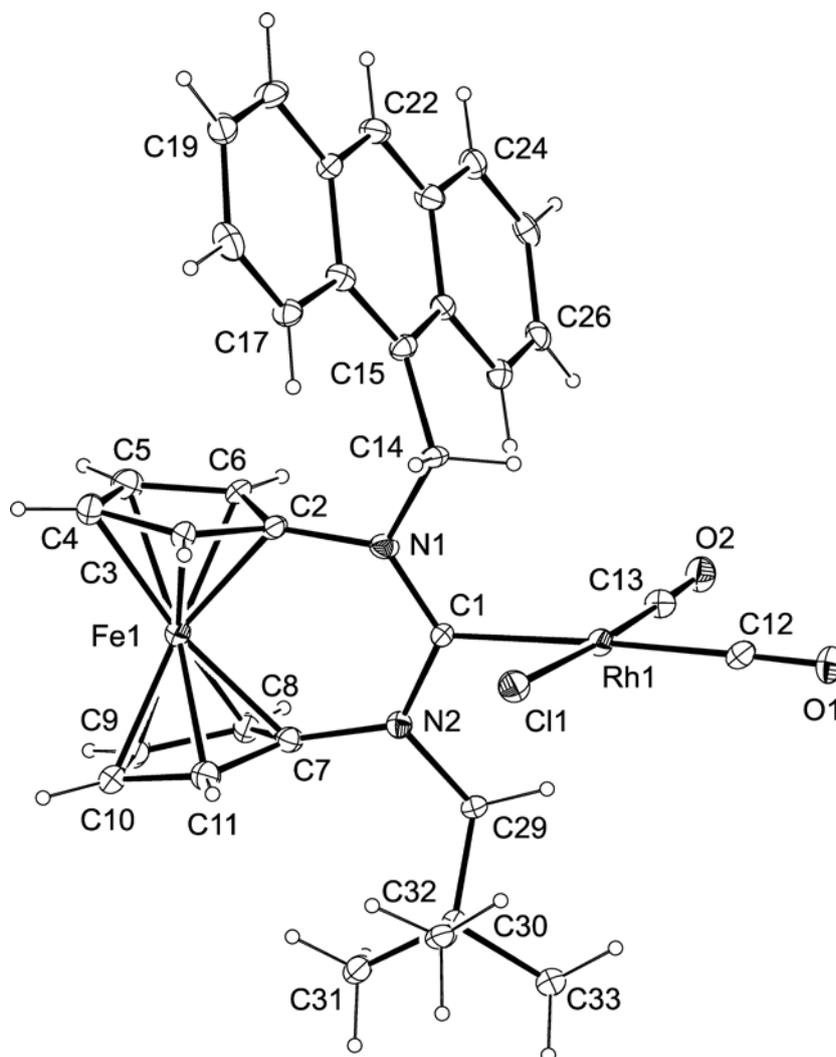


Abbildung 53: Ellipsoidendarstellung der Molekülstruktur des Rhodium-Komplexes **62** im Kristall.

Die Ellipsoide sind mit 30%iger Wahrscheinlichkeit gezeichnet.

Analog zu den Komplexen **57-59** sind auch bei den Rhodium-Carbonyl-Komplexen **60-62** anagostische Wechselwirkungen zwischen dem Rhodiumatom und den zu den Stickstoffatomen α -ständigen Protonen zu beobachten. Die Tieffeld-Verschiebung dieser Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist bei diesen Komplexen

ebenso zu beobachten wie bei den Rh-COD-Komplexen (**57-59**). Die Signale der Protonen sind allerdings im Vergleich zu den Rh-COD-Komplexen (**57-59**) zu höherem Feld verschoben. Das Singulett des Methinprotons des Adamantylrestes von **60**, welches α -ständig zu dem Stickstoffatom positioniert ist, besitzt eine Verschiebung von $\delta = 6.41$ ppm ($\delta = 7.64$ ppm in **57**). Das Dublett des an der anagostischen Wechselwirkung beteiligten Protons des Neopentylrestes liegt bei einer Verschiebung $\delta = 5.77$ ppm ($\delta = 6.60$ ppm in **57**). Für Verbindung **61** (Ph/Np) befindet sich dieses bei $\delta = 5.67$ ppm ($\delta = 5.68$ ppm in **58**) und in **62** (Acm/Np) bei $\delta = 5.82$ ppm für das Proton des Neopentylrestes und bei $\delta = 7.13$ ppm für das Proton des Anthracenylmethylrestes. Bei **59** betragen diese Werte $\delta = 6.12$ ppm für das Proton des Neopentylrestes und $\delta = 7.82$ ppm für das Proton des Anthracenylmethylrestes. Dies könnte darauf hindeuten, dass die anagostischen Wechselwirkungen in den Rh-CO-Komplexen **60-62** schwächer ausgebildet sind als in den Rh-COD-Komplexen (**57-59**). Unter dieser Annahme ist zu erwarten, dass sich die Differenz der chemischen Verschiebung dieser Protonen, zu den an den anagostischen Wechselwirkungen nicht beteiligten Protonen der Methylengruppen der Neopentylreste und des Anthracenylmethylrestes, reduziert. Dies trifft für die Signale der Methylenprotonen des Neopentylrestes von **60** (Ad/Np) im Vergleich zu denen in **57** (Ad/Np) sowie für die Methylenprotonen des Anthracenylmethylrestes zu. Die entsprechenden Dubletts für **60** (Ad/Np) liegen bei einer Verschiebung von $\delta = 3.54$ ppm und $\delta = 5.77$ ppm. Es ergibt sich somit eine Differenz von ca. 2.2 ppm im Vergleich zu ca. 2.4 ppm für **57** (Ad/Np). Die Signale der Methylenprotonen des Anthracenylmethylrestes von **62** liegen bei einer Verschiebung von $\delta = 6.26$ ppm und $\delta = 7.13$ ppm, woraus sich eine Differenz von ca. 0.9 ppm ergibt. Bei dem entsprechenden Rh-COD-Komplex (**59**) beträgt diese ca. 1.2 ppm. Für die Methylenprotonen der Neopentylreste in **61** (Ph/Np) und **62** (Acm/Np) vergrößert sich diese Differenz im Vergleich zu den Komplexen **58** (Ph/Np) und **59** (Acm/Np) signifikant. Es ergeben sich Differenzen in der chemischen Verschiebung größer 2 ppm. In den Rh-COD-Komplexen betragen diese ca. 1 ppm für **58** (Ph/Np) und 1.4 ppm für **59** (Acm/Np).

Auch die Wasserstoff–Rhodium-Abstände zeigen keine Tendenz hinsichtlich der Stärke der anagostischen Wechselwirkungen in den Rh-CO-Komplexen **60-62** im Vergleich zu den entsprechenden Rh-COD-Komplexen **57-59** auf. Der Wasserstoff–Rhodium-Abstand beträgt 2.400 Å für das Proton des Adamantylrestes der

Verbindung **60** und 2.416 Å für das Proton des Neopentylrestes. Bei Verbindung **61** (Ph/Np) ist dieser 2.483 Å lang und für Verbindung **62** (Acm/Np) beträgt der Abstand für das Proton des Neopentylrestes 2.520 Å, während dieser 2.486 Å für das Proton des Anthracenylmethylrestes lang ist.

Tabelle 3 fasst die Wasserstoff–Rhodium-Abstände sowie die chemischen Verschiebungen der zu den Stickstoffatomen α -ständigen Protonen der Komplexe **57-62** abschließend zusammen.

Tabelle 3: Zusammenfassung der α -CH–Rh-Abstände und chemische Verschiebung der α -ständigen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

	α -CH–Rh-Abstände (in Å)	chemische Verschiebung (in ppm)
Ad/Np		
[RhCl(57)(COD)]	2.268/2.447	4.15-4.25 und 6.60/7.64
<i>cis</i> -[RhCl(60)(CO) ₂]	2.400/2.416	3.54 und 5.77/6.41
Ph/Np		
[RhCl(58)(COD)]	-/2.448	-/4.66 und 5.68
<i>cis</i> -[RhCl(61)(CO) ₂]	-/2.483	-/3.51 und 5.67
Acm/Np		
[RhCl(59)(COD)]	2.625/2.380	4.74 und 6.12/ 6.60 und 7.82
<i>cis</i> -[RhCl(62)(CO) ₂]	2.486/2.520	3.71 und 5.82/6.26 und 7.13

3.1.7 Carbonylierung von *N*-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentyldiaminocarben[3]ferrocenophan

Im Kenntnisstand wurde bereits die besondere Reaktivität des *N,N'*-Dineopentyldiaminocarben[3]ferrocenophans (**5**) gegenüber fundamental wichtigen kleinen Molekülen beschrieben (siehe Abbildung 16). Von besonderem Interesse ist dabei die Umsetzung von **5** mit Kohlenstoffmonoxid, welche in dem vorliegenden Fall zuerst ein Keten (**23**) entstehen lässt, welches spontan mit einem weiteren Carben **5** zu einem Betain (**24**) reagiert (Abbildung 54)^[15].

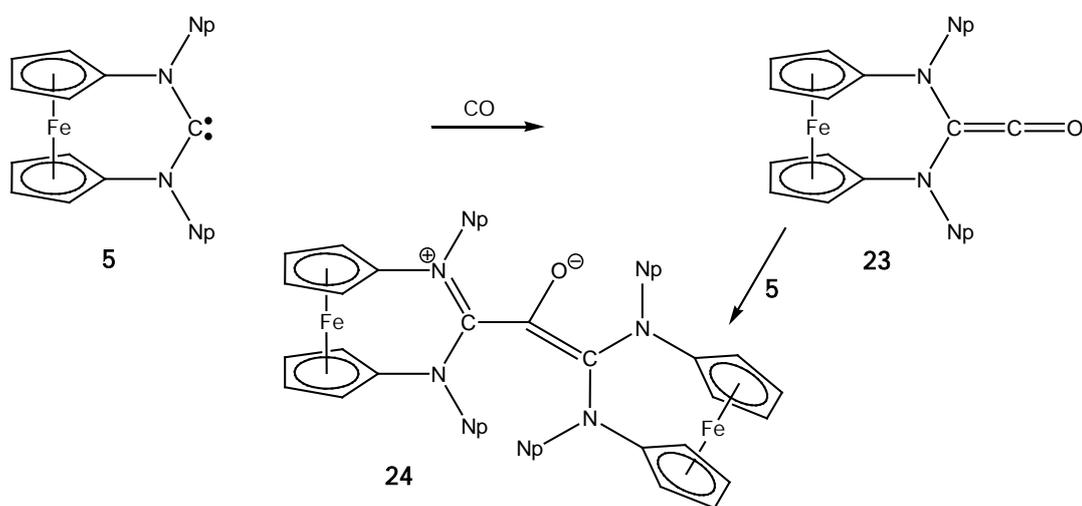


Abbildung 54: Reaktion von *N,N'*-Dineopentyldiaminocarben[3]ferrocenophan (**5**) mit CO zum Keten **23** und anschließende Reaktion zum Betain **24**^[15].

Dies ist allerdings nicht das einzige Produkt, welches bei der Umsetzung eines Carbens mit Kohlenstoffmonoxid entstehen kann. Die Verwendung anderer Carbene kann auch zu unterschiedlichen Produkten führen. So wurde in dem Artikel von Siemeling *et al.*^[15] neben der Umsetzung von *N,N'*-Dineopentyldiaminocarben[3]ferrocenophan (**5**) mit CO auch die Reaktion von Bis(diisopropylamino)carben (**63**), dem sogenannten Alder-Carben, mit CO untersucht. Als Produkt dieser Reaktion entsteht ein β -Lactam (**65**) (Abbildung 55).

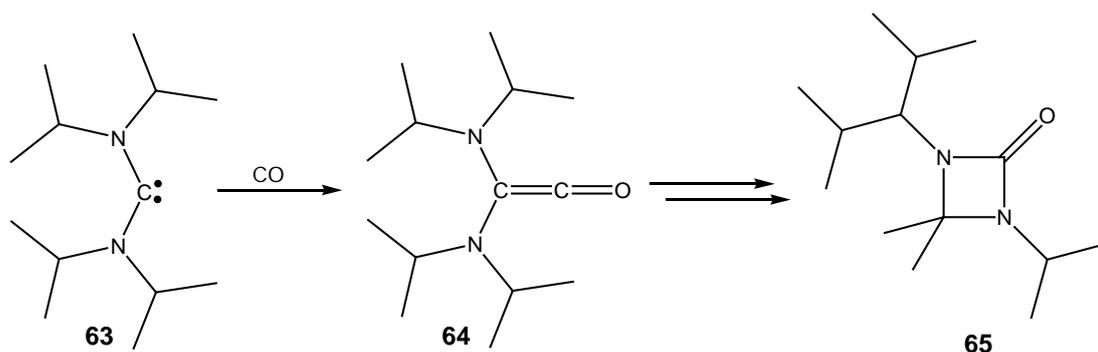


Abbildung 55: Reaktion von Bis(diisopropylamino)carben (**63**) mit CO zum intermediären Keten **64** und anschließende intramolekulare Umlagerung zu einem β -Lactam (**65**)^[15].

Zunächst entsteht bei dieser Reaktion analog zu der Umsetzung von N,N' -Dineopentyldiaminocarben[3]ferrocenophan (**5**) mit CO ein Keten (**64**), welches anschließend aber nicht mit einem weiteren Äquivalent des Carbens zu einem Betain reagiert. Aufgrund der insgesamt vier sterisch anspruchsvollen Isopropylreste an den Stickstoffatomen wird ein solcher nucleophiler Angriff unterbunden. Stattdessen kommt es zu einer mehrstufigen intramolekularen Umlagerung, die zur Bildung eines β -Lactams (**65**) führt^[15].

Ein Keten, welches in den zwei zuvor beschriebenen Fällen lediglich intermediär gebildet wird, kann bei der Reaktion eines Carbens mit CO allerdings auch ein stabiles Produkt darstellen. Dies zeigte Bertrand *et al.* im Jahre 2006 anhand der Untersuchung der Reaktivität cyclischer und acyclischer (Alkyl)(amino)carbene gegenüber CO (Abbildung 56)^[89].

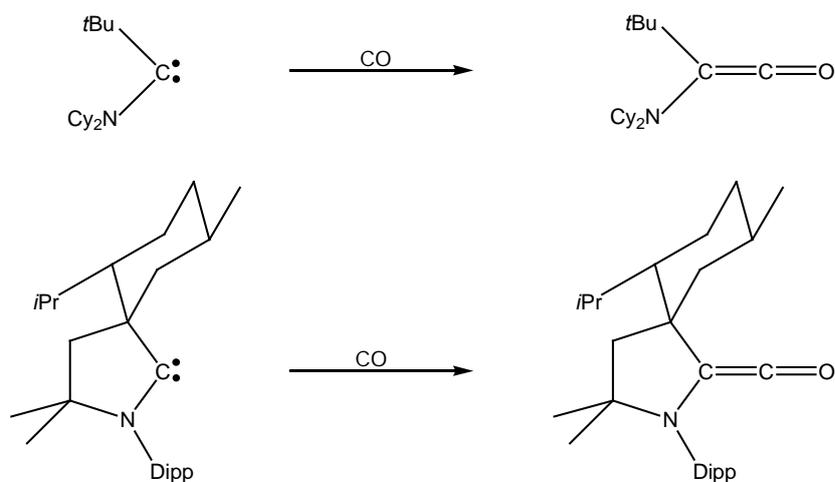


Abbildung 56: Reaktion von Alkylaminocarbenen mit CO zu den entsprechenden Ketenen^[89].

Neben diesen beschriebenen Produkten einer Umsetzung eines Carbens mit Kohlenstoffmonoxid besteht allerdings auch die Möglichkeit, dass ein Carben mit CO gar nicht reagiert.

Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, stellt das hier zu untersuchende *N*-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentyl-diaminocarben[3]ferrocenophan (**36**) bezüglich seiner exocyclischen Substituenten eine Kombination aus den von Siemeling *et al.* entwickelten Systemen *N,N'*-Dineopentyl-diaminocarben[3]ferrocenophan^[11d] (**5**) und *N,N'*-Di-2-adamantyl-diaminocarben[3]ferrocenophan^[11a] (**4**) dar. Das Ergebnis der Umsetzung von **5** mit CO wurde bereits erwähnt. Im Rahmen einer Staatsexamensarbeit von Jan Oetzel wurde die Reaktivität von **4** gegenüber CO untersucht. In dieser Arbeit wird zu dem Schluss gekommen, dass auch **4** mit CO reagiert. Ein **4**-CO-Addukt konnte massenspektrometrisch nachgewiesen werden, aber nicht isoliert bzw. eindeutig charakterisiert werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei wesentlich geringer, als es bei der Reaktion von **5** mit CO der Fall ist. Aufgrund der niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit treten Konkurrenzreaktionen auf, wie z. B. die irreversible Reaktion des Carbens **4** mit Wasser^[90].

Für die Untersuchung der Reaktivität von *N*-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentyl-diaminocarben[3]ferrocenophan (**36**) gegenüber CO wurde folgender Versuchsaufbau verwendet: In einem 50 ml Young-Gefäß wurden 50 mg **36** (0.12 mmol) in 3 ml getrocknetem Benzol-*d*₆ gelöst und dieses anschließend verschlossen. Die Lösung wurde mittels Flüssigstickstoff eingefroren, die Atmosphäre im Vakuum entfernt und durch CO ersetzt. Anschließend wurde die Lösung in dem wieder verschlossenen Young-Gefäß langsam auf Raumtemperatur erwärmt, so dass ein leichter Überdruck entstand. Die Lösung wurde dann für 30 min gerührt, wobei sich diese von gelb nach dunkelbraun färbte. Die Reaktionslösung wurde umgehend ¹H-NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht. Die NMR-spektroskopische Untersuchung liefert ein nicht interpretierbares Spektrum mit vielen Signalen, die sich teilweise überlagern. Auch die massenspektrometrische Untersuchung zeigte keine Hinweise auf ein Carben-CO-Addukt.

An dieser Stelle kann also festgehalten werden, dass das hier durchgeführte Experiment keine Hinweise auf eine Reaktion des *N*-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentyl-diaminocarben[3]ferrocenophans (**36**) mit Kohlenstoffmonoxid liefert. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass **36** mit CO reagieren kann. Es

ist durchaus möglich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Umsetzung ähnlich der des *N,N'*-Di-2-adamantyldiaminocarben[3]ferrocenophans (**4**) mit CO gering ist. Auf diese Weise treten dann Konkurrenzreaktionen auf, die zur Hydrolyse oder Zersetzung des Carbens führen, wie sie bei dieser Umsetzung beobachtet wurden.

3.2 Tetraalkylimidazol-2-ylidene als Adsorbatmoleküle für selbstassemblierende Monolagen auf Goldoberflächen

In diesem Abschnitt soll der zweite Themenkomplex im Rahmen dieser Arbeit behandelt werden: Die Verwendung von Tetraalkylimidazol-2-ylidenen als Adsorbatmoleküle für selbstassemblierende Monolagen auf Goldoberflächen. Damit soll die Fragestellung beantwortet werden, ob sich Carbene als Haftenheiten für Adsorbatmoleküle eignen, die zur Bildung eines SAMs befähigt sind. Dieser Abschnitt beinhaltet die Synthese der verschiedenen Tetraalkylimidazol-2-ylidene, die Präparation der Goldoberflächen und die Charakterisierung dieser mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).

3.2.1 Synthese der Tetraalkylimidazol-2-ylidene

In der Einleitung und dem Kenntnisstand dieser Arbeit wurde bereits beschrieben, dass die Wahl, Tetraalkylimidazol-2-ylidene als Adsorbatmoleküle für Goldoberflächen zu verwenden, auf zwei grundlegenden Überlegungen beruht. Zum einen neigen diese nicht zur Dimerisierung und zum anderen sind sie relativ einfach zu synthetisieren. Die von Kuhn *et al.*^[26] entwickelten Verbindungen 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (**7**), 1,3-Diethyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**8**) und 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**9**) werden allesamt in einer zweistufigen Synthese generiert (Abbildung 57).

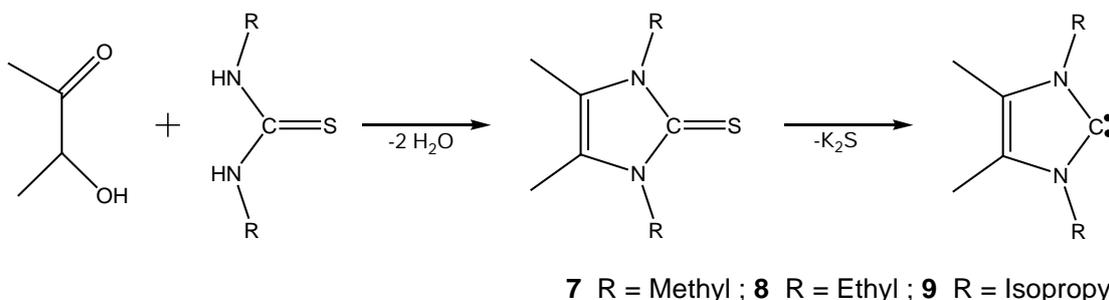


Abbildung 57: Allgemeines Reaktionsschema zur Synthese der Tetraalkylimidazol-2-ylidene **7-9** nach Kuhn *et al.*^[26].

Der erste Reaktionsschritt ist der Ringschluss zu einem Tetraalkylimidazol-2-thion. Dieser besteht aus einer Kondensationsreaktion von Acetoin und dem entsprechenden Thioharnstoffderivat bei ca. 160 °C in 1-Hexanol. Der zweite Reaktionsschritt ist dann die Reduktion des Tetraalkylimidazol-2-thions zu dem entsprechenden Carben mit elementarem Kalium. Hierzu wird das Tetraalkylimidazol-2-thion mit Kalium für vier Stunden in siedendem THF umgesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich, die beschriebenen Verbindungen in mit der Literatur übereinstimmenden Ausbeuten und in hoher Reinheit zu synthetisieren.

Weitere Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden, sind Tetraalkylimidazol-2-ylidene (**66-68**), welche in 4- und 5-Position längerkettige Alkylreste tragen, und zwar in Form von Undecylgruppen (Abbildung 58).

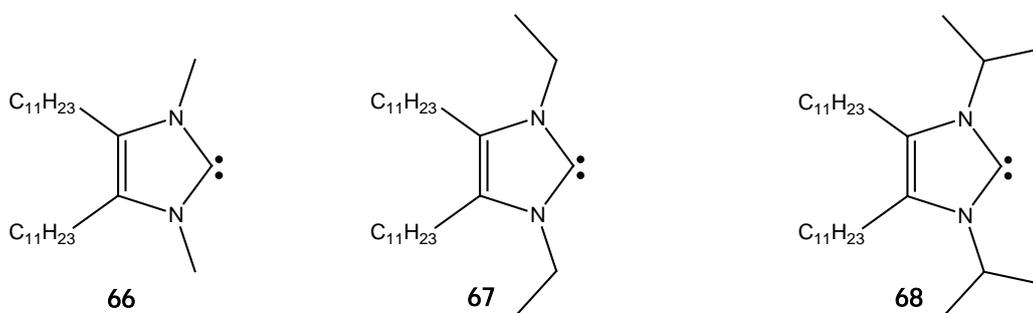


Abbildung 58: Im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Tetraalkylimidazol-2-ylidene mit Undecylresten in 4- und 5-Position. 1,3-Dimethyl-4,5-bisundecylimidazol-2-yliden (**66**, links), 1,3-Diethyl-4,5-bisundecylimidazol-2-yliden (**67**, Mitte), 1,3-Diisopropyl-4,5-bisundecylimidazol-2-yliden (**68**, rechts).

Diese sollen, wie bereits erwähnt, dazu dienen, in einer möglichen Monolage für intermolekulare Van-der-Waals-Wechselwirkungen zu sorgen, und auf diese Weise zu einer erhöhten Ordnung der Adsorbatmoleküle innerhalb der Monolage führen. Da sich die Synthesestrategie von Kuhn *et al.*^[26] zur Herstellung der Tetraalkylimidazol-2-ylidene **7-9** im Rahmen dieser Arbeit als erfolgreich erwiesen hat, sollte dieser Syntheseweg beibehalten werden. Hierzu war es allerdings nötig, das benötigte Acyloin selbst zu synthetisieren. Die Synthese von 13-Hydroxy-12-tetracosanon (**69**) verläuft über eine Organokatalyse nach einer Vorschrift von Stetter *et al.*^[91]. Es handelt sich dabei um eine Additionsreaktion von zwei Äquivalenten Dodecanal (Laurinaldehyd) mittels 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazolium-chlorid in Gegenwart von Triethylamin. Anschließend war es möglich, die entsprechenden Tetraalkylimidazol-2-thione (**70-72**) wie von Kuhn *et*

al.^[26] beschrieben zu synthetisieren. Die folgende Reduktion zu den entsprechenden Carbenen (**66-68**) konnte allerdings nicht exakt nach der publizierten Methode erfolgen. Das hierbei verwendete Kalium war schon nach wenigen Minuten von einer Schicht überzogen, welche dazu führte, dass das Kalium inaktiviert wurde. Es wurde dazu übergegangen, die Reaktion nicht in einem Ölbad unter ständigem Rühren durchzuführen, sondern mittels eines beheizbaren Ultraschallbades. Die Verwendung des Ultraschallbades sorgt dafür, dass die sich um das Kalium bildende Schicht fortwährend aufgebrochen wird und auf diese Weise das Kalium in einem reaktiven Zustand verbleibt. Zusätzlich sorgt die Verwendung des Ultraschallbades aber auch für einen beschleunigten Reaktionsablauf, so dass die Reaktionszeit bei gleicher Reaktionstemperatur auf 1.5 h verkürzt werden konnte. Die Carbene **66-68** konnten auf diesem Weg nach NMR-spektroskopischer Untersuchung in zufriedenstellender Reinheit synthetisiert werden.

3.2.2 Präparation und Charakterisierung der Goldoberflächen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Im Anschluss an die erfolgreichen Synthesen der Carbene **7**, **8**, **9**, **66**, **67**, **68**, können diese nun auf ihre Eignung als Adsorbatmoleküle für Goldoberflächen untersucht werden. Für die ersten XPS-Messungen wurden die Carbene **66-68** ausgewählt, da diese wie bereits erwähnt aufgrund ihrer Undecyl-Reste in Position 4 und 5 des Ringsystems eine SAM-Bildung begünstigen sollten. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Goldsubstrate für die erste Messreihe wurden von der Universität von Washington in Seattle (USA) und alle weiteren Goldsubstrate vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz zur Verfügung gestellt. Hierfür wurden Goldfilme mit einer Schichtdicke von ca. 200 nm auf 1 cm² große Silicium-Waferstücke aufgedampft. Die Goldoberflächen zeigen hauptsächlich (111) Charakter^[92].

Für die erste Untersuchung wurden insgesamt sechs Goldsubstrate vorbereitet. Je zwei Goldsubstrate wurden mit einem der Carbene **66-68** behandelt, je einmal mit THF und einmal mit Toluol als Lösemittel für die Präparation. Die Durchführung

der Substratpräparation erfolgte folgendermaßen: Das Goldsubstrat wurde im Stickstoffgegenstrom in einen zuvor ausgeheizten 100 ml Schlenkkolben mit großem Schliff (NS 29) gelegt und anschließend 20 ml absolutiertes THF bzw. Toluol hinzugegeben und für ca. 10 min in einem Ultraschallbad behandelt. Die Waschlösung wurde mittels einer Spritze entfernt und das Goldsubstrat nochmals mit 10 ml absolutiertem Lösemittel im Stickstoffgegenstrom gründlich abgespült. Die Waschlösung wurde wieder entfernt und der Schlenkkolben anschließend mit einem Septum verschlossen. Durch das Septum wurden daraufhin 15 ml der zuvor erstellten 0.01 millimolaren Lösung des Carbens in THF bzw. Toluol hinzugegeben. Diese Lösungen wurden in einer Glovebox angesetzt, indem 0.1 mmol des entsprechenden Carbens (**66-68**) in 10 ml des entsprechenden Lösemittels gelöst und anschließend über eine Verdünnungsreihe auf 0.01 mmol verdünnt wurden. Das sich in der Carbenlösung befindende Goldsubstrat wurde wiederum für 5 min im Ultraschallbad behandelt und anschließend für ca. 20 Stunden ruhen gelassen. Nach dieser Einwirkzeit wurde die Carbenlösung entfernt, das Goldsubstrat zweimal im Stickstoffgegenstrom mit 10 ml THF bzw. Toluol gespült, die Waschlösung erneut verworfen und etwaige Lösemittelrückstände im Vakuum entfernt. Das Goldsubstrat wurde mit dem Schlenkkolben in eine Glovebox überführt und dort versandfähig verpackt. Hierzu wurde es an der Unterseite mit Klebeband an einen Plastikbehälter befestigt, dieser verschlossen und komplett mit Parafilm umwickelt. Die Substrate wurden dann an die Universität von Washington in Seattle (USA) versendet und dort mittels XPS analysiert.

Aufgrund der Tatsache, dass die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) in chemisch orientierten Arbeiten kein Standard-Analytikverfahren darstellt, soll an dieser Stelle kurz auf das grundlegende Messprinzip und auf die analytischen Möglichkeiten dieser Methode eingegangen werden.

Das physikalische Prinzip der Röntgenphotoelektronenspektroskopie beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt. Durch Bestrahlung einer Oberfläche mit elektromagnetischen Wellen, deren Energie größer ist als die Austrittsarbeit der Probe, werden Elektronen aus besetzten Anfangszuständen in unbesetzte, ungebundene Endzustände der Probe angeregt. Aus oberflächennahen Atomen der Probe werden diese Photoelektronen emittiert und im Röntgenphotoelektronenspektrometer energiedispersiv detektiert.

In Näherung gilt folgender Zusammenhang zwischen der Bindungsenergie des Photoelektrons und der Anregungsenergie: Ist die Anregungsenergie ($h\nu$) größer als die Bindungsenergie (E_{bind}) des Elektrons, verlässt das Elektron die Probe mit der Energie E_{kin} (Gleichung 1).

$$h\nu = E_{\text{kin}} - E_{\text{bind}} \quad (1)$$

Elektronen in Atomen besitzen definierte Bindungsenergien, die lediglich von den Quantenzahlen n der Energiezustände und der Kernladungszahl abhängig sind und somit charakteristisch für ein Element (Gleichung 2).

$$E_{\text{bind}} \sim \frac{Z^2}{n^2} \quad (2)$$

Diese Definition gilt streng genommen allerdings nur für die Rumpfelektronen eines Elementes in chemischen Verbindungen. Für die Valenzelektronen und für Rumpfelektronen in unterschiedlichen Oxidationsstufen tritt eine Verschiebung der Bindungsenergie gegenüber dem Rumpf-Niveau des Elements auf.

Aus den Gleichungen 1 und 2 ist ersichtlich, dass bei Verwendung einer monochromatischen Strahlungsquelle – d. h. $h\nu$ ist konstant – die detektierten Elektronen ebenfalls diskrete kinetische Energien (E_{kin}) aufweisen. Zur Generierung eines XP-Spektrums wird die Energie der detektierten Elektronen gegen die Zählrate (Intensität) aufgetragen. Für eine quantitative Analyse der Spektren muss die Anzahl der detektierten Elektronen noch um die sogenannten Wirkungsquerschnitte korrigiert werden, da die Wahrscheinlichkeit für das Auslösen eines Photoelektrons energieabhängig, elementspezifisch und orbitalabhängig ist.

Die Oberflächensensitivität der Röntgenphotoelektronenspektroskopie beruht auf der geringen Austrittswahrscheinlichkeit für Elektronen aus tieferen Atomlagen. Diese wird durch die mittlere freie Weglänge im Festkörper und durch den Austrittswinkel zur Oberflächennormalen bestimmt. Die Wahrscheinlichkeit für einen inelastischen Streuprozess von Elektronen in einem Festkörper ist sehr hoch, die freie Weglänge entsprechend kurz. XP-Spektren haben eine Informationstiefe von ca. 10 Atomlagen.

Die analytischen Möglichkeiten der Röntgenphotoelektronenspektroskopie lassen sich folgendermaßen zusammen fassen. Mittels der XP-Spektroskopie ist es möglich, die qualitative und quantitative Zusammensetzung einer Oberfläche und

die Bindungsverhältnisse und Oxidationsstufen der einzelnen Elemente zu bestimmen. Es können hierbei alle Elemente außer Wasserstoff nachgewiesen werden.

Die Auswertung der Messergebnisse für die mit den Carbenen **66-68** präparierten Goldsubstrate kann folgendermaßen zusammengefasst werden: Alle Proben wiesen signifikante Verunreinigungen an Kalium auf. Daher wird eine Interpretation der einzelnen Messdaten als nicht aussagekräftig erachtet. Aufgrund der Synthese der Carbene (**66-68**) und der Durchführung der Probenpräparation stehen als mögliche Ursache für diese Kaliumverunreinigung grundsätzlich drei Quellen zur Verfügung, welche kurz erläutert werden sollen, ganz gleich wie wahrscheinlich diese erscheinen. Die erste mögliche Quelle für eine Kaliumkontamination liegt in den zur Substratpräparation verwendeten Glasgeräten. Sämtliche Glasapparaturen waren bereits zuvor in Gebrauch und wurden zur Reinigung in einem Kaliumhydroxidbad behandelt. Anschließend wurden diese mit entmineralisiertem Wasser abgespült, in ein mit verdünnter Salzsäure gefülltes Bad gelegt und danach nochmals gründlich mit entmineralisiertem Wasser gespült. Eine weitere Quelle könnte in dem verwendeten Lösemittel liegen. Es wurde absolutiertes THF verwendet, welches zuvor über Kalium absolutiert und anschließend destillativ von dem Kalium getrennt wurde. Die dritte mögliche Ursache für eine Kaliumverunreinigung liegt in der Carbensynthese selbst. Die Carbensynthese wurde in dem Abschnitt 3.2.1 ausführlich beschrieben. Es handelt sich bei dieser Synthese um eine Reduktion der entsprechenden Thioharnstoffderivate mittels elementarem Kalium in THF zu den Carbenen (**66-68**). Unverbrauchtes Kalium und das in der Reaktion anfallende Kaliumsulfid wurden durch Filtration von der Reaktionslösung getrennt.

Zur Klärung der Ursache für die Kaliumkontamination wurden die Carbene **7, 8, 9, 66, 67, 68** mittels Elementaranalyse auf Kalium untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass das Volumenmaterial der Tetraalkylimidazol-2-ylidene **66-68** signifikant mit Kalium verunreinigt ist (Kalium > 5 %), während das Volumenmaterial der Carbensysteme **7-9** lediglich Spuren an Kalium aufweist (Kalium < 0.1 %). Auf welche Art und Weise das Kalium in das zuvor filtrierte Volumenmaterial gelangte, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden, da sowohl Kaliumsulfid als auch elementares Kalium in THF praktisch nicht löslich sind.

Etwaige Reinigungsschritte für die Carbene **66-68** waren nicht praktikabel. Kristallisationsversuche dieser Systeme scheiterten an der wachsartigen Konsistenz des Materials und eine säulenchromatographische Reinigung wurde aufgrund der hohen Empfindlichkeit von Carbenen gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff nicht durchgeführt. Es fanden daher für weitergehende Untersuchungen lediglich die Carbene **7-9** Verwendung.

Wie zuvor erwähnt, erschienen drei Quellen für eine Kaliumkontamination für die erste XPS-Messreihe denkbar und obwohl in der elementaranalytischen Untersuchung der Carbene (**66-68**) eine Ursache detektiert wurde, so sollten die zwei weiteren Möglichkeiten nicht kategorisch ausgeschlossen werden. Für diese Messreihe wurde das Carben 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**9**) verwendet. Als Lösemittel wurde sowohl absolutiertes THF, als auch Toluol verwendet, welches nicht über Kalium absolutiert wurde. Des Weiteren kamen Glasgeräte zum Einsatz, welche zuvor nicht in Gebrauch waren und somit nicht in einem KOH-Bad behandelt wurden. Ein detaillierter Aufbau der Messreihe soll mittels der nachstehenden Tabelle beschrieben werden (Tabelle 4).

Tabelle 4: Aufbau der Messreihe für die XPS-Analyse

Probennummer	verwendete Glasgeräte	verwendetes Lösungsmittel
1	zuvor in Gebrauch	THF
2	unbenutzt	THF
3	zuvor in Gebrauch	Toluol
4	unbenutzt	Toluol

Die Präparation der Goldsubstrate wurde hierbei identisch zu der zuvor beschriebenen Präparation der Goldsubstrate mit den Carbenen **66-68** durchgeführt (siehe Seite 70f). Das Goldsubstrat mit der Probennummer 1 dient als direkte Referenz zu den bisher untersuchten Systemen, welche mit den Carbenen **66-68** behandelt wurden. Hierbei liegt der Unterschied lediglich in der Verwendung eines anderen Carbens (**9**), sonstige Versuchsparameter sind identisch. Über die Probe 2 lässt sich anschließend klären, in wie weit die verwendeten Glasgeräte während der Probenpräparation Einfluss auf etwaige Kaliumverunreinigungen haben, während die Proben Nummer 3 und 4 eine potentielle Bedeutung des Lösemittels hin-

sichtlich dieser Verunreinigung aufzeigen können. Analog zu den Versuchsprametern der Probe Nr. 4 wurde jeweils ein Goldsubstrat mit den Carbenen 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (**7**) und 1,3-Diethyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**8**) präpariert.

Die XPS-Analyse dieser Goldsubstrate ergab, dass in keiner dieser Proben Kalium detektiert wurde. Somit kann die Aussage getroffen werden, dass die während der Probenpräparation verwendeten Glasgeräte und das verwendete Lösemittel keinen Einfluss auf die zuvor festgestellte Kaliumverunreinigung haben. Die Ursache dieser Verunreinigung liegt somit einzig in dem mit Kalium kontaminierten Carbenen **66-68**.

Die XPS-Messungen offenbarten allerdings eine weitere Verunreinigung, welche in der ersten Messreihe nicht detektiert wurde, und zwar eine Kontamination der Goldoberfläche mit Silizium. Die Herkunft des Siliziums lässt sich auf die Verwendung von Schliff fett während der Probenpräparation bzw. während der Synthese der Carbene zurückführen. Um eine Kontamination während der Probenpräparation zu unterbinden, wurde für eine weitere Messung auf die Verwendung von Schliff fett während der Präparation der Goldsubstrate verzichtet. Hierfür wurden z. B. Schlenkkolben mit Teflonhähnen verwendet. Die hierfür durchgeführten XPS-Messungen ergaben allerdings, dass der Siliziumgehalt durch geänderte Probenpräparation nicht signifikant gesenkt werden konnte. Somit ist nicht die Präparation der Proben, sondern die Kontamination der Carbene während deren Synthese die Quelle für diese Siliziumverunreinigung. Zur Erhöhung der Reinheit wurden daraufhin die Carbene **7** und **9** aus THF umkristallisiert und eine weitere Messreihe gestartet. Diese Messreihe besteht aus insgesamt drei Proben. Je ein Goldsubstrat wird mit den Carbenen **7** und **9** behandelt und das dritte dient als sogenannte Blindprobe. Als Blindprobe wird in diesem Fall ein Goldsubstrat bezeichnet, welches analog zu den anderen beiden Proben alle Wasch- und Reinigungsschritte durchläuft, mit dem einzigen Unterschied, dass dieses statt in eine Carbenlösung in das reine Lösemittel getaucht wird. Die Blindprobe wurde angefertigt, um Aussagen zu ermöglichen, in wie weit sich Verunreinigungen auf der Goldoberfläche befinden, die Unabhängig von der eigentlichen Behandlung mit den Carbenen auftreten. Die Präparation der Goldsubstrate wurde komplett in einer Glovebox mit einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Goldsubstrate wurde zunächst mit je 20 ml absolutiertem Toluol

für ca. 30 Sekunden abgespült und die Lösemittelrückstände auf der Goldoberfläche mit einer Druckluftpistole, welche an eine Stickstoffquelle angeschlossen war, entfernt. Im Anschluss wurden diese einzeln in einen 100 ml Rundkolben mit großem Schliff (NS 29) gelegt und 15 ml einer zuvor hergestellten 0.01 millimolaren Toluol-Carbenlösung, bzw. reines Toluol hinzugegeben. Die Carbenlösungen wurden angesetzt, indem 0.1 mmol des entsprechenden Carbens (**7** bzw. **9**) in 10 ml absolutiertem Toluol gelöst und anschließend über eine Verdünnungsreihe auf 0.01 mmol verdünnt wurden. Die sich in den Lösungen befindenden Goldsubstrate wurden daraufhin für ca. 20 Stunden ruhen gelassen. Nach dieser Einwirkzeit wurde die Goldsubstrate wieder mit je 20 ml absolutiertem Toluol für ca. 30 Sekunden abgespült und die Lösemittelrückstände auf der Goldoberfläche mittels der Druckluftpistole entfernt. Die Substrate wurden anschließend versandfähig verpackt, wofür diese an der Unterseite mit Klebeband an einen Plastikbehälter befestigt wurden, welcher verschlossen und komplett mit Parafilm umwickelt wurde.

Die Messdaten der XPS-Analyse dieser drei Proben wird in den Abbildungen 59-61 gezeigt und die daraus resultierende Zusammensetzung der Oberflächen in Tabelle 5 präsentiert.

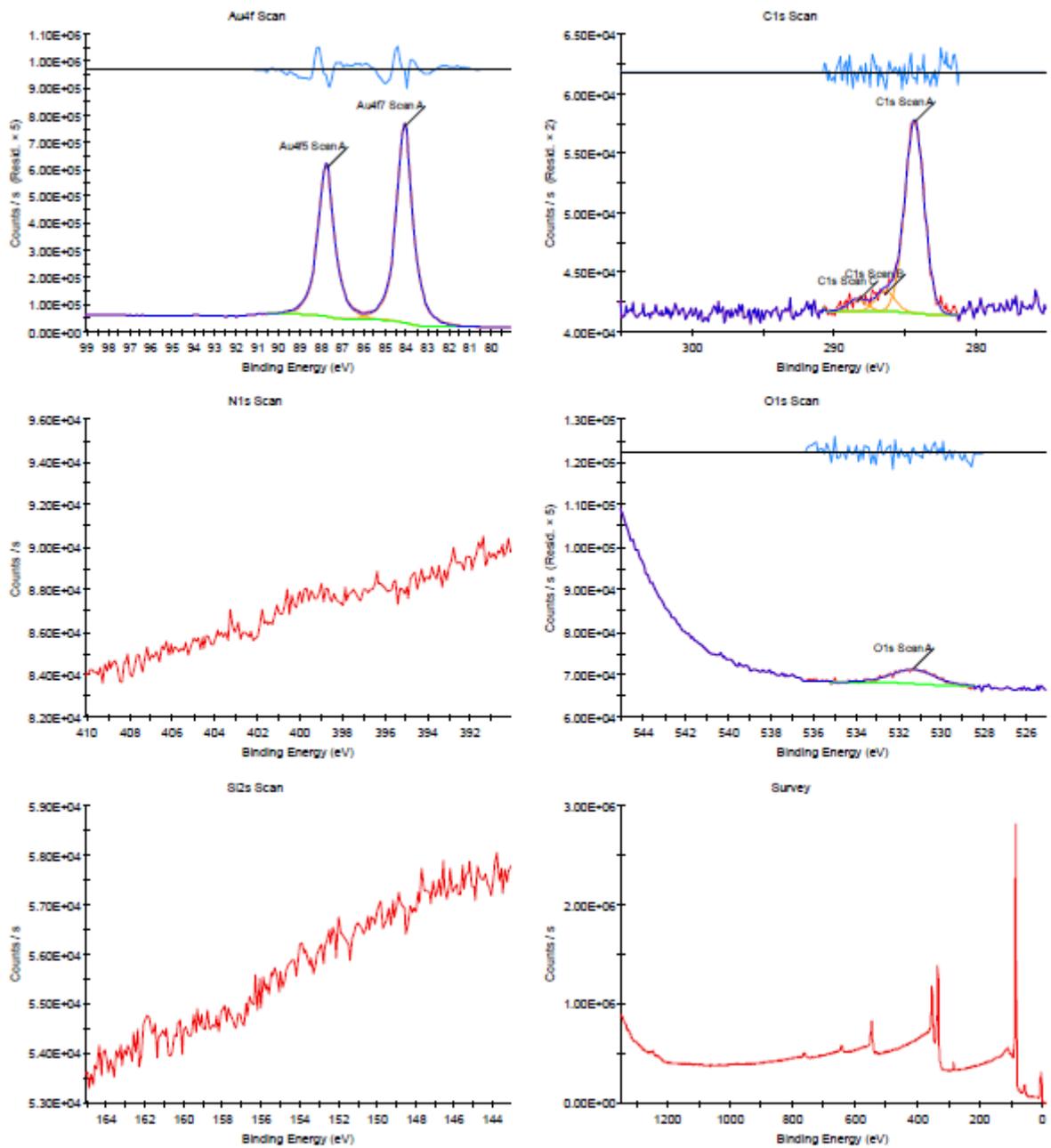


Abbildung 59: XPS-Spektren des nicht mit Carbenen behandelten Goldsubstrates (Blindprobe)

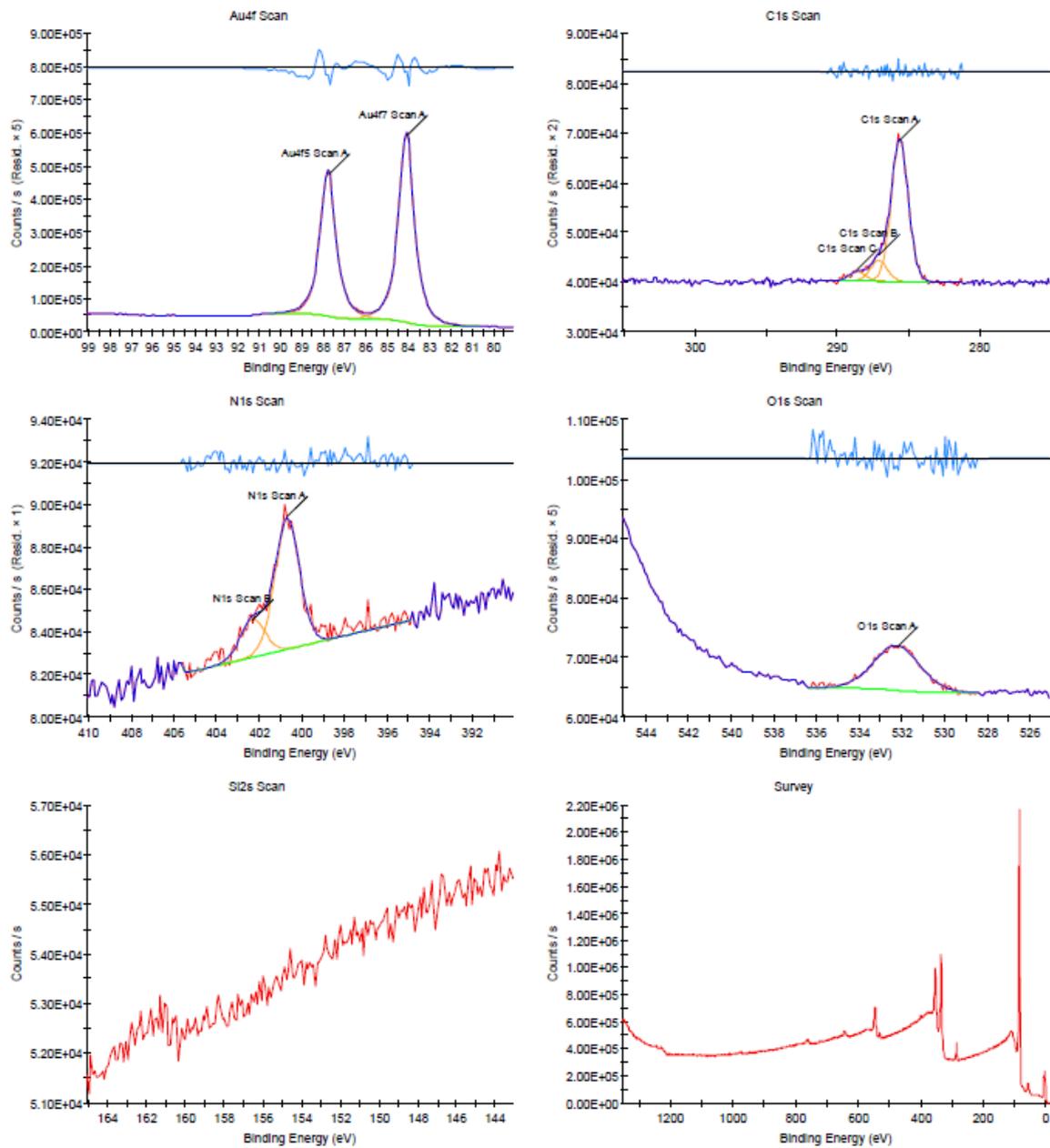


Abbildung 60: XPS-Spektren der mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (7) präparierten Goldoberfläche

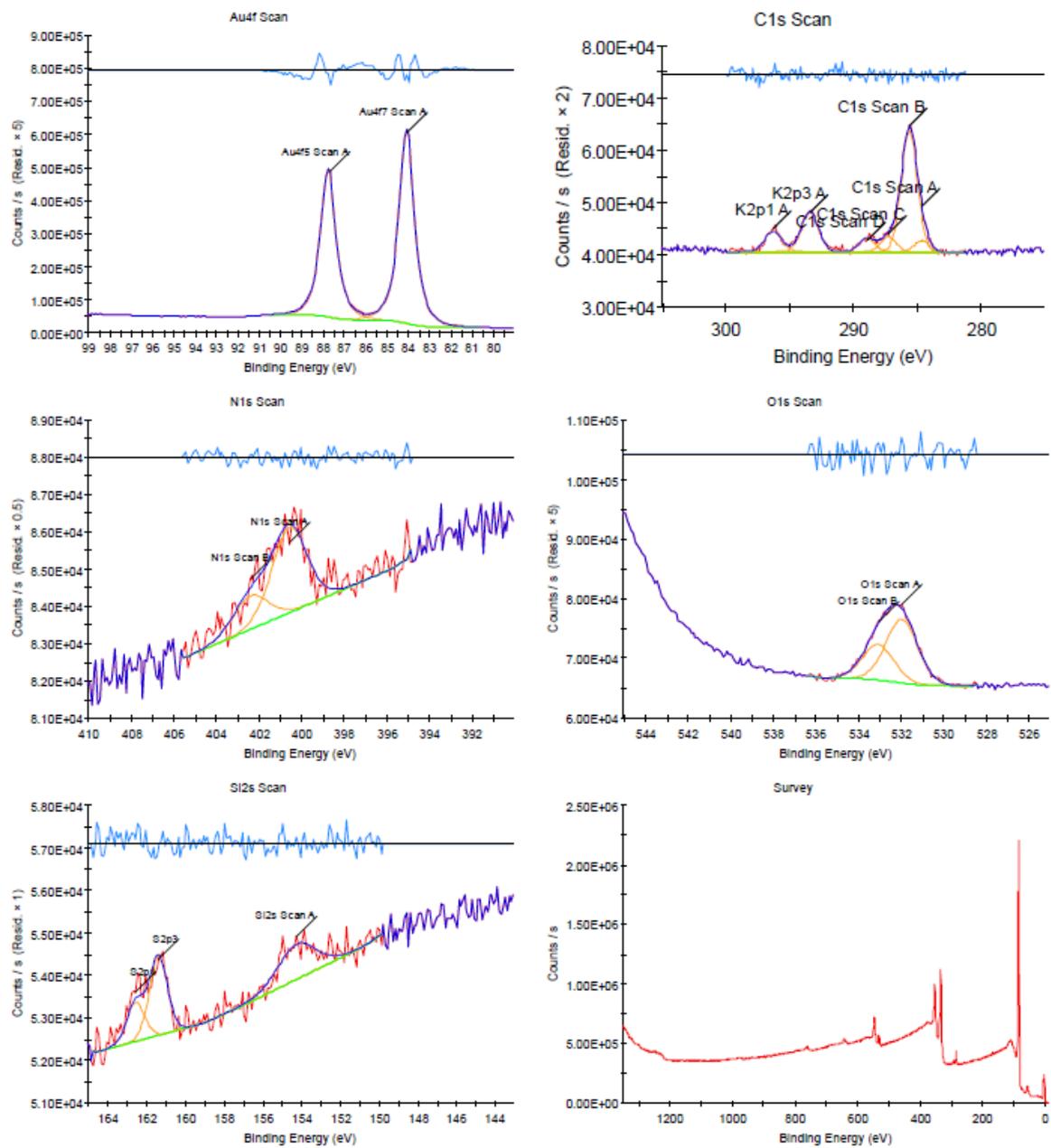


Abbildung 61: XPS-Spektren der mit 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**9**) präparierten Goldoberfläche

Tabelle 5: Prozentuale Verteilung der elementaren Zusammensetzung der präparierten Oberflächen

Probenbezeichnung	elementare Zusammensetzung in At%						
	Au	Si	S	C	K	N	O
Blindprobe	67,7	-	-	29,2	-	-	3,1
Präpariert mit 7	46,3	-	-	41,7	-	5,5	6,5
Präpariert mit 9	44,3	1,5	1,4	36,9	3,7	3,0	9,3

Betrachtet man die prozentuale Zusammensetzung der Goldoberflächen, so stechen zwei Aussagen direkt hervor. Zum einen lässt sich erkennen, dass auf der Oberfläche der Blindprobe kohlenstoff- und sauerstoffbasierte Verbindungen haften und zum anderen, dass es sich bei den mit den Carbenen **7** und **9** präparierten Substraten nicht um eine ausnahmslos mit Carbenen besetzte Goldoberfläche handelt. Neben den gemessenen Werten für Gold, welches wie bereits erwähnt aufgrund der Informationstiefe der Messmethode detektiert wird, wurde bei dem mit dem Carben **7** präparierten Substrat noch Sauerstoff auf der Oberfläche detektiert und bei dem mit dem Carben **9** präparierten Substrat neben dem Sauerstoff noch Silizium, Schwefel und Kalium.

Vergleicht man die Blindprobe mit den zwei mit Carben behandelten Substraten, so kann die Aussage getroffen werden, dass der detektierte Stickstoff ausschließlich von den Carbenen selbst herrührt. Ausgehend von dieser Annahme lässt sich anschließend feststellen, dass die gemessenen Werte für den Kohlenstoff im Verhältnis zu den detektierten Stickstoffwerten zu hoch sind, um ausschließlich von den entsprechenden Carbenen zu stammen. Aufgrund der Summenformeln für die Verbindungen **7** ($C_7H_{12}N_2$) und **9** ($C_{11}H_{20}N_2$) sollte die Stöchiometrie zwischen Stickstoff und Kohlenstoff bei 2 zu 7, bzw. 2 zu 11 liegen. Die tatsächlich gemessene Stöchiometrie liegt allerdings bei einem Verhältnis von 2 zu 15,2 für **7** und 2 zu 24,7 für **9**. Tabelle 6 fasst diesen Gedanken noch einmal zusammen:

Tabelle 6: Übersicht über die XPS-Daten der mit **7** und **9** modifizierten Goldsubstrate

		elementare Zusammensetzung in At%		Stöchiometrie	
		C	N	C	N
1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden 7 (C ₇ H ₁₂ N ₂)	erwartet	77.8	22.2	7	2
	gemessen	88.4	11.6	15.2	2
1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden 9 (C ₁₁ H ₂₀ N ₂)	erwartet	84.6	15.4	11	2
	gemessen	92.5	7.5	24.7	2

Betrachtet man anschließend den detektierten Sauerstoff, so stellt sich auch hier die Frage nach dessen Herkunft. Eine Kontamination während der Präparation der Goldsubstrat kann ausgeschlossen werden, da diese wie bereits beschrieben durchgehend unter einer Stickstoffatmosphäre innerhalb einer Glovebox durchgeführt wurde. Auch eine Kontamination durch das verwendete Lösemittel in Form von etwaigen Lösemittelrückständen ist nicht denkbar, da lediglich Toluol verwendet wurde. Eine Möglichkeit an dieser Stelle wäre eine Verunreinigung der Carbene (**7** und **9**) durch die entsprechenden Harnstoffderivate (**73** und **74**, siehe Abbildung 62)

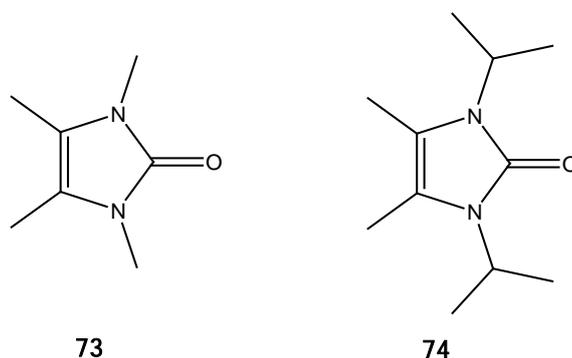


Abbildung 62: 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-on (**73**, links) und 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-on (**74**, rechts).

Allerdings sprechen auch hier zwei Fakten gegen diese Hypothese. Zum einen spricht die mittels XPS detektierte Stöchiometrie zwischen Stickstoff und

Sauerstoff dagegen. Erneut ausgehend von der Annahme, dass der detektierte Stickstoff ausschließlich von den auf der Oberfläche befindlichen Carbenen, bzw. in diesem Fall von den entsprechenden Harnstoffderivaten, beruht, so ist der prozentuale Anteil an Sauerstoff zu hoch. Das Verhältnis zwischen Stickstoff und Sauerstoff sollte in diesem Fall zwei zu eins betragen. Die gemessene Stöchiometrie beträgt allerdings ca. eins zu eins im Falle des mit **7** behandelten Substrates und ca. eins zu drei im Falle des mit **9** behandelten Substrates. Zum anderen liefern die NMR-Spektren der Carbene **7** und **9** keinerlei Hinweise für die Präsenz dieser Verbindungen (**73** und **74**). Die Abbildungen 63 bis 66 zeigen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **7** und **9** in Benzol- d_6 .

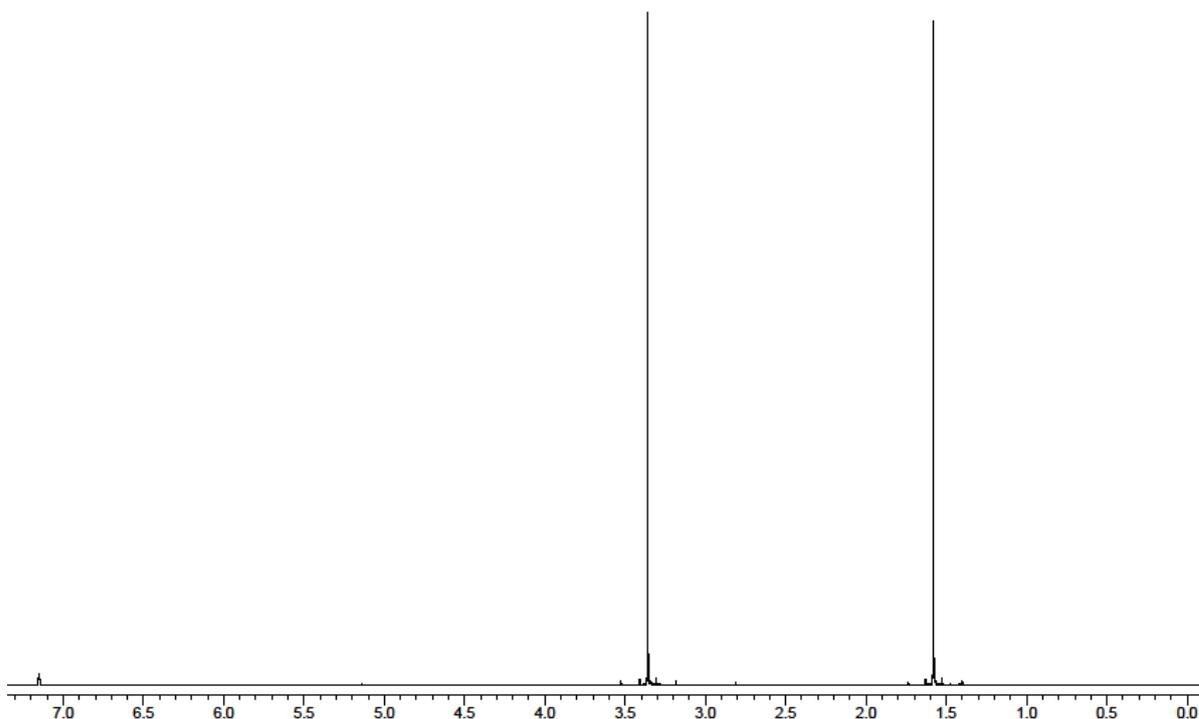


Abbildung 63: ^1H -NMR-Spektrum von 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (**7**). Zu erkennen sind die zwei Singuletts der insgesamt vier Methylgruppen bei $\delta = 1.58$ und 3.36 ppm.

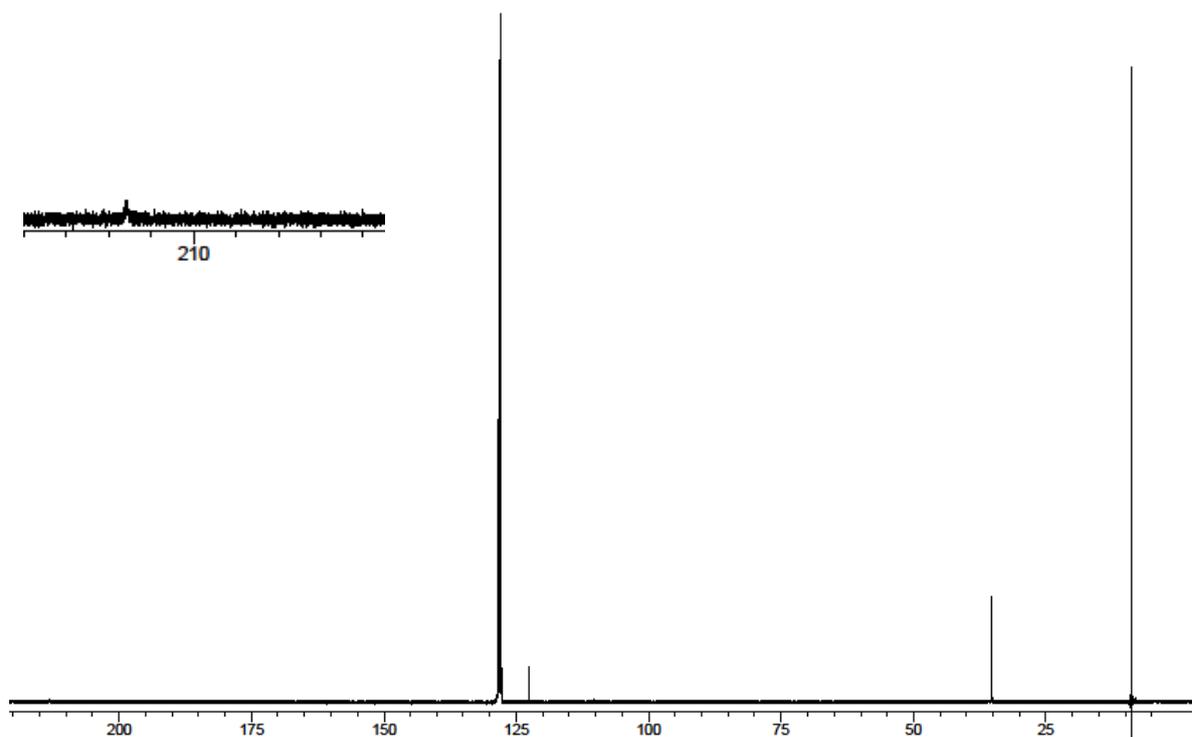


Abbildung 64: ^{13}C -NMR-Spektrum von 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (**7**). Zu erkennen sind neben dem Lösemittelsignal die insgesamt vier Signale des Carbons bei $\delta = 8.81$, 35.17 , 122.54 und 213.17 ppm, welches zur besseren Übersicht vergrößert wurde (oben links).

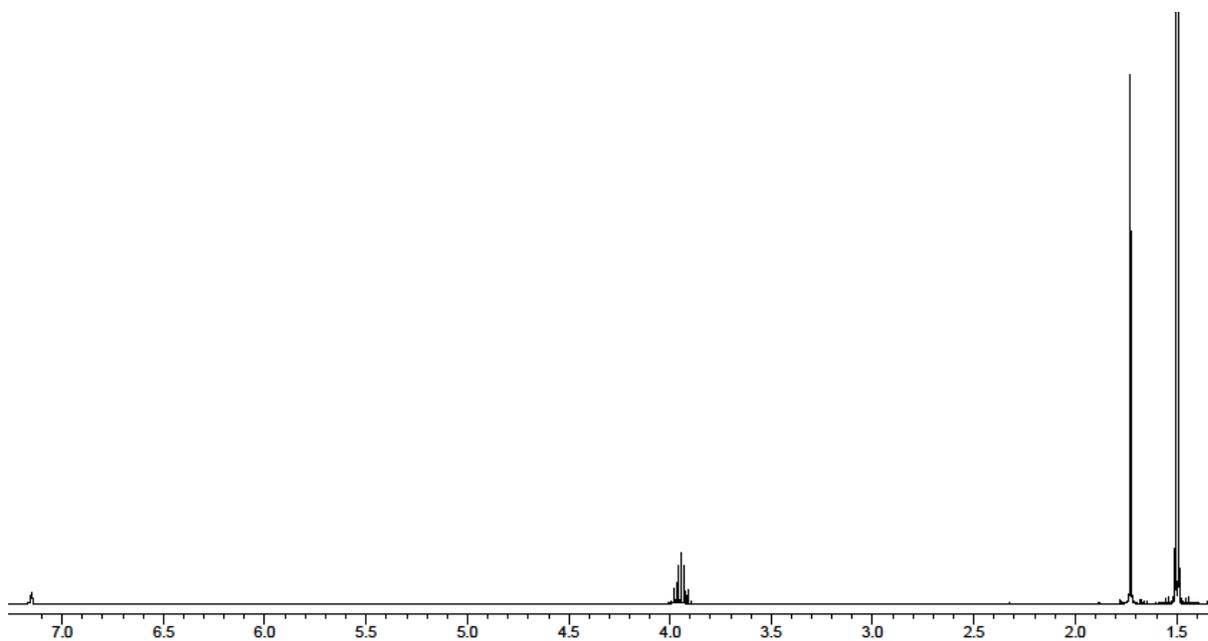


Abbildung 65: ^1H -NMR-Spektrum von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**9**). Zu erkennen sind das Septett der Methinprotonen der beiden Isopropylreste bei $\delta = 3.94$ ppm, das dazugehörige Dublett der insgesamt vier Methylgruppen der Isopropylreste bei $\delta = 1.50$ ppm, sowie ein Singulett bei $\delta = 1.73$ ppm für die beiden Methylgruppen in 4- und 5-Position des Ringsystems.

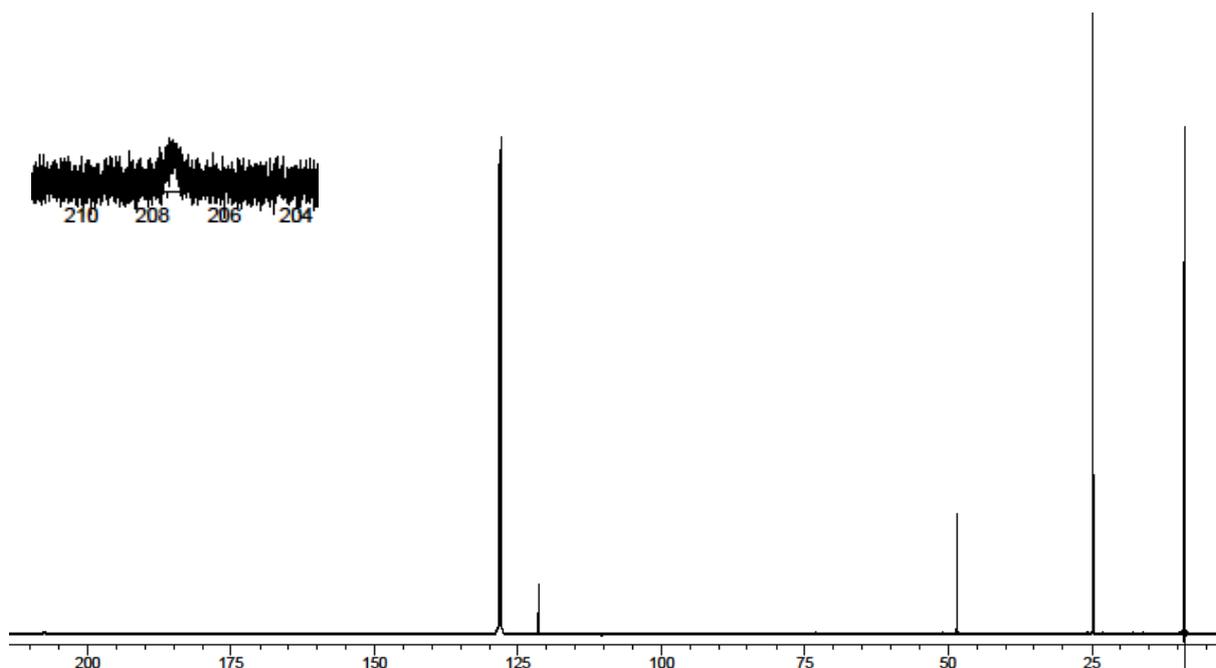


Abbildung 66: ^{13}C -NMR-Spektrum von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**9**). Zu erkennen sind neben dem Lösemittelsignal die insgesamt fünf Signale des Carbens bei $\delta = 8.83$, 24.70, 48.48, 121.41 und 207.41 ppm, welches zur besseren Übersicht vergrößert wurde (oben links).

Die Abwesenheit der Harnstoffderivate (**73** und **74**) lässt sich recht einfach anhand der beiden ^{13}C -NMR-Spektren belegen. In beiden Fällen sollte für eine solche Verbindung ein Signal bei einer Verschiebung in dem Bereich von ca. $\delta = 140$ -170 ppm auftreten^[26,93]. Ein solches Signal stünde für das sich zwischen den beiden Stickstoffatomen befindende C2-Atom. Wie in den Abbildungen 61 und 63 zu erkennen ist, befinden sich in diesem Bereich keinerlei Signale. Gleiches gilt im Falle des 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidens (**9**) auch für ein eventuelles Thioharnstoffderivat, welches aufgrund des mittels XPS detektierten Schwefels postuliert werden könnte. Auch an dieser Stelle deutet ein fehlendes Signal bei einer Verschiebung in dem Bereich von ca. $\delta = 150$ -170 ppm auf die Abwesenheit einer solcher Verbindung. Vielmehr deutet die mittels XPS detektierte Stöchiometrie von Schwefel zu Kalium mit einem Verhältnis von ca. 1 zu 2.7 auf eine Präsenz von Kaliumsulfid auf der Goldoberfläche, welches möglicherweise während der Filtration im Anschluss an die Carbensynthese nicht mit dem Filterkuchen abgetrennt wurde. Das auf diesem Goldsubstrat detektierte Silizium stammt wie bereits zuvor erwähnt wahrscheinlich von Schlifffettresten, die trotz des Kristallisationsschrittes nicht vollständig entfernt wurden. Da Schlifffette

in der Regel auf Polysiloxanen basieren, stellt dies ein Erklärungsansatz für den höheren Sauerstoffgehalt auf dem Goldsubstrat, welches mit dem Carben **9** behandelt wurde, im Gegensatz zu dem mit **7** behandelten dar.

Aufgrund der Vielzahl an Verunreinigungen auf dem mit **9** behandelten Goldsubstrat soll der folgende Gedanke lediglich an der mit dem Carben **7** behandelten Probe dargelegt werden.

Erneut unter der Annahme, dass der detektierte Stickstoff ausschließlich von den auf der Oberfläche befindlichen Carbenen (**7**) selbst herrührt und einer Stöchiometrie zwischen Stickstoff und Kohlenstoff von 2 zu 7, wurde die prozentualen Werte der Verbindung **7** ($C_7H_{12}N_2$) aus der gemessenen elementaren Zusammensetzung der Oberfläche des Goldsubstrates heraus gerechnet. Tabelle 7 zeigt die so berechneten Daten im Vergleich zu den mittels XPS-Analyse detektierten Werten für die Blindprobe.

Tabelle 7: Vergleich der XPS-Daten der Blindprobe und der theoretischen Zusammensetzung der mit **7** modifizierten Oberfläche nach Abzug der Carbenanteile

	elementare Zusammensetzung in At%		
	Au	C	O
Blindprobe	67.7	29.2	3.1
Präpariert mit 7 (theoretische Werte)	61.5	29.9	8.7

Ein direkter Vergleich zwischen den beiden Datensätzen ist selbstverständlich wissenschaftlich nicht ganz korrekt, da es sich zum einen um zwei voneinander unabhängige Substrate handelt und die Kontamination des mit **7** präparierten Goldsubstrates vor der Adsorption der Carbene unbekannt ist. Zum anderen ist auch der detektierte Goldgehalt abhängig von dem Bedeckungsgrad der Oberfläche, was in diesem Fall nicht berücksichtigt wurde. Dieses Gedankenexperiment soll lediglich verdeutlichen, dass bei dem mit **7** präparierten Goldsubstrat neben den adsorbierten Carbenen noch Kontaminationen auf der Substratoberfläche befinden, welche sich in ihrer elementaren Zusammensetzung und ihrer Quantität nicht signifikant von denen auf der Blindprobe befindlichen unterscheiden.

Man kann daher zu der Schlussfolgerung gelangen, dass Carbene prinzipiell in der Lage sind, auf einer Goldoberfläche zu binden. Allerdings sind sie nicht in der Lage, etwaige Kontaminationen der Goldoberfläche während des Adsorptionsprozesses zu verdrängen, wie es für den Selbstreinigungsprozess von Alkanthiolen bekannt ist. Man kann an dieser Stelle noch einen Schritt weiter gehen, indem man behauptet, dass die Carbene nicht nur neben den Verunreinigungen binden, sondern auch auf bzw. an diesen. Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei den auf der Blindprobe detektierte Verunreinigungen um kohlenstoff- und sauerstoffbasierte Verbindungen. Unter der zusätzlichen Annahme, dass sich auch Wasserstoff auf der Oberfläche befindet, welcher mittels der XP-Spektrometrie nicht detektiert werden kann, kommen an dieser Stelle eine Vielzahl von Verbindungen bzw. Verbindungsklassen in Betracht. Dies sind z. B. Carbonsäuren, Alkohole, Ketone, Aldehyde oder auch Verbindungen wie z. B. CO, CO₂, O₂ oder auch Wasser. Bereits in Kapitel 2 wurde auf die Reaktivität der Carbene im Allgemeinen hingewiesen. An dieser Stelle sollen exemplarisch Reaktionen von NHCs mit einigen der gerade erwähnten Verbindungen präsentiert werden. Abbildung 67 veranschaulicht eine Auswahl der Reaktivität von 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-yliden (**75**)^[83].

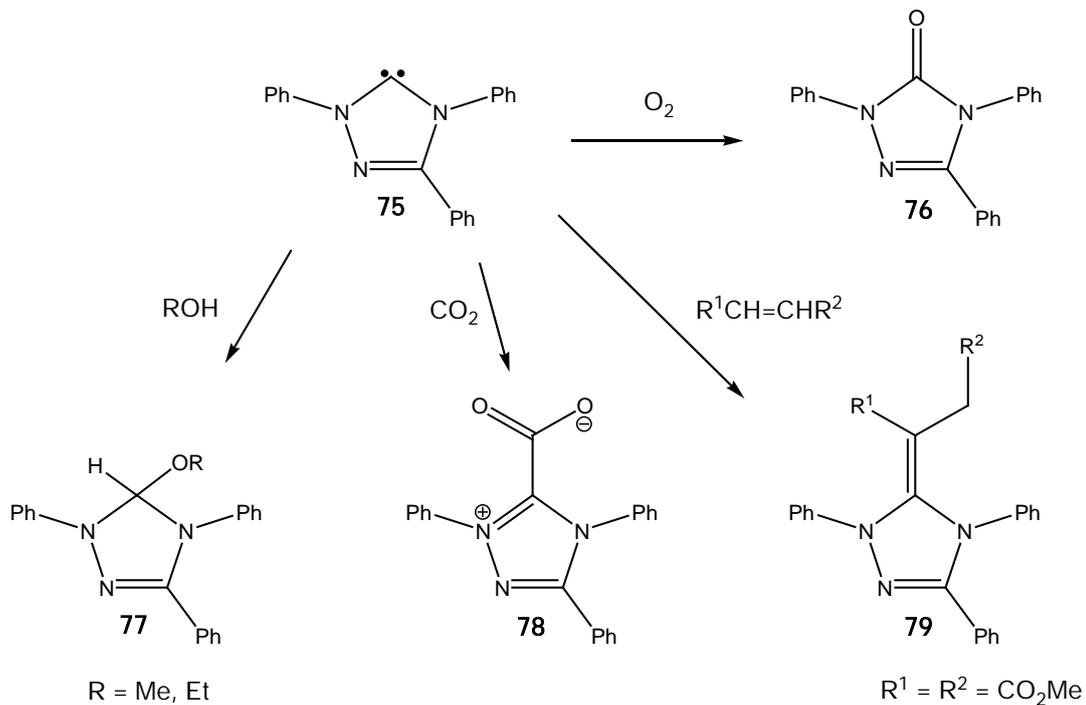


Abbildung 67: Reaktivität von 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-yliden (**75**) gegenüber Sauerstoff, Alkoholen, Kohlenstoffdioxid und Dimethylfumarat^[83].

Das Carben **75** reagiert mit Sauerstoff zum Harnstoffderivat **76**, mit Alkoholen durch Insertion in die O–H-Bindung zu **77**, mit CO_2 zum Betain **78** und mit Dimethylfumarat in einer [2+1]-Cycloaddition zu **79**.

Ebenfalls bekannt ist die Reaktivität von NHCs gegenüber Aldehyden. NHCs finden dabei in Form von Organokatalysatoren Verwendung z. B. für die Acyloinkondensation oder in Stetter-Reaktionen^[10].

Diese Beispiele sind selbstverständlich kein Beweis für eine hier vorliegende Reaktion der verwendeten Carbene (**7** und **9**) mit den Kontaminationen, welche sich auf der Goldoberfläche befinden, lassen diese Möglichkeit allerdings als sehr wahrscheinlich erscheinen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten NHCs in der Lage, sind auf Goldoberflächen zu binden. Sie sind dabei allerdings nicht in der Lage, vorhandene Kontaminationen der Goldoberfläche wirksam zu verdrängen und sind somit auch nicht in der Lage, eine hochgeordnete Monolage auszubilden.

3.2.3 Einordnung der Ergebnisse in die Literatur

Im Kenntnisstand wurde bereits auf die Publikation von Weidner *et al.* verwiesen, welche die erfolgreiche Herstellung eines NHC-basierten SAMs beschreibt^[25]. Wie bereits erwähnt, wurde in jener Arbeit das Carben 1,3-Diethylbenzimidazol-2-yliden (**32**) verwendet, welches mit seinem Dimer (**33**) in einem Wanzlick-Gleichgewicht vorliegt und es daher unklar ist, ob die Adsorption durch das Carben selbst erfolgt ist oder durch das Dimer. Man könnte aufgrund der im Rahmen dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse dahin gehend argumentieren, dass es wahrscheinlicher ist, dass die Adsorption durch das entsprechende Dimer erfolgt ist. Allerdings zeigte sich bei nochmaliger Studie der vorgestellten XPS-Daten dieser Publikation im Vergleich mit der dazugehörigen Diplomarbeit^[94], dass die Daten nicht korrekt wiedergegeben wurden. Tabelle 8 zeigt die von Weidner *et al.* publizierten XPS-Daten^[25].

Tabelle 8: Publierte XPS-Daten der mit **32** modifizierten Goldoberfläche^[25]

	Elementare Zusammensetzung in At% (Standardabweichung in Klammern)			
	Au	C	N	O
Theoretische Zusammensetzung	0	84.6	16.4*	0
Experimentelle Zusammensetzung	36.8 (1.4)	49.5 (2.1)	11.4 (0.2)	3.1 (0.5)
Experimentelle Zusammensetzung ohne Au	0	79.2 (1.6)	16.5 (0.7)	4.3 (0.9)

* Anhand der Summenformel für **32** ($C_{11}H_{14}N_2$): 15.4

Diese Werte zeigen eine insgesamt gute Übereinstimmung zwischen der theoretischen Zusammensetzung aufgrund der Summenformel von 1,3-Diethylbenzimidazol-2-yliden ($C_{11}H_{14}N_2$) (**32**) und der experimentell bestimmten. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass Werte für Sauerstoff und Stickstoff vertauscht wurden. Die tatsächlichen Ergebnisse stellen sich daher folgendermaßen dar (Tabelle 9).

Tabelle 9: Tatsächliche XPS-Daten der mit **32** modifizierten Goldoberfläche

	Elementare Zusammensetzung in At% (Standardabweichung in Klammern)			
	Au	C	N	O
Theoretische Zusammensetzung	0	84.6	15.4	0
Experimentelle Zusammensetzung	36.8 (1.4)	49.5 (2.1)	3.1 (0.5)	11.4 (0.2)
Experimentelle Zusammensetzung ohne Au	0	77.3 (1.6)	4.8 (0.9)	17.8 (0.7)

Betrachtet man diese Daten, so kann eine Analogie zu den Messdaten der mit **7** und **9** behandelten Goldsubstrate beobachtet werden. Zum einen liegt der Wert für den Sauerstoff in einer vergleichbaren Größenordnung (11.4 At% zu 6.52, bzw. 9.29 At%) und zum anderen liegt das Verhältnis zwischen Kohlenstoff und Stickstoff ebenfalls stark auf Seiten des Kohlenstoffs. Es wäre eine Stöchiometrie zwischen Stickstoff und Kohlenstoff von 2 zu 11 zu erwarten, tatsächlich beträgt dieses Verhältnis allerdings ca. 2 zu 32. Es liegt daher der Verdacht nahe, dass sich auch an dieser Stelle neben dem Diethylbenzimidazol-2-yliden (**32**) weitere Verbindungen auf der Goldoberfläche befinden, allerdings wurde die Substratpräparation auch mit THF als Lösemittel durchgeführt, so dass auch etwaige Lösemittelrückstände für die erhöhten Kohlen- und Sauerstoffwerte ursächlich sein können. Detailliertere Aussagen können an dieser Stelle nicht getroffen werden, da die zugehörigen NMR-Spektren sowie eine Vergleichsprobe in Form eines nicht mit Carben behandelten Goldsubstrat im Rahmen dieser Arbeit nicht vorliegen. Anhand der XPS-Daten ist es jedoch fraglich, inwieweit man auch an dieser Stelle von einer carbenbasierten SAM-Präparation sprechen kann.

In diesem Zusammenhang soll auch die im Kenntnisstand erwähnte Publikation von Johnson *et al.* nochmals betrachtet werden^[68]. In dieser wird die erfolgreiche Bildung einer NHC-basierten Monolage postuliert. Wie bereits im Kenntnisstand gezeigt, werden in jener Arbeit die Carbene **34** und **35** (siehe Seite 26, Abbildung 25) zur Modifizierung von Goldoberflächen verwendet. Die unterschiedlichen Substituenten in *para*-Position der Phenylringe hat folgende Gründe. Das Brom in Verbindung **34** dient als Indikator für diese Verbindung bei den XPS-

Untersuchungen, während der Propenylrest in **35** zur Anbindung eines Grubbs-Katalysators dient. Dieser hat die Funktion, auf der Goldoberfläche die ringöffnende metathetische Polymerisation eines Norbornen-Derivates zu katalysieren. Das Carben (**35**) mit den entstandenen Polymerketten konnte daraufhin mittels AFM (engl. *atomic force microscope*) gezeigt werden.

Die mit dem Carben **34** modifizierten Goldsubstrate wurden anfangs mittels QCM untersucht und es wurde festgestellt, dass die Gewichtszunahme der Oberfläche das theoretisch berechnete Maximum für eine Carben-Monolage deutlich übertrifft. Dies wird damit begründet, dass neben dem Carben (**34**) auch das zur Carbensynthese genutzte Kaliumhexamethyldisilazid (KHMDs) sich auf der Oberfläche anlagert. Anhand von XPS-Untersuchungen wird das Massenverhältnis der beiden Verbindungen auf 21 % Carben und 79 % HMDS* quantifiziert^[68]. Tabelle 10 zeigt die Daten der XPS-Messung für die mit **34** modifizierte Goldoberfläche.

Tabelle 10: Übersicht der XPS-Daten von **34**

	normalisierte Signalfläche in e ⁻³		
	C1s	N1s	Br3p
Experimentelle Zusammensetzung	27.4	1.04	0.17
Berechnete Zusammensetzung ohne Carben	25.79	0.87	-
Berechnete Zusammensetzung ohne Carben und HMDS	20.57	-	-

Das mittels XPS detektierte Brom konnte anhand von Kontrollmessungen eindeutig der Verbindung **34** zugeordnet werden^[68]. Anhand der Summenformel von **34** (C₁₉H₂₀Br₂N₂) lässt sich der dazugehörige Anteil an Kohlenstoff und Stick-

* Johnson *et al.* ^[68] beschreiben die Anlagerung des in der Carbensynthese genutzten KHMDs auf der Goldoberfläche. Bei der quantitativen Auswertung der XPS-Messungen wird allerdings ein Verhältnis von Carben zu HMDS angegeben. Aus dem Kontext heraus ist zu vermuten, dass es sich hierbei um das Hexamethyldisilazid-Anion handelt.

stoff berechnen. Folgt man den Autoren, so kann der restliche Stickstoff dem ebenfalls auf der Oberfläche gebundenen HMDS zugeordnet und auch hier der dazugehörige Kohlenstoffanteil berechnet werden. Rechnet man nun aus den experimentell bestimmten Daten wie in Tabelle 10 dargestellt sowohl die Carben- als auch die HMDS-Anteile heraus, so zeigt sich ein interessantes Ergebnis bezüglich des C1s-Signals. Nach Abzug dieser beiden Verbindungen verbleibt ein signifikanter Anteil an Kohlenstoff, der in der Publikation nicht erläutert wird. Dieser ist so hoch, dass er ca. 75 % des insgesamt auf der Oberfläche detektierten Kohlenstoffs ausmacht.

Dass Carbene auf Goldoberflächen binden, konnte anhand der AFM-Aufnahmen der Polymerketten, welche an **35** gebunden sind, eindrucksvoll gezeigt werden. Anhand der QCM- und XPS-Daten von **34** zeigt sich allerdings, dass an dieser Stelle nicht von einer NHC-Monolage gesprochen werden sollte. **34** und HMDS liegen bereits in einem stöchiometrischen Verhältnis von ca. eins zu zehn vor und darüber hinaus konnte die Herkunft von ca. 75 % des insgesamt auf der Oberfläche detektierten Kohlenstoffs nicht geklärt werden.

Die nochmalige Betrachtung der Publikationen von Johnson *et al.*^[68] und Weidner *et al.*^[25] zeigt, dass sich die publizierten XPS-Daten mit denen im Rahmen dieser Arbeit vorgelegten XPS-Ergebnisse hinsichtlich der Aussage decken, dass neben den entsprechenden Carbenen sich eine Vielzahl teils unbekannter Verbindungen auf den Goldoberflächen befinden. Es wird damit auch die Annahme bekräftigt, dass NHCs nicht in der Lage sind, vorhandene Kontaminationen der Goldoberfläche wirksam zu verdrängen

Eine jüngst veröffentlichte Publikation von Crudden *et al.*^[95] zeigt eine elegante Methode dennoch NHC-basierte SAMs herzustellen. Hierbei wird das Problem der Oberflächenkontamination dadurch umgangen, dass in einem ersten Schritt ein Dialkylsulfid-basierter SAM generiert wird. Die verwendeten Benzimidazol-basierten NHCs sind anschließend in der Lage die Dialkylsulfide vollständig zu verdrängen und selbst einen NHC-basierten SAM zu bilden. Die gebildeten NHC-basierten SAMs werden als thermisch und chemisch äußerst widerstandsfähig beschrieben.

Kapitel 4

Experimenteller Teil

Sofern nicht anders beschrieben, wurden alle luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen unter Anwendung von Standard Schlenkbedingungen in einer Inertgasatmosphäre (Stickstoff 5.0) gehandhabt. Besonders empfindliche Synthesen wurden in einer Glovebox vom Typ Unilab 2000 (Argon 5.0) mit integrierter Gasreinigung der Firma MBraun (Garching/D) durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach konventionellen Methoden getrocknet und unter einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre aufbewahrt. Das Entfernen von Lösungsmitteln und das Trocknen der Produkte erfolgte im Vakuum, wozu eine Drehschieberpumpe RV8 der Firma EDWARDS (Crawley/GB) mit zwischengeschalteter Flüssigstickstoff-Kühlfalle genutzt wurde.

Reinigungsschritte, die einer Zentrifuge bedurften, wurden an einer Rotina 46 RS der Firma HETTICH-ZENTRIFUGEN (Tuttlingen/D) durchgeführt.

Sämtliche Edukte, deren Synthese nicht beschrieben wird, waren kommerziell erhältlich und wurden, wie vom Anbieter bezogen, verwendet.

Lithiumdiisopropylamid (LDA) wurde mittels der Umsetzung von *n*-Butyllithium mit Diisopropylamin in Hexan bei Raumtemperatur synthetisiert, durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet.

1,1'-Diaminoferrocen (**39**), welches als Ausgangssubstanz für die Synthesen der ferrocenbasierten Carbene genutzt wurde, wurde nach einer dreistufigen literaturbekannten Vorschrift von Arnold *et al.* synthetisiert^[81].

4.1 Geräteparameter

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden entweder mit einem Spektrometer des Typs NMRS-500 (^1H -NMR: 499.9 MHz; ^{13}C NMR: 125.7 MHz) oder eines MR-400 (^1H -NMR: 399.9 MHz; ^{13}C NMR: 125.7 MHz) aufgenommen. Beide Spektrometer stammen von der Firma VARIAN (Palo Alto, CA / USA). Sämtliche Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Als Referenz diente bei ^1H -NMR-Spektren die Signale der Restprotonen der deuterierten Lösungsmittel^[96]. Die Zuordnung der ^{13}C -Verschiebungen geschah mittels empirischer Inkrement-Systeme.

ESI- und APCI-Massenspektren (MS/ESI, MS/APCI) wurden mit dem Quadrupol-Ionenfallen-Massenspektrometer FINNIGAN LCQDECA der Firma THERMO-QUEST (San José, CA / USA) aufgenommen. Die Datenerfassung und Steuerung wurde anhand eines Personalcomputers unter Windows 2000 (Microsoft Corp., USA) mit der Steuerungs- und Datenanalysesoftware Xcalibur (Version 1.3, ThermoQuest) durchgeführt. ESI-exakte Massenbestimmungen (HRMS/ESI) wurden auf dem Flugzeit-Massenspektrometer MICROTOF der Firma BRUKER DALTONICS (Bremen/D) unter Verwendung einer APOLLO™ „ION FUNNEL“ ESI-Ionenquelle durchgeführt. Die Massenkalisierung erfolgte unmittelbar vor der Probenmessung an Natriumformiat-Clustern oder mittels ESI-TUNE-MIX-STANDARD der Firma AGILENT (Waldbronn/D). Die Datenaufnahme und -auswertung erfolgten an Hand der Steuerungssoftware COMPASS 1.1 (Windows XP). MALDI-Massenspektren wurden mit einem BIFLEX IV der Firma BRUKER DALTONICS (Bremen/D) gemessen. Als Ionisationstechnik wurde ein Stickstoff-Laser mit einer Wellenlänge von 337 nm und 3 ns Pulsdauer angewendet. Als Matrix wurde 2-[(2E)-3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methylprop-2-enyliden]malononitril (DCTB) eingesetzt. Die Massenkalisierung erfolgte unmittelbar vor der Probenmessung an Polystyrol (Ag-Addukt).

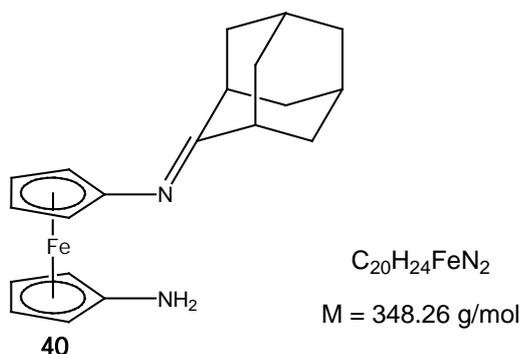
Die Elementaranalysen wurden mit einem Elementaranalysator des Typs Euro EA-CHNS der Firma HEKAtech (Wegberg/D) durchgeführt.

Die IR-Spektren wurden in Dichlormethan als Lösungsmittel und Referenz in einer Messzelle mit KBr-Scheiben gemessen. Es wurde das FT-IR-Spektrometer ALPHA-T der Firma BRUKER OPTICS (Ettlingen/D) verwendet und die Spektren mit Hilfe des Computerprogramms OPUS 6.5 (Windows XP) der gleichen Firma ausgewertet und bearbeitet. Die Lage der Signale sind in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ mit der Einheit cm^{-1} angegeben. Die Bandenintensitäten wurden mit stark (s), mittel (m) und schwach (w) bezeichnet.

Die XPS-Messungen wurden mittels eines K-Alpha-Spektrometer der Firma ThermoFisher Scientific (East Grinstead/GB) durchgeführt. Die aufgenommenen Daten wurden mit dem Computerprogramm Thermo Advantage ausgewertet. Alle Proben wurden mittels einer mikrofokussierten, monochromatischen Al K_{α} -Strahlung (30-400 μm Strahldurchmesser) gemessen. Für jede Probe wurden 16 separate Punkte gemessen und die gemessenen Spektren in einem vereinigt, um ein zufriedenstellendes Signal zu Rausch-Verhältnis zu erhalten. Die Spektren wurden auf das C1s-Signal von Kohlenwasserstoffen auf metallischem Cu, Ag und Au bei einer Bindungsenergie von 285.0 eV referenziert.

4.2 Verbindungen unter Verwendung von Adamantyl und Neopentyl als exocyclische Substituenten

4.2.1 1-Amino-1'-(2-adamantylimino)ferrocen



In einem 100 ml Schlenkcolben mit Wasserabscheider und Rückflusskühler wurden 3.00 g 1,1'-Diaminoferrrocen (**39**) (13.89 mmol), 2.09 g 2-Adamantanon (13.89 mmol) und 0.26 g *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (1.39 mmol) in 60 ml Toluol gelöst. Die Lösung wurde bei einer Ölbadtemperatur von 150 °C für drei Stunden refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung im Vakuum auf ca. 10 ml konzentriert und bei -40 °C zur Kristallisation gebracht. Man erhält einen hellbraunen mikrokristallinen Feststoff.

Ausbeute: 3.53 g (10.14 mmol; 73 %)

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): δ = 1.51-1.92 (m, 14H); 2.73 (s, 2H); 3.86-3.89 (m, 2H); 3.95-4.00 (m, 4H); 4.09-4.11 (m, 2H).

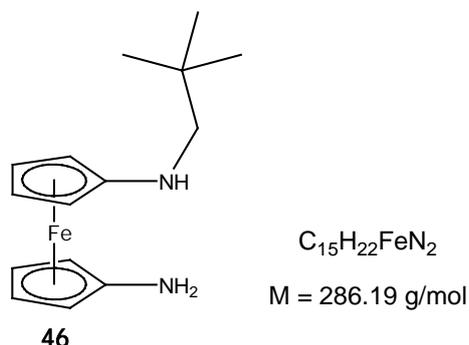
$^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol- d_6): δ = 28.1; 34.2; 35.3; 36.6; 38.8; 39.4; 44.0; 62.0; 64.0; 65.0; 65.9; 103.9; 104.9.

HRMS/ESI (+):

m/z = 349.135375 $[M+H]^+$

berechnet für $[C_{20}H_{25}FeN_2]^+ = 349.136167$

4.2.2 1-Amino-1'-neopentylaminoferrocen



In einem 100 ml Schlenk Kolben wurden 2.00 g 1,1'-Diaminoferrocen (**39**) (9.26 mmol) in 50 ml THF gelöst. Es wurden 1.01 ml Pivalaldehyd (9.26 mmol) und 2.0 g Molekularsieb 4 Å zu der Lösung hinzugegeben und der Ansatz für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Molekularsieb wurde mit Hilfe einer Umkehrfritte abfiltriert. Es wurden 0.53 g Lithiumaluminiumhydrid (13.89 mmol) zur Lösung gegeben und die entstandene Suspension für weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 1.00 ml entgastes Wasser (55.54 mmol) langsam hinzugegeben und die Suspension für eine weitere Stunde gerührt. Diese wurde in ein Schlenkzentrifugenrohr überführt und das entstandene Lithium- und Aluminiumhydroxid abzentrifugiert. Die Lösung wurde abdekantiert und das Zentrifugat noch zweimal mit je 30 ml THF gewaschen und zentrifugiert. Die vereinigten Lösungen wurden im Vakuum getrocknet und das ölige Rohprodukt in 10 ml Toluol aufgenommen und bei -40 °C zur Kristallisation gebracht. Man erhält einen hellbraunen mikrokristallinen Feststoff.

Ausbeute: 1.56 g (5.46 mmol, 59 %)

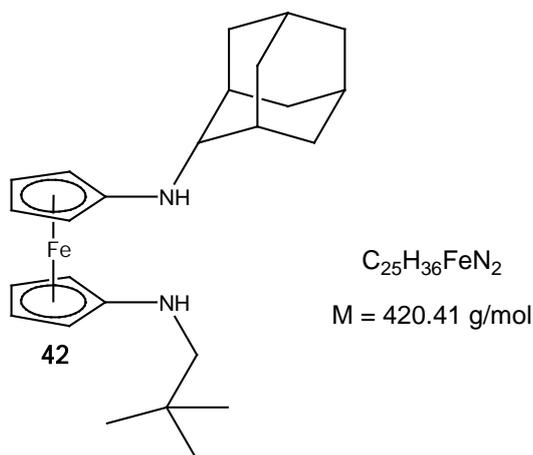
1H -NMR (Benzol- d_6): δ = 0.87 (s, 9H); 1.98 (s, 2H); 2.13 (s, 1H); 2.58 (d, 2H J = 6.9 Hz); 3.68 (s, 2H); 3.79 (s, 2H); 3.82 („d“, 4H).

^{13}C -NMR (Benzol- d_6): δ = 27.8; 31.5; 57.3; 59.4; 59.7; 63.6; 64.2; 105.6; 111.4.

HRMS/ESI (+): $m/z = 286.111692 [M]^+$ berechnet für $[C_{15}H_{22}FeN_2]^+ = 286.112692$ **CHN:**

gemessen: C 62.05 %; H 7.99 %; N 9.24 %

berechnet: C 62.95 %; H 7.75 %; N 9.79 %

4.2.3 1-(2-Adamantylamino)-1'-neopentylaminoferrocen

In einem 100 ml Schlenkcolben mit Wasserabscheider und Rückflusskühler wurden 1.48 g 1-Amino-1'-neopentylaminoferrocen (**46**) (5.17 mmol), 0.78 g 2-Adamantanon (5.17 mmol) und 0.10 g *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (0.52 mmol) in 50 ml Toluol gelöst. Die Lösung wurde bei einer Ölbadtemperatur von 150 °C für drei Stunden refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Toluol im Vakuum entfernt und der Rückstand in 30 ml THF gelöst. Es wurden 0.29 g Lithiumaluminiumhydrid (7.76 mmol) zu der Lösung hinzugegeben und die entstandene Suspension 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 0.56 ml entgastes Wasser (31.02 mmol) langsam hinzugegeben und die Suspension für eine weitere Stunde gerührt. Diese wurde in ein Schlenkzentrifugenrohr überführt und das entstandene Lithium- und Aluminiumhydroxid abzentrifugiert. Die Lösung wurde abdekantiert und das Zentrifugat noch

zweimal mit je 30 ml THF gewaschen. Die vereinigten Lösungen wurden im Vakuum getrocknet und das Rohprodukt wird in 10 ml Toluol aufgenommen und bei -40 °C zur Kristallisation gebracht. Man erhält einen hellbraunen mikrokristallinen Feststoff.

Ausbeute: 1.56 g (3.71 mmol, 72 %)

¹H-NMR (Benzol-*d*₆): δ = 0.91 (s, 9H); 1.36-1.48 (m, 2H); 1.49-1.56 (m, 1H); 1.61 (s, 1H); 1.63-1.81 (m, 6H); 1.90-1.99 (m, 4H); 2.12-2.23 (m, 1H); 2.28-2.32 (m, 1H); 2.70 (d, 2H, $J = 7.1$ Hz); 3.23 (s, 1H); 3.79 (s, 2H); 3.84 (s, 2H); 3.89 (s, 2H); 3.93 (s, 2H).

¹³C-NMR (Benzol-*d*₆): δ = 27.8; 27.9; 27.9; 32.0; 33.2; 37.7; 38.0; 56.7; 56.9; 60.0; 61.6; 63.4; 63.8; 110.7; 111.8.

HRMS/ESI (+):

$m/z = 420.221638$ [M]⁺

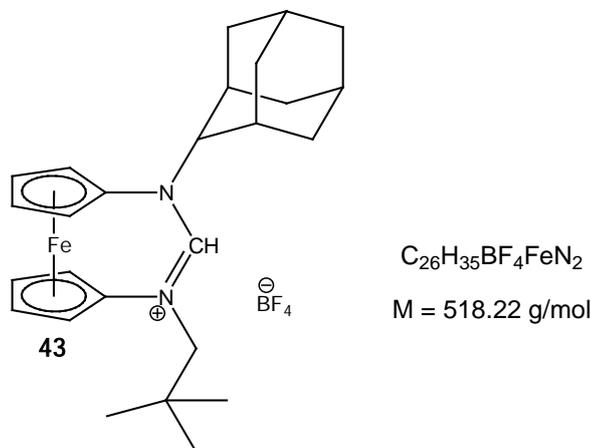
berechnet für [C₂₅H₃₆FeN₂]⁺ = 420.222243

CHN:

gemessen: C 71.22 %; H 9.22 %; N 5.75 %

berechnet: C 71.42 %; H 8.63 %; N 6.66 %

4.2.4 *N*-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentylformamidinium-[3]ferrocenophan-tetrafluoroborat



In einem 100 ml Schlenk Kolben mit Rückflusskühler wurden 1.51 g 1-(2-Adamantylamino)-1'-neopentylaminoferrocen (**42**) (3.59 mmol), 1.19 ml Triethylorthoformiat (7.18 mmol) und 0.38 g Ammoniumtetrafluoroborat (3.59 mmol) in 60 ml Toluol gelöst und drei Stunden refluxiert. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wurde nicht verbrauchtes Ammoniumtetrafluoroborat mittels einer Umkehrfritte entfernt und die Lösung im Vakuum auf ca. 15 ml konzentriert. Bei -40 °C wurde das Produkt zur Kristallisation gebracht. Man erhält einen braunen mikrokristallinen Feststoff.

Ausbeute: 1.12 g (2.16 mmol, 60 %)

$^1\text{H-NMR}$ (Chloroform- d_1): $\delta = 1.02$ (s, 9H); 1.61-1.69 (m, 2H); 1.71-1.79 (m, 2H); 1.82-1.97 (m, 6H); 2.41 (s, 2H); 3.79 (s, 2H); 4.07 (s, 1H); 4.38 (s, 4H); 4.61 (s, 2H); 4.66 (s, 2H); 7.88 (s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Chloroform- d_1): $\delta = 26.4$; 26.9; 27.9; 29.5; 30.6; 32.9; 36.8; 68.1; 68.4; 70.9; 72.2; 72.3; 92.8; 161.9.

HRMS/ESI (+):

$m/z = 431.213220$ [M] $^+$

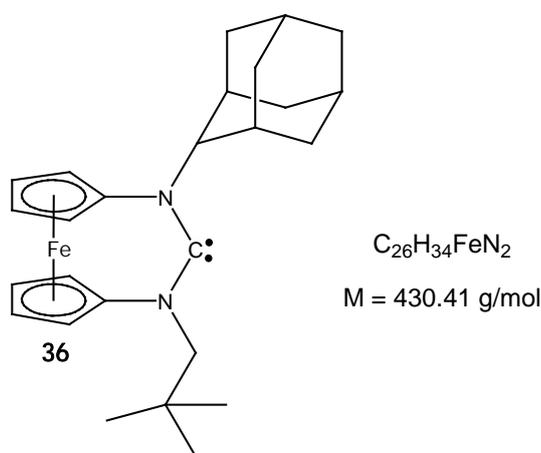
berechnet für $[C_{26}H_{35}FeN_2]^+ = 431.214418$

CHN:

gemessen: C 60.89 %; H 6.82 %; N 5.65 %

berechnet: C 60.26 %; H 6.81 %; N 5.41 %

4.2.5 *N*-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentyl-diaminocarben-[3]ferrocenophan



Zu einer Suspension aus 500 mg *N*-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentylformamidinium-[3]ferrocenophan-tetrafluoroborat (**43**) (0.96 mmol) in 5 ml THF, wurden in einem 25 ml Schlenkcolben 103 mg Lithiumdiisopropylamid (0.96 mmol) unter ständigem Rühren portionsweise hinzugegeben. Die Suspension wurde weitere 10 min bei Raumtemperatur gerührt, bis eine klare Lösung entstand. Das Lösemittel wurde anschließend im Vakuum entfernt, das Rohprodukt mit 15 ml Hexan aus dem Rückstand extrahiert und danach im Vakuum getrocknet. Zur Erhöhung der Reinheit wurde noch aus 2 ml Diethylether bei -20 °C umkristallisiert. Man erhält einen orangen mikrokristallinen Feststoff.

Ausbeute: 209 mg (0.49 mmol, 51 %)

¹H-NMR (Benzol-*d*₆): δ = 1.12 (s, 9H); 1.58 (d, 2H, $J = 12.2 \text{ Hz}$); 1.68-1.77 (m, 4H); 1.78-1.91 (m, 3H); 1.97 (s, 1H); 2.63 (d, 2H, $J = 11.9 \text{ Hz}$); 2.84 (s, 2H); 3.71 (s, 1H); 3.83-3.86 (m, 2H); 3.90-3.92 (m, 2H); 3.92-3.97 (m, 6H).

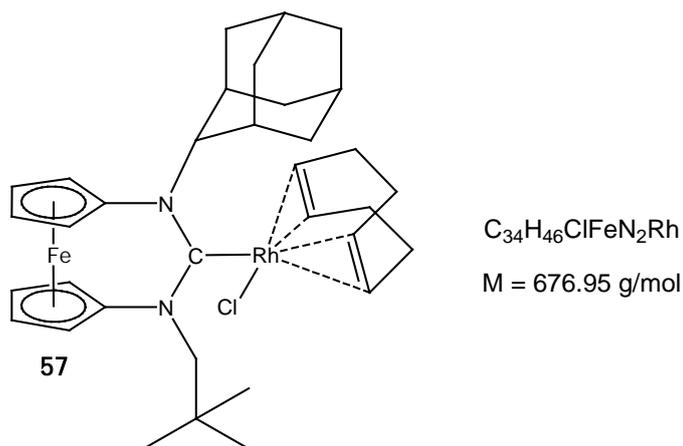
$^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol $-d_6$): $\delta = 28.3; 28.5; 29.1; 31.6; 31.7; 33.5; 38.5; 38.6; 67.3; 67.6; 69.7; 69.9; 70.9; 74.1; 101.5; 103.2; 264.5$.

HRMS/ESI (+):

$m/z = 431.213461$ $[\text{M}+\text{H}]^+$

berechnet für $[\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{FeN}_2]^+ = 431.214418$

4.2.6 $[N-(2\text{-Adamantyl})\text{-}N'\text{-neopentyl}]\text{diaminocarben-}[\text{3}]\text{ferrocenophan}]\text{chlorido}[(1,2,5,6\text{-}\eta)\text{-}1,5\text{-cyclooctadien}]\text{rhodium(I)}$



In einem 50 ml Schlenkcolben wurden 87 mg $N-(2\text{-Adamantyl})\text{-}N'\text{-neopentyl}]\text{diaminocarben}[\text{3}]\text{ferrocenophan}$ (**36**) (0.20 mmol) und 50 mg $\text{Di-}\mu\text{-chlorobis}[(1,2,5,6\text{-}\eta)\text{-}1,5\text{-cyclooctadien}]\text{dirhodium(I)}$ (0.10 mmol) in 10 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur für 20 Stunden gerührt. Der Rhodium–Carben-Komplex wurde säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt. Mit Dichlormethan als Laufmittel wurde zuerst unverbrauchtes $\text{Di-}\mu\text{-chlorobis}[(1,2,5,6\text{-}\eta)\text{-}1,5\text{-cyclooctadien}]\text{dirhodium(I)}$ eluiert und das Produkt anschließend als einzige Fraktion mit einem Laufmittelgemisch aus DCM und Ethylacetat (10:1) extrahiert. Das Lösemittelgemisch wurde im Vakuum entfernt. Man erhält einen gelben Feststoff.

Ausbeute: 112 mg (0.17 mmol, 83 %)

$^1\text{H-NMR}$ (Chloroform- d_1): $\delta = 1.02$ (s, 9H); 1.25-1.28 (m, 2H); 1.48-1.54 (m, 1H); 1.59-2.71 (m, 19H); 3.15-3.23 (m, 1H); 3.25-3.32 (m, 1H); 3.83-3.86 (m, 1H); 3.93-3.95 (m, 1H); 4.15- 4.25 (m, 6H); 4.28-4.31 (m, 1H); 4.84-4.95 (m, 2H); 6.60 (d, 1H, $J = 13.4$ Hz); 7.64 (s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Chloroform- d_1): $\delta = 26.9$; 27.6; 28.1; 29.2; 30.3; 31.2 (d, $J = 0.8$ Hz); 31.3; 31.8; 32.5; 33.8 (d, $J = 0.7$ Hz); 34.0; 34.3; 38.5; 40.4; 40.9; 67.3; 68.3; 68.7 (d, $J_{\text{RhC}} = 15.0$ Hz); 69.1; 69.4; 70.1; 70.3; 70.6; 70.9; 71.3 (d, $J_{\text{RhC}} = 14.7$ Hz); 71.4; 72.0; 93.2 (d, $J_{\text{RhC}} = 7.7$ Hz); 94.2 (d, $J_{\text{RhC}} = 7.1$ Hz); 96.8 (d, $J = 1.5$ Hz); 98.9 (d, $J = 1.6$ Hz); 226.7 (d, $J_{\text{RhC}} = 46.0$ Hz).

HRMS/ESI (+):

$m/z = 641.206411$ [M-Cl] $^+$

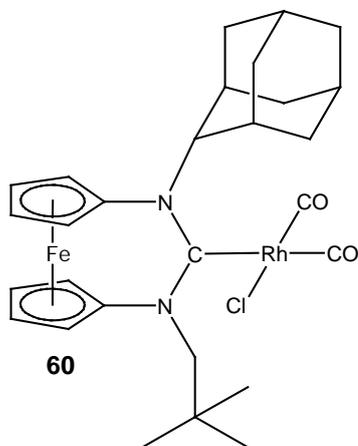
berechnet für $[\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{FeN}_2\text{Rh}]^+ = 641.206047$

CHN:

gemessen: C 60.51 %; H 7.02 %; N 4.15 %

berechnet: C 60.32 %; H 6.85 %; N 4.14 %

4.2.7 [N-(2-Adamantyl)-N'-neopentyldiaminocarben- [3]ferrocenophan]dicarbonylchloridorhodium(I)



In einer dickwandigen „Rotaflo“-Ampulle (50 ml) wurden 60 mg [N-(2-Adamantyl)-N'-neopentyldiaminocarben[3]ferrocenophan]chlorido[(1,2,5,6- η)-1,5-cyclooctadien]rhodium(I) (**57**) (0.09 mmol) in 10 ml THF gelöst. Die THF-Lösung wurde mittels flüssigem Stickstoff eingefroren und die Atmosphäre im Vakuum entfernt und durch eine Stickstoffatmosphäre ersetzt. Dieser Vorgang wurde noch zweimal wiederholt, wobei im letzten Schritt anstatt der Stickstoffatmosphäre eine Kohlenstoffmonoxidatmosphäre eingeführt wurde. Nach dem Auftauen wurde die Reaktionslösung für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel. Unverbrauchtes Edukt und ungebundenes 1,5-Cyclooctadien wurden mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan und Ethylacetat (10:1) eluiert und das [N-(2-Adamantyl)-N'-neopentyldiaminocarben[3]ferrocenophan]dicarbonylchloridorhodium(I) (**60**) anschließend als einzige Fraktion mit Ethylacetat extrahiert. Das Ethylacetat wurde im Vakuum entfernt und man erhält einen orange-gelben Feststoff.

Ausbeute: 35 mg (0.06 mmol, 63 %)

$^1\text{H-NMR}$ (Chloroform- d_1): $\delta = 0.94$ (s, 9H); 1.23-1.35 (m, 2H); 1.52-1.55 (m, 1H); 1.61-1.68 (m, 3H); 1.76-1.82 (m, 1H); 1.83-1.89 (m, 1H); 1.89-1.94 (m, 1H); 2.02-2.09 (m, 2H); 2.13-2.15 (m, 1H); 2.21-2.27 (m, 2H); 3.54 (d, 1H, $J = 14.2$ Hz); 4.21-4.31 (m, 8H); 5.77 (d, 1H, $J = 14.2$ Hz); 6.41 (s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Chloroform- d_1): $\delta = 26.9$; 27.8; 29.0; 31.3; 31.4; 32.3; 32.7; 35.2; 38.2; 39.9; 41.0; 67.6; 67.7; 68.7; 69.3; 70.6; 70.8; 71.3; 71.5; 71.8; 73.1; 96.3 (d, $J = 1.4$ Hz); 98.4 (d, $J = 1.5$ Hz); 183.6 (d, $J_{\text{RhC}} = 78.0$ Hz); 186.6 (d, $J_{\text{RhC}} = 54.9$ Hz); 214.4 (d, $J_{\text{RhC}} = 38.9$ Hz).

HRMS/ESI (+):

$m/z = 647.060792$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$

berechnet für $[\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{ClFeN}_2\text{NaO}_2\text{Rh}]^+ = 647.060548$

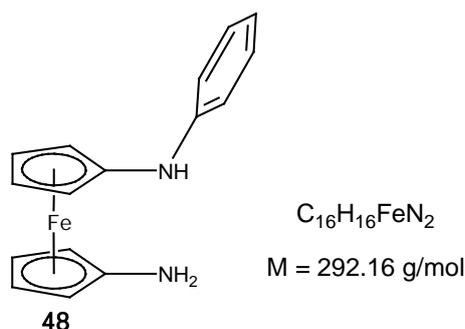
CHN:

gemessen: C 54.17 %; H 5.62 %; N 4.25 %

berechnet: C 53.83 %; H 5.49 %; N 4.48 %

4.3 Verbindungen unter Verwendung von Phenyl und Neopentyl als exocyclische Substituenten

4.3.1 1-Amino-1'-anilinoferrocen



In einem 200 ml Young-Gefäß wurden 0.53 g Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) (0.58 mmol) und 0.51 g 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (0.93 mmol) in 70 ml Toluol gelöst. 2.78 g Natrium-*tert*-butanolat (28.93 mmol) und 3.64 ml Brombenzol (23.14 mmol) wurden hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung aus 5.00 g 1,1'-Diaminoferrocen (**39**) (23.14 mmol) in 40 ml Toluol hinzugefügt und die Reaktionslösung für 72 Stunden auf 110 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch in 150 ml entgastes Wasser gegeben und die organische Phase abdekantiert. Die wässrige Phase wurde fünfmal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und von diesem mittels einer Umkehrfritte getrennt. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockene eingeeengt und das Rohprodukt aus 20 ml Toluol kristallisiert. Man erhält einen braunen mikrokristallinen Feststoff.

Die zur Elementaranalyse verwendete Substanz wurde zusätzlich zu einem Pulver verrieben und anschließend für 14 h bei ca. 40 °C im Vakuum von etwaigen Toluolresten befreit.

Ausbeute: 1.69 g (5.79 mmol, 25 %)

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): $\delta = 1.51$ (s, 2H); 3.56 (s, 2H); 3.70 (s, 2H); 3.88 (s, 2H); 4.12 (s, 2H); 5.73 (s, 1H); 6.75-6.82 (m, 1H); 6.87-6.92 (m, 2H); 7.17-7.24 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol- d_6): $\delta = 59.7$; 64.3; 66.3; 67.1; 95.4; 104.1; 114.3; 117.9; 129.5; 148.8.

HRMS/ESI (+):

$m/z = 292.065088$ $[\text{M}]^+$

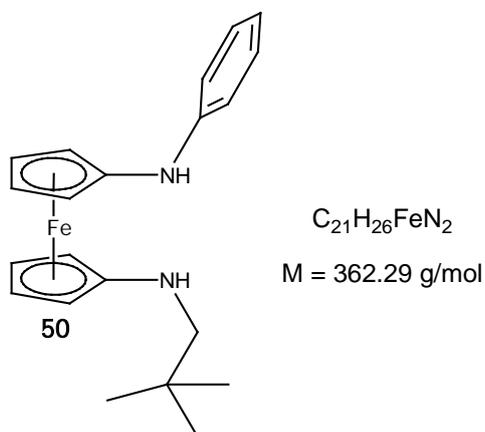
berechnet für $[\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{FeN}_2]^+ = 292.065742$

CHN:

gemessen: C 66.43 %; H 5.70 %; N 8.99 %

berechnet: C 65.78 %; H 5.52 %; N 9.59 %

4.3.2 1-Anilino-1'-neopentylaminoferrocen



In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 2.0 g 1-Amino-1'-anilinoferrocen (**48**) (6.85 mmol) in 50 ml THF gelöst. Es wurden 0.74 ml Pivalaldehyd (6.85 mmol) und 2.0 g Molekularsieb 4 Å zu der Lösung hinzugegeben und der Ansatz wurde 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Molekularsieb wurde mit Hilfe einer Umkehrfritte abfiltriert. Es wurden 0.39 g Lithiumaluminiumhydrid (10.27 mmol) zu der Lösung hinzugegeben und die entstandene Suspension für weitere 20 Stun-

den bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 0.74 ml entgastes Wasser (41.07 mmol) langsam hinzugegeben und die Suspension für eine weitere Stunde gerührt. Diese wurde in ein Schlenkzentrifugenrohr überführt und das entstandene Lithium- und Aluminiumhydroxid abzentrifugiert. Die Lösung wurde abdekantiert und das Zentrifugat noch zweimal mit je 30 ml THF gewaschen. Die vereinigten Lösungen wurden im Vakuum getrocknet und das ölige Rohprodukt in 10 ml Toluol aufgenommen und bei -40 °C zur Kristallisation gebracht. Man erhält einen hellbraunen mikrokristallinen Feststoff.

Ausbeute: 2.11 g (5.82 mmol, 85 %)

¹H-NMR (Benzol-*d*₆): δ = 0.81 (s, 9H); 1.97 (t, 1H, $J = 6.9$ Hz); 2.51 (d, 2H, $J = 6.9$ Hz); 3.72 (s, 2H); 3.82 (s, 2H); 3.94 (s, 2H); 4.15 (s, 2H); 4.96 (s, 1H); 6.75-6.82 (m, 1H); 6.89 („d“, 2H); 7.10-7.20 (m, 2H).

¹³C-NMR (Benzol-*d*₆): δ = 27.7; 31.6; 59.7; 64.1; 64.4; 65.3; 98.4; 111.7; 114.7; 118.5; 129.4; 147.7.

HRMS/ESI (+):

$m/z = 362.143463$ [M]⁺

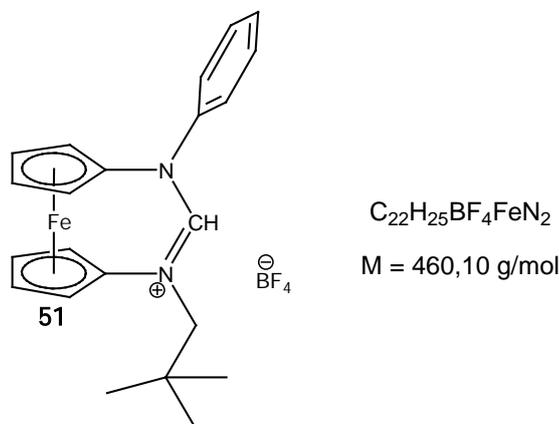
berechnet für [C₂₁H₂₆FeN₂]⁺ = 362.143992

CHN:

gemessen: C 68.67 %; H 7.07 %; N 7.73 %

berechnet: C 69.62 %; H 7.23 %; N 7.73 %

4.3.3 *N*-Neopentyl-*N'*-phenylformamidinium- [3]ferrocenophan-tetrafluoroborat



In einem 100 ml Schlenk Kolben mit Rückflusskühler wurden 2.00 g 1-Anilino-1'-neopentylaminoferrrocen (**50**) (5.52 mmol), 1.84 ml Triethylorthoformiat (11.04 mmol) und 0.58 g Ammoniumtetrafluoroborat (5.52 mmol) in 60 ml Toluol gelöst und drei Stunden refluxiert. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wurde mittels einer Umkehrfritte filtriert, wobei unverbrauchtes Ammoniumtetrafluoroborat und das Produkt als Filterkuchen zurückblieben. Das Produkt wurde anschließend in 20 ml THF aufgenommen und erneut filtriert. Die Lösung wurde im Vakuum auf ca. 4 ml konzentriert und das Produkt bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation gebracht. Man erhält braun-gelbe Kristalle.

Ausbeute: 380 mg (0.83 mmol, 15 %)

$^1\text{H-NMR}$ (Chloroform- d_1): $\delta = 1.03$ (s, 9H); 3.87 (s, 2H); 4.40-4.45 (m, 4H); 4.87 („d“, 4H); 7.33-7.46 (m, 3H); 7.55 („d“, 2H); 8.15 (s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Chloroform- d_1): $\delta = 27.8$; 32.9; 68.5; 68.8; 71.9; 72.5; 72.8; 93.8; 94.3; 123.8; 129.2; 130.1; 142.8; 162.0.

HRMS/ESI (+):

$m/z = 373.136510$ [M] $^+$

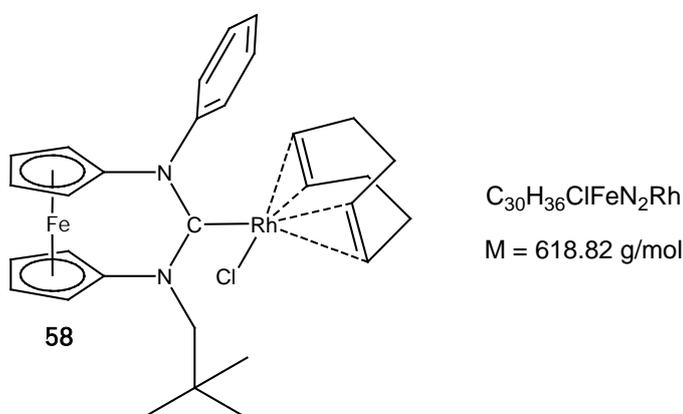
berechnet für $[C_{22}H_{25}FeN_2]^+ = 373.136188$

CHN:

gemessen: C 57.07 %; H 5.53 %; N 5.98 %

berechnet: C 57.43 %; H 5.48 %; N 6.09 %

4.3.4 [N-Neopentyl-N'-phenyldiaminocarben[3]ferrocenophan]chlorido[(1,2,5,6- η)-1,5-cyclooctadien]rhodium(I)



In einem 50 ml Schlenkcolben wurden 75 mg *N*-Neopentyl-*N'*-phenylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluoroborat (**51**) (0.16 mmol) und 40 mg Di- μ -chlorobis[(1,2,5,6- η)-1,5-cyclooctadien]dirhodium(I) (0.08 mmol) in 10 ml THF gelöst. 17 mg Lithiumdiisopropylamid (0.16 mmol) wurden unter ständigem Rühren portionsweise hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur für 20 Stunden gerührt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt. Mit Dichlormethan als Laufmittel wurde zuerst unverbrauchtes Di- μ -chlorobis[(1,2,5,6- η)-1,5-cyclooctadien]dirhodium(I) eluiert und das Produkt anschließend als einzige Fraktion mit einem Laufmittelgemisch aus DCM und Ethylacetat (10:1) extrahiert. Das Lösemittelgemisch wurde im Vakuum entfernt. Man erhält einen gelben Feststoff.

Ausbeute: 78 mg (0.13 mmol, 79 %)

$^1\text{H-NMR}$ (Chloroform- d_1): $\delta = 1.00$ (s, 9H); 1.24-1.32 (m, 3H); 1.46-1.64 (m, 3H); 1.87-1.96 (m, 1H); 2.04-2.14 (m, 1H); 2.36-2.47 (m, 1H); 2.69-2.75 (m, 1H); 3.42-3.48 (m, 1H); 4.14-4.18 (m, 2H); 4.18-4.20 (m, 2H); 4.26-4.29 (m, 2H); 4.42-4.45 (m, 1H); 4.61-4.72 (m, 2H); 4.66 (d, 1H, $J = 13.9$ Hz); 5.68 (d, 1H, $J = 13.9$ Hz); 7.33 („d“, 1H); 7.41 („t“, 2H); 7.98 (s, 2H, br).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Chloroform- d_1): $\delta = 27.1$; 28.6; 29.3; 29.6 (d, $J = 1.2$ Hz); 32.1; 34.1 (d, $J = 1.2$ Hz); 66.4; 67.2; 67.4; 68.0; 68.1 (d, $J_{\text{RhC}} = 15.6$ Hz); 68.2 (d, $J_{\text{RhC}} = 15.1$ Hz); 70.7; 70.8; 71.1; 71.3; 72.5; 94.7 (d, $J_{\text{RhC}} = 7.1$ Hz); 95.0 (d, $J_{\text{RhC}} = 7.1$ Hz); 97.7 (d, $J = 1.6$ Hz); 100.9 (d, $J = 1.8$ Hz); 126.9; 128.4; 128.7; 146.5; 224.7 (d, $J_{\text{RhC}} = 45.7$ Hz).

HRMS/ESI (+):

$m/z = 583.125908$ $[\text{M-Cl}]^+$

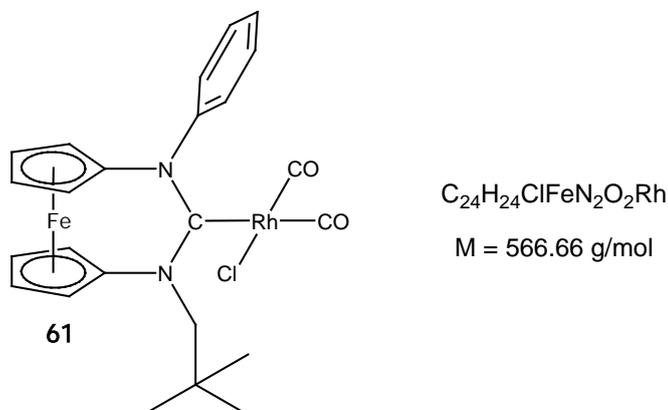
berechnet für $[\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{FeN}_2\text{Rh}]^+ = 583.127785$

CHN:

gemessen: C 58.40 %; H 5.95 %; N 4.24 %

berechnet: C 58.23 %; H 5.86 %; N 4.53 %

4.3.5 [N-Neopentyl-N'-phenyldiaminocarben[3]ferrocenophan]dicarbonylchloridorhodium(I)



In einer dickwandigen „Rotaflo“-Ampulle (50 ml) wurden 50 mg [N-Neopentyl-N'-phenyldiaminocarben[3]ferrocenophan]chlorido[(1,2,5,6- η)-1,5-cyclooctadien]rhodium(I) (**58**) (0.08 mmol) in 10 ml THF gelöst. Die THF-Lösung wurde mittels flüssigem Stickstoff eingefroren und die Atmosphäre im Vakuum entfernt und durch eine Stickstoffatmosphäre ersetzt. Dieser Vorgang wurde noch zweimal wiederholt, wobei im letzten Schritt anstatt der Stickstoffatmosphäre eine Kohlenstoffmonoxidatmosphäre eingeführt wurde. Nach dem Auftauen wurde die Reaktionslösung für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel. Unverbrauchtes Edukt und ungebundenes 1,5-Cyclooctadien wurden mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan und Ethylacetat (10:1) eluiert und das [N-Neopentyl-N'-phenyldiaminocarben[3]ferrocenophan]dicarbonylchloridorhodium(I) (**61**) anschließend als einzige Fraktion mit Ethylacetat extrahiert. Das Ethylacetat wurde im Vakuum entfernt und man erhält einen orange-gelben Feststoff.

Ausbeute: 42 mg (0.07 mmol, 91 %)

¹H-NMR (Chloroform-*d*₁): δ = 0.99 (s, 9H); 3.51 (d, 1H, *J* = 14.2 Hz); 4.20 (s, 1H); 4.25 (s, 1H); 4.28 (s, 1H); 4.34 (s, 1H); 4.36 (s, 1H); 4.41 (s, 2H); 4.44 (s, 1H); 5.67 (d, 1H, *J* = 14.2 Hz); 7.30-7.34 (m, 1H); 7.37 („t“, 2H); 7.52 (s, 2H, br).

^{13}C -NMR (Chloroform- d_1): δ = 29.0; 32.7; 66.6; 67.0; 67.40; 67.41; 70.3; 71.2; 71.8; 71.9; 72.9; 97.7 (d, J = 1.5 Hz); 99.9 (d, J = 1.5 Hz); 128.0; 128.6; 129.1; 145.9; 183.3 (d, J_{RhC} = 78.5 Hz); 186.5 (d, J_{RhC} = 54.8 Hz); 214.3 (d, J_{RhC} = 39.6 Hz).

HRMS/ESI (+):

m/z = 531.023319 [M-Cl] $^+$

berechnet für $[\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{FeN}_2\text{O}_2\text{Rh}]^+ = 531.023676$

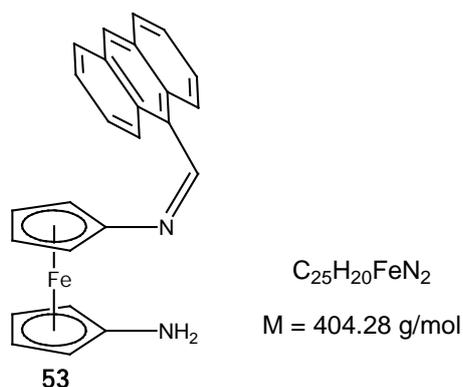
CHN:

gemessen: C 51.20 %; H 4.64 %; N 5.30 %

berechnet: C 50.87 %; H 4.27 %; N 4.94 %

4.4 Verbindungen unter Verwendung von 9-Anthracenylmethyl und Neopentyl als exocyclische Substituenten

4.4.1 1-Amino-1'-(9-anthracenylmethylimino)ferrocen



In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 3.00 g 1,1'-Diaminoferrocen (**39**) (13.89 mmol) in 50 ml Toluol gelöst. Es wurden 2.86 g 9-Anthracencarbaldehyd (13.89 mmol) und 2.0 g Molekularsieb 4 Å zu der Lösung hinzugegeben und der Ansatz wurde für 7 Stunden auf 85 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Molekularsieb mit Hilfe einer Umkehrfritte abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vakuum auf ca. 10 ml konzentriert und das Produkt bei -40 °C zur Kristallisation gebracht. Man erhält einen schwarzen mikrokristallinen Feststoff.

Ausbeute: 3.03 g (7.50 mmol, 54 %)

1H -NMR (Benzol- d_6): δ = 2.05 (s, 2H); 3.83 (s, 4H); 4.16 („t“, 2H); 4.62 („t“, 2H); 7.25 („t“, 2H); 7.36 („t“, 2H); 7.79 („d“, 2H); 8.19 (s, 1H); 8.99 („d“, 2H); 9.70 (s, 1H).

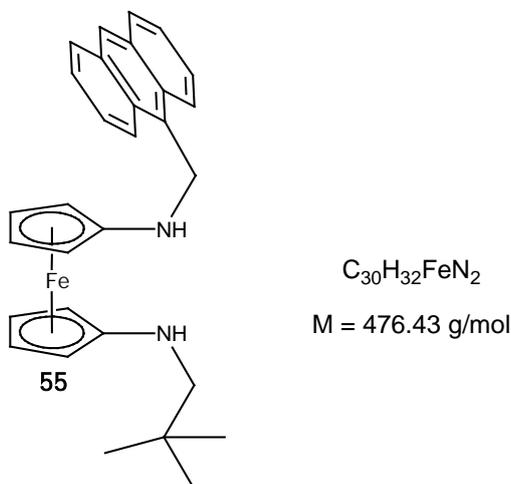
^{13}C -NMR (Benzol- d_6): δ = 60.0; 64.3; 65.1; 68.6; 106.1; 125.6; 125.7; 127.0; 129.3; 130.0; 130.9; 132.1; 155.2.

HRMS/ESI (+):

m/z = 404.096563 [M]⁺

berechnet für [C₂₅H₂₀FeN₂]⁺ = 404.097042

4.4.2 1-(9-Anthracenylmethylamino)-1'-neopentylamino-ferrocen



In einem 100 ml Schlenk Kolben wurden 2.00 g 1-Amino-1'-(9-anthracenylmethylamino)ferrocen (**53**) (4.95 mmol) in 50 ml THF gelöst. Es wurden 0.54 ml Pivalaldehyd (4.95 mmol) und 4.0 g Molekularsieb 4 Å zu der Lösung hinzugegeben und der Ansatz wurde 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Molekularsieb wurde mit Hilfe einer Umkehrfritte abfiltriert. Es wurden 0.47 g Lithiumaluminiumhydrid (12.37 mmol) zu der Lösung hinzugegeben und die entstandene Suspension für weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 0.89 ml entgastes Wasser (49.47 mmol) langsam hinzugegeben und die Suspension für eine weitere Stunde gerührt. Diese wurde in ein Schlenkzentrifugenrohr überführt und das entstandene Lithium- und Aluminiumhydroxid abzentrifugiert. Die Lösung wurde abdekantiert und das Zentrifugat noch zweimal mit je 30 ml THF gewaschen. Die vereinigten Lösungen wurden im Vakuum getrocknet und das ölige Rohprodukt in 10 ml Toluol aufgenommen und bei -40 °C zur Kristallisation gebracht. Man erhält einen dunkelbraunen mikrokristallinen Feststoff.

Ausbeute: 1.51 g (3.17 mmol, 64 %)

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): δ = 0.83 (s, 9H); 2.13 (t, 1H, J = 7.2 Hz); 2.24 (t, 1H, J = 5.8 Hz); 2.65 (d, 2H, J = 7.1 Hz); 3.91-3.95 (m, 4H); 4.00 („t“, 2H); 4.06 („t“, 2H); 4.85 (d, 2H, J = 5.9 Hz); 7.25-7.30 (m, 2H); 7.32-7.37 (m, 2H); 7.84 („d“, 2H); 8.21 (s, 1H); 8.43 („d“, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol- d_6): δ = 27.7; 31.5; 44.0; 56.1; 56.4; 59.9; 63.65; 63.73; 111.2; 111.8; 124.6; 125.0; 125.4; 125.7; 126.4; 129.4; 131.0; 132.1.

HRMS/ESI (+):

m/z = 476.190125 [M]⁺

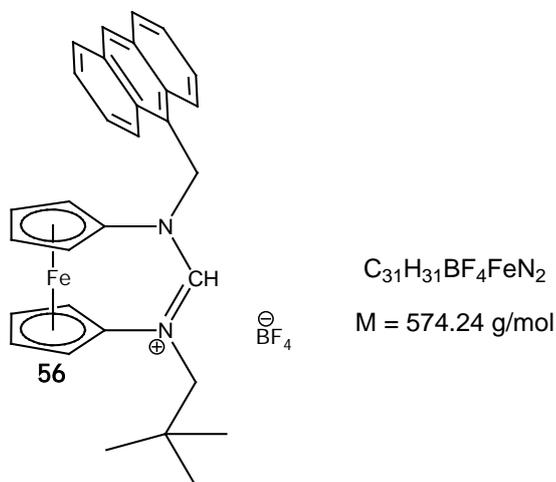
berechnet für $[\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{FeN}_2]^+$ = 476.190981

CHN:

gemessen: C 75.38 %; H 6.95 %; N 5.46 %

berechnet: C 75.63 %; H 6.77 %; N 5.88 %

4.4.3 *N*-(9-Anthracenylmethyl)-*N'*-neopentylformamidinium-[3]ferrocenophan-tetrafluoroborat



In einem 100 ml Schlenkcolben mit Rückflusskühler wurden 1.50 g 1-(9-Anthracenylmethylamino)-1'-neopentylaminoferrocen (**55**) (3.15 mmol) und 0.33 g Ammoniumtetrafluoroborat (3.15 mmol) in 60 ml Triethylorthoformiat gelöst und zwei Stunden refluxiert. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur fiel das Produkt als schwarzer Niederschlag aus. Die Lösung wurde abdekantiert, der Rückstand in 30 ml Toluol aufgenommen und unverbrauchtes Ammoniumtetrafluoroborat mittels einer Umkehrfritte entfernt. Die Lösung wurde im Vakuum auf ca. 10 ml konzentriert und bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde das Produkt zur Kristallisation gebracht. Man erhält einen schwarzen mikrokristallinen Feststoff.

Ausbeute: 0.99 g (1.73 mmol, 55 %)

$^1\text{H-NMR}$ (Dimethylsulfoxid- d_6): $\delta = 1.02$ (s, 9H); 3.77 (s, 2H); 4.05 (s, 4H); 4.32 (s, 2H); 4.69 (s, 2H); 6.16 (s, 2H); 7.55 (s, 4H); 8.13 (s, 2H); 8.31 (s, 2H); 8.72 (s, 1H); 9.44 (s, 1H, br).

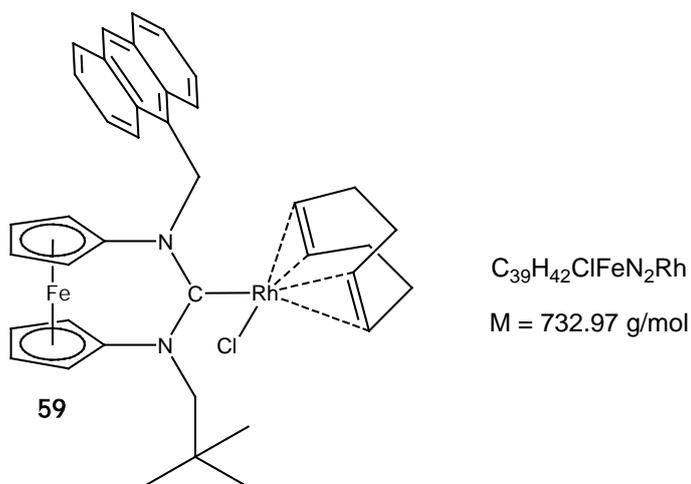
$^{13}\text{C-NMR}$ (Dimethylsulfoxid- d_6): $\delta = 27.3$; 32.6; 52.9; 68.0; 69.6; 71.4; 71.6; 91.1; 94.1; 123.3; 123.6; 125.1; 126.7; 129.0; 129.5; 130.6; 130.7; 163.0.

HRMS/ESI (+): $m/z = 487.181946 [M]^+$ berechnet für $[C_{31}H_{31}FeN_2]^+ = 487.183118$ **CHN:**

gemessen: C 64.58 %; H 5.82 %; N 5.12 %

berechnet: C 64.84 %; H 5.44 %; N 4.88 %

4.4.4 $[N-(9\text{-Anthracenylmethyl})\text{-}N'\text{-neopentyl}]\text{di}[\text{amino}]\text{-carben}[3]\text{ferrocenophan}]\text{chlorido}[(1,2,5,6\text{-}\eta)\text{-}1,5\text{-cyclooctadien}]\text{rhodium(I)}$



In einem 50 ml Schlenk Kolben wurden 100 mg $N-(9\text{-Anthracenylmethyl})\text{-}N'\text{-neopentylformamidinium}[3]\text{ferrocenophan-tetrafluoroborat}$ (0.17 mmol) (**56**) und 43 mg $\text{Di-}\mu\text{-chlorobis}[(1,2,5,6\text{-}\eta)\text{-}1,5\text{-cyclooctadien}]\text{dirhodium(I)}$ (0.09 mmol) in 10 ml THF gelöst. 19 mg $\text{Lithiumdiisopropylamid}$ (0.17 mmol) wurden unter ständigem Rühren portionsweise hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur für 20 Stunden gerührt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt. Mit Dichlormethan als Laufmittel wurde zuerst unverbrauchtes $\text{Di-}\mu\text{-chlorobis}[(1,2,5,6\text{-}\eta)\text{-}1,5\text{-cyclooctadien}]\text{dirhodium(I)}$ eluiert und das Produkt anschließend als einzige Fraktion mit

einem Laufmittelgemisch aus DCM und Ethylacetat (10:1) extrahiert. Das Lösemittelgemisch wurde im Vakuum entfernt. Man erhält einen gelben Feststoff.

Ausbeute: 97 mg (0.13 mmol; 76 %)

¹H-NMR (Chloroform-*d*₁): δ = 1.09 (s, 9H); 1.84-2.19 (m, 4H); 2.30-2.41 (m, 1H); 2.44-2.56 (m, 2H); 2.63-2.75 (m, 1H); 2.86-2.89 (m, 1H); 3.30-3.34 (m, 1H); 3.49-3.57 (m, 2H); 3.58-3.61 (m, 1H); 3.74-3.82 (m, 1H); 3.90-3.94 (m, 2H); 4.06-4.10 (m, 2H); 4.74 (d, 1H, J = 13.4 Hz); 4.99-5.07 (m, 1H); 5.08-5.15 (m, 1H); 6.12 (d, 1H, J = 13.4 Hz); 6.60 (d, 1H, J = 13.4 Hz); 7.35-7.64 (m, 4H); 7.82 (d, 1H, J = 13.4 Hz); 7.91 („d“, 2H); 8.34 (s, 1H).

2 Protonen konnten nicht detektiert werden.

¹³C-NMR (Chloroform-*d*₁): δ = 28.4; 29.2; 29.3; 32.1; 32.6; 33.1; 54.4; 66.4; 66.7; 67.4; 67.9; 69.51; 69.52; 69.7; 70.2 (d, J_{RhC} = 14.9 Hz); 70.9 (d, J_{RhC} = 15.1 Hz); 71.0; 73.0; 95.8 (d, J_{RhC} = 7.2 Hz); 95.9 (d, J_{RhC} = 7.1 Hz); 96.9 (d, J = 1.6 Hz); 97.3(d, J = 1.6 Hz); 124.8 (br); 126.1 (br); 127.2; 128.2; 128.7 (br); 131.0; 132.0 (br); 227.1 (d, J_{RhC} = 46.3 Hz).

HRMS/ESI (+):

m/z = 755.132055 [M+Na]⁺

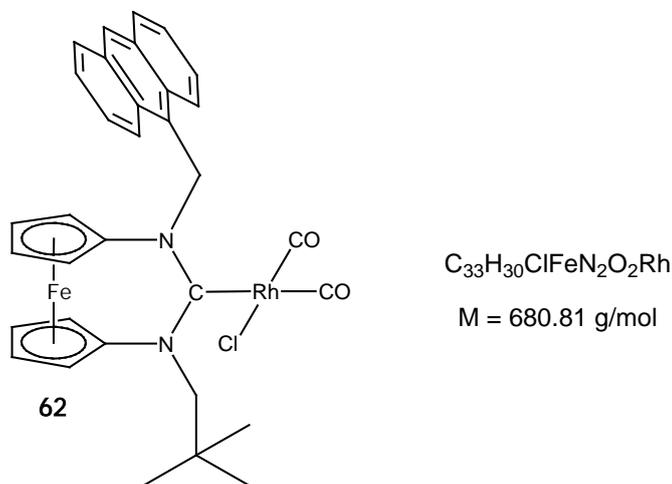
berechnet für [C₃₉H₄₂ClFeN₂NaRh]⁺ = 755.133319

CHN:

gemessen: C 63.37 %; H 5.77 %; N 4.12 %

berechnet: C 63.91 %; H 5.78 %; N 3.82 %

4.4.5 [N-(9-Anthracenylmethyl)-N'-neopentyldiamino-carben[3]ferrocenophan]dicarbonylchloridorhodium(I)



In einer dickwandigen „Rotaflo“-Ampulle (50 ml) wurden 70 mg [N-(9-Anthracenylmethyl)-N'-neopentyldiaminocarben[3]ferrocenophan]chlorido[(1,2,5,6- η)-1,5-cyclooctadien]rhodium(I) (0.10 mmol) (**59**) in 10 ml THF gelöst. Die THF-Lösung wurde mittels flüssigem Stickstoff eingefroren und die Atmosphäre im Vakuum entfernt und durch eine Stickstoffatmosphäre ersetzt. Dieser Vorgang wurde noch zweimal wiederholt, wobei im letzten Schritt anstatt der Stickstoffatmosphäre eine Kohlenstoffmonoxidatmosphäre eingeführt wurde. Nach dem Auftauen wurde die Reaktionslösung für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel. Unverbrauchtes Edukt und ungebundenes 1,5-Cyclooctadien wurde mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan und Ethylacetat (10:1) eluiert und das [N-(9-Anthracenylmethyl)-N'-neopentyldiaminocarben[3]ferrocenophan]chlorido[(1,2,5,6- η)-1,5-cyclooctadien]rhodium(I) (**62**) anschließend als einzige Fraktion mit Ethylacetat extrahiert. Das Ethylacetat wurde im Vakuum entfernt und man erhält einen orange-gelben Feststoff.

Ausbeute: 58 mg (0.08 mmol, 89 %)

$^1\text{H-NMR}$ (Chloroform- d_1): δ = 1.04 (s, 9H); 2.85-2.87 (m, 1H); 3.43-3.45 (m, 1H); 3.64-3.66 (m, 1H); 3.71 (d, 1H, J = 14.0 Hz); 3.94-4.00 (m, 1H); 4.03-4.05 (m, 1H); 4.09-4.11 (m, 1H); 4.15-4.18 (m, 1H); 4.27-4.29 (m, 1H); 5.82 (d; 1H, J = 14.0 Hz); 6.26 (d, 1H, J = 13.9 Hz); 7.13 (d, 1H, J = 13.9 Hz); 7.40-7.46 (m, 2H); 7.47-7.54 (m, 2H); 7.92 („d“, 2H); 8.32 (s, 1H); 8.34 (s, 1H); 8.36 (s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Chloroform- d_1): δ = 29.0; 32.8; 56.9; 66.8; 66.90; 66.93; 67.1; 69.8; 70.0; 70.5; 71.6; 73.2; 96.4 (d, J = 1.4 Hz); 97.6 (d, J = 1.4 Hz); 124.4; 124.9; 126.17; 126.23; 128.6; 129.0; 131.0; 131.6; 184.1 (d, J_{RhC} = 77.2 Hz); 186.3 (d, J_{RhC} = 54.3 Hz); 214.4 (d, J_{RhC} = 39.6 Hz).

HRMS/ESI (+):

m/z = 645.072345 $[\text{M-Cl}]^+$

berechnet für $[\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{FeN}_2\text{O}_2\text{Rh}]^+ = 645.070626$

CHN:

gemessen: C 58.21 %; H 4.69 %; N 4.16 %

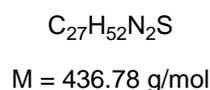
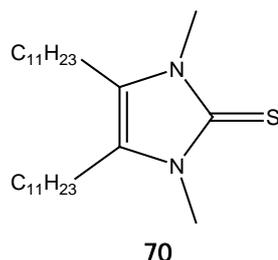
berechnet: C 58.22 %; H 4.44 %; N 4.11 %

4.5 Tetraalkylimidazol-2-ylidene

Die Verbindungen 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (**7**), 1,3-Diethyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**8**) und 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**9**) wurden nach einer literaturbekannten Vorschrift von Kuhn *et al.*^[26] synthetisiert. Die Ausbeuten und die Reinheit der Produkte konnten wie in der Literatur beschrieben erzielt werden.

Die Synthese von 13-Hydroxy-12-tetracosanon wurde nach einer Vorschrift von Stetter *et al.*^[85] durchgeführt. Die Ausbeute und Reinheit des Produktes konnten wie in der Literatur beschrieben erzielt werden.

4.5.1 1,3-Dimethyl-4,5-bisundecylimidazol-2-thion



In einem 250 ml Rundkolben wurden 5.21 g *N,N'*-Dimethylthioharnstoff (50 mmol) und 18.43 g 13-Hydroxy-12-tetracosanon (50 mmol) in 150 ml 1-Hexanol gelöst und für 12 Stunden bei ca. 160 °C refluxiert. Das 1-Hexanol wurde anschließend destillativ bei 55 °C und einem Druck von ca. 0.01 mbar entfernt. Der Rückstand wurde mit je 20 ml Wasser und Ethanol gewaschen. Etwaige Lösemittelrückstände wurden im Vakuum entfernt.

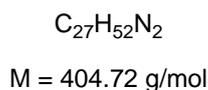
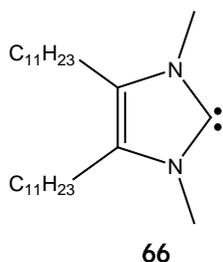
Ausbeute: 12.45 g (28.51 mmol, 57 %)

¹H-NMR (Benzol-*d*₆): δ = 0.89-0.95 (m, 6H); 1.10-1.36 (m, 36H); 2.00-2.05 (m, 4H); 3.31 (s, 6H).

MS/APCI (+):

$$m/z (\%) = 437.53 [M+H]^+ (100)$$

4.5.2 1,3-Dimethyl-4,5-bisundecylimidazol-2-yliden



In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 0.5 g Kalium (12.79 mmol) zu einer Lösung von 2.18 g 1,3-Dimethyl-4,5-bisundecylimidazol-2-thion (5 mmol) (**70**) in 40 ml THF gegeben. Die Lösung wurde anschließend bei 66 °C in einem beheizbaren Ultraschallbad für ca. 1.5 h refluxiert. Das entstandene Kaliumsulfid wurde mittels einer Umkehrfritte abgetrennt und das Lösemittel *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 0.85 g (2.10 mmol, 42 %)

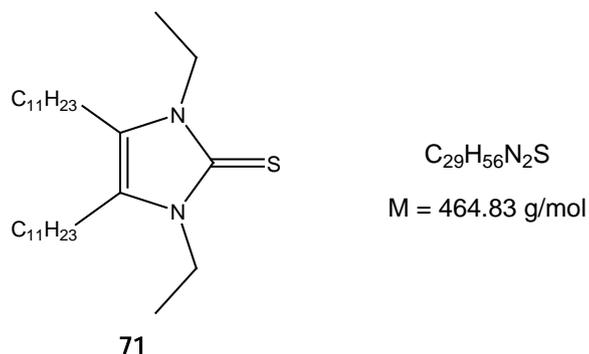
¹H-NMR (Benzol-*d*₆): δ = 0.87-0.95 (m, 6H); 1.20-1.45 (m, 36H); 2.24-2.32 (m, 4H); 3.53 (s, 6H).

¹³C-NMR (Benzol-*d*₆): δ = 14.4; 23.1; 24.2; 29.8; 29.8; 29.9; 30.07; 30.12; 30.14; 30.3; 32.3; 35.4; 127.5; 214.4.

MS/APCI (+):

$$m/z (\%) = 405.57 [M+H]^+ (100)$$

4.5.3 1,3-Diethyl-4,5-bisundecylimidazol-2-thion



In einem 250 ml Rundkolben wurden 6.61 g *N,N'*-Diethylthioharnstoff (50 mmol) und 18.43 g 13-Hydroxy-12-tetracosanon (50 mmol) in 150 ml 1-Hexanol gelöst und für 12 Stunden bei ca. 160 °C refluxiert. Das 1-Hexanol wurde anschließend destillativ bei 55 °C und einem Druck von ca. 0.01 mbar entfernt. Der Rückstand wurde mit je 20 ml Wasser und Ethanol gewaschen. Etwaige Lösemittelrückstände wurden im Vakuum entfernt.

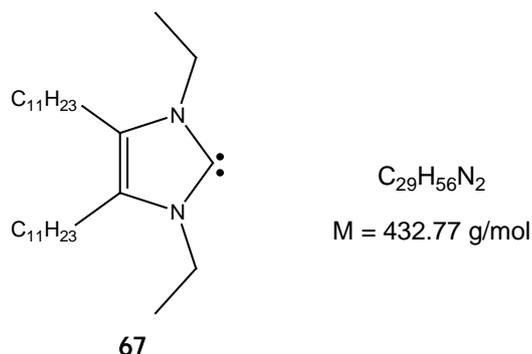
Ausbeute: 12.31 g (26.49 mmol, 53 %)

¹H-NMR (Benzol-*d*₆): δ = 0.89-0.94 (m, 6H); 1.16-1.34 (m, 42H); 2.16 (t, 4H; *J* = 7.2 Hz); 3.97 (q, 4H; *J* = 7.1 Hz).

MS/APCI (+):

m/z (%) = 465.60 [M+H]⁺ (100)

4.5.4 1,3-Diethyl-4,5-bisundecylimidazol-2-yliden



In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 0.5 g Kalium (12.79 mmol) zu einer Lösung von 2.32 g 1,3-Dimethyl-4,5-bisundecylimidazol-2-thion (5 mmol) (**71**) in 40 ml THF gegeben. Die Lösung wurde anschließend bei 66 °C in einem beheizbaren Ultraschallbad für ca. 1.5 h refluxiert. Das entstandene Kaliumsulfid wurde mittels einer Umkehrfritte abgetrennt und das Lösemittel *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 0.79 g (1.83 mmol, 37 %)

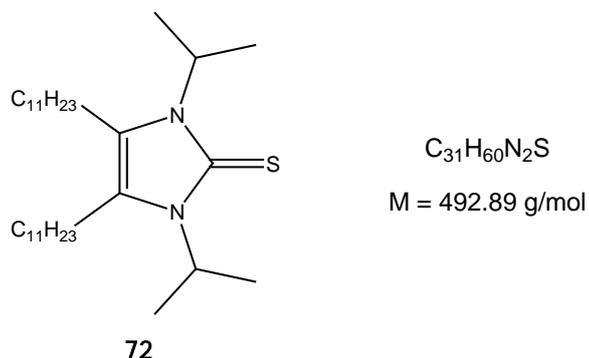
$^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): $\delta = 0.88\text{-}0.94$ (m, 6H); 1.25-1.33 (m, 36H); 1.43 (t, 6H; $J = 7.2$ Hz); 2.37 (t, 4H; $J = 7.8$ Hz); 3.92 (q, 4H; $J = 7.2$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol- d_6): $\delta = 14.4$; 17.8; 23.1; 24.2; 29.8; 29.9; 30.0; 30.06; 30.11; 30.13; 30.8; 32.3; 43.0; 126.7; 213.1.

MS/APCI (+):

m/z (%) = 433.61 $[M+H]^+$ (100)

4.5.5 1,3-Diisopropyl-4,5-bisundecylimidazol-2-thion



In einem 250 ml Rundkolben wurden 8.01 g *N,N'*-Dimethylthioharnstoff (50 mmol) und 18.43 g 13-Hydroxy-12-tetracosanon (50 mmol) in 150 ml 1-Hexanol gelöst und für 12 Stunden bei ca. 160 °C refluxiert. Das 1-Hexanol wurde anschließend destillativ bei 55 °C und einem Druck von ca. 0.01 mbar entfernt. Der Rückstand wurde mit je 20 ml H₂O und Ethanol gewaschen. Etwaige Lösemittelrückstände wurden im Vakuum entfernt.

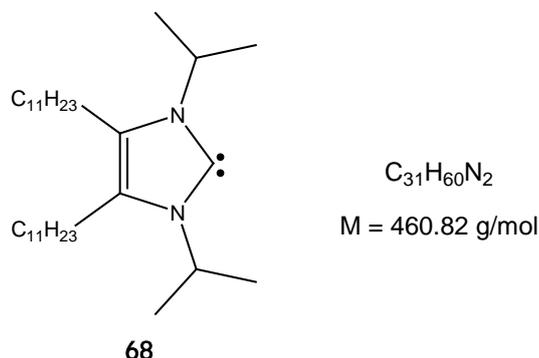
Ausbeute: 14.30 g (29.0 mmol, 58 %)

¹H-NMR (Benzol-*d*₆): δ = 0.88-0.94 (m, 6H); 1.07 (d, 12H; *J* = 6.5 Hz); 1.15-1.36 (m, 36H); 2.24-2.37 (m, 4H); 4.46 (sep, 2H; *J* = 6.5 Hz).

MS/APCI (+):

m/z (%) = 493.47 [M+H]⁺ (100)

4.5.6 1,3-Diisopropyl-4,5-bisundecylimidazol-2-yliden



In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 0.5 g Kalium (12.79 mmol) zu einer Lösung von 2.46 g 1,3-Dimethyl-4,5-bisundecylimidazol-2-thion (5 mmol) (**72**) in 40 ml THF gegeben. Die Lösung wurde anschließend bei 66 °C in einem beheizbaren Ultraschallbad für ca. 1.5 h refluxiert. Das entstandene Kaliumsulfid wurde mittels einer Umkehrfritte abgetrennt und das Lösemittel *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 1.37 g (2.97 mmol, 59 %)

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): δ = 0.89-0.94 (m, 6H); 1.25-1.34 (m, 36H); 1.62 (d, 12H; J = 6.5 Hz); 2.42 (t, 4H; J = 7.8 Hz); 4.10 (sep, 2H; J = 6.5 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol- d_6): δ = 14.4; 23.1; 24.1; 25.4; 29.8; 29.9; 30.0; 30.07; 30.11; 30.12; 31.2; 32.3; 48.1; 125.8; 208.9.

MS/APCI (+):

m/z (%) = 461.57 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100)

Kapitel 5

Zusammenfassung

Bis 1991 galten Carbene aufgrund ihrer hohen Reaktivität als eine nicht isolierbare Verbindungsklasse. Diese Annahme konnte von Arduengo *et al.* mittels der Isolierung von *N,N'*-Di-1-adamantylimidazol-2-yliden (**1**) widerlegt werden^[5]. Seit dieser Zeit avancierten N-heterocyclische Carbene zu einer Verbindungsklasse, deren elektronische sowie sterische Eigenschaften sich sowohl über die exocyclischen Substituenten der Stickstoffatome, als auch durch das Rückgrat, welches die Stickstoffatome miteinander verbindet, modifizieren lassen. Zwar lag das Hauptaugenmerk der NHC-Forschung auf Imidazol- und Imidazolin-basierenden Fünfringcarbenen, dennoch waren auch NHCs Gegenstand der Forschung, welche in anderen Ringgrößen vorliegen. Von großer Relevanz für die vorliegende Arbeit waren dabei die Publikationen von Bielawski *et al.* und Siemeling *et al.*, in denen Sechsring-NHCs vorgestellt wurden, welche ein Ferrocendiyl-Rückgrat tragen^[11] und sich unter anderem durch eine hohe σ -Donorfähigkeit auszeichnen. Darüber hinaus zeigt *N,N'*-Dineopentyl-diaminocarben[3]ferrocenophan (**5**) eine Reaktivität gegenüber fundamental wichtigen kleinen Molekülen, die bisher von NHCs nicht bekannt war^[15]. Von diesen fünf publizierten NHCs waren lediglich die mit den sterisch anspruchsvolleren exocyclischen Substituenten 2-Adamantyl (**4**) und Neopentyl (**5**) in Substanz isolierbar, wohingegen die anderen drei Carbene mit den sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten Isobutyl (**2**), Phenyl (**3**) und Methyl (**6**) nicht isoliert werden konnten.

Im ersten Teil dieser Arbeit war es erklärtes Ziel, die Bandbreite an NHCs mit einem Ferrocendiyl-Rückgrat zu erweitern und dabei die Stabilität, sowie die elektronischen und sterischen Eigenschaften dieser Carbene auszuloten. Die zu synthetisierenden Verbindungen sollten dabei im Gegensatz zu den bekannten Systemen zwei unterschiedliche exocyclische Substituenten an den Stickstoffatomen tragen. Abbildung 68 zeigt die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Carbene.

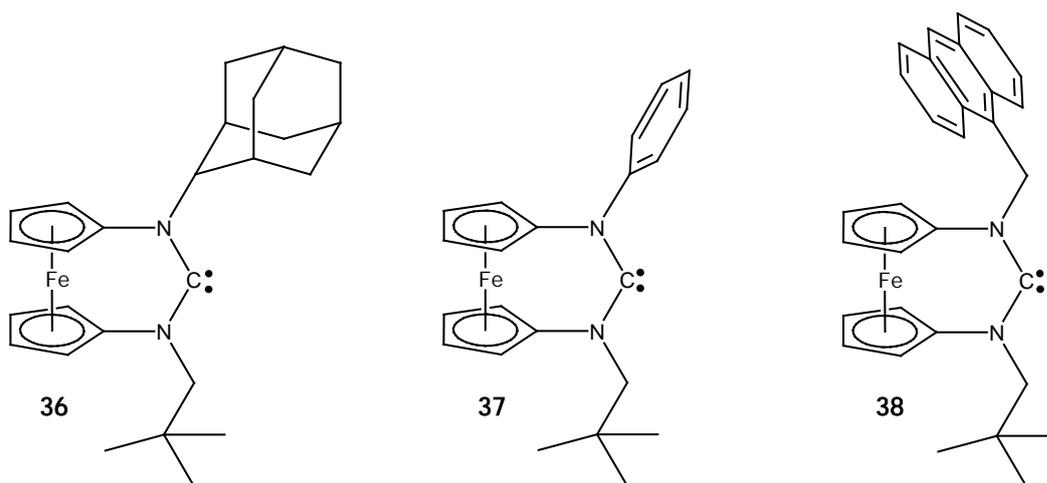


Abbildung 68: Im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte NHCs mit Ferrocendiyli-Rückgrat;
N-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentyl-diaminocarben[3]ferrocenophan (**36**, links),
N-Neopentyl-*N'*-phenyl-diaminocarben[3]ferrocenophan (**37**, Mitte) und
N-(9-Anthracenylmethyl)-*N'*-neopentyl-diaminocarben[3]ferrocenophan (**38**, rechts).

Ausgangspunkt für die Synthese dieser drei Carbene war die literaturbekannte Verbindung 1,1'-Diaminoferrrocen (**39**)^[81]. Lediglich durch Anpassung der Stöchiometrie ist es gelungen, die exocyclischen Substituenten in einzelnen Syntheseschritten einzuführen. Nach der Einführung der Reste an den Stickstoffatomen erfolgten der Ringschluss und anschließend die Carbensynthese in Form der Deprotonierung der entsprechenden Formamidiniumsalze. Im Rahmen dieser Arbeit konnte dabei das Carben *N*-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentyl-diaminocarben[3]ferrocenophan (**36**) in Substanz isoliert und vollständig charakterisiert werden. Es war allerdings nicht möglich, die beiden weiteren Carbene *N*-Neopentyl-*N'*-phenyl-diaminocarben[3]ferrocenophan (**37**) und *N*-(9-Anthracenylmethyl)-*N'*-neopentyl-diaminocarben[3]ferrocenophan (**38**) in Substanz zu isolieren oder diese im direkten Anschluss an die Synthese in der Reaktionslösung NMR-spektroskopisch zu detektieren. Der Nachweis ihrer Existenz erfolgte durch *in situ* Abfangreaktionen mittels Di- μ -chlorobis[(1,2,5,6- η)-1,5-cyclooctadien]dirhodium(I), bei dem die Carbenkomplexe des Typs [RhCl(COD)(NHC)] erhalten werden konnten. Analog zu diesen beiden Komplexen konnte auch mit dem Carben **36** (Ad/Np) ein Komplex des Typs [RhCl(COD)(NHC)] synthetisiert werden. Alle drei Verbindungen (**57-59**) konnten wiederum vollständig charakterisiert werden, inklusive der Charakterisierung mittels der Röntgenkristallstrukturanalyse. Die charakteristischen Bindungswinkel und Bindungslängen dieser Rhodiumkomplexe befinden

sich in guter Übereinstimmung mit den von Siemeling *et al.* und Bielawski *et al.* publizierten Daten^[11].

Für die Bestimmung der σ -Donorstärke der Carbene **36-38** wurde Tolmans elektronischer Parameter bestimmt. Hierzu wurden die entsprechenden Rhodium-Komplexe des Typs *cis*-[RhCl(CO)₂(NHC)] (**60-62**) ausgehend von den Komplexen **57-59** durch Ligandenaustausch synthetisiert und anschließend IR-spektroskopisch untersucht. Die IR-Messungen wurden in Lösung in DCM durchgeführt und es ergaben sich TEP-Werte von 2049 cm⁻¹ für die Carbene **36** (Ad/Np) und **37** (Ph/Np), bzw. 2051 cm⁻¹ für das Carben **38** (Acm/Np). Die TEP-Werte sind damit nahezu identisch mit den bereits publizierten Daten für die NHCs **2, 3** und **6**^[11b,c,e] und befinden sich mit der Aussage, dass die exocyclischen Substituenten der Stickstoffatome keinen signifikanten Einfluss auf die σ -Donorstärke von NHCs haben, im Einklang mit der Literatur^[2]. Darüber hinaus war es im Rahmen dieser Arbeit auch möglich, diese drei Komplexe (**60-62**) röntgenkristallographisch zu untersuchen. Es zeigen sich dabei keine signifikante strukturelle Differenzen im Vergleich zu den Rhodium-Komplexen des Typs [RhCl(COD)(NHC)] (**57-59**).

Anhand der röntgenkristallographischen und NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Rhodiumkomplexe **57-62** konnten in allen sechs Komplexen anagostische Wechselwirkungen zwischen dem zentralen Rhodiumatom und den Wasserstoffatomen der exocyclischen Substituenten, die sich in α -Position zu den Stickstoffatomen befinden, nachgewiesen werden. Im Falle der Methylengruppen der Neopentyl- und Anthracenylmethylreste weist eines der beiden Protonen direkt in Richtung des Rhodiumatoms. Die Wasserstoff–Rhodium-Abstände liegen dabei zwischen 2.240 Å und 2.623 Å und die signifikante Tieffeldverschiebung dieser Protonen ist ebenfalls zu beobachten. Für die Rhodium–COD-Komplexe **57-59** liegen diese Verschiebungen in einem Bereich von $\delta = 5.68-7.82$ ppm und für die Rhodium–Carbonyl-Komplexe **60-62** in einem Bereich von $\delta = 5.67-7.13$ ppm.

Die Synthese des Rhodium–Carbonyl-Komplexes mit dem *N*-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentyl-diaminocarben[3]ferrocenophan als Liganden (**60**) ist insofern interessant, als dass sie einen ersten Hinweis auf den Einfluss der exocyclischen Substituenten auf die Reaktivität von asymmetrisch substituierten NHCs mit einem Ferrocendiyl-Rückgrat aufzeigt. Die symmetrisch substituierten „Verwandten“, das *N,N'*-Dineopentyl-diaminocarben[3]ferrocenophan (**5**) und das *N,N'*-Di-2-adamantyl-diaminocarben[3]ferrocenophan (**4**) zeigen bei dieser Synthese eine

gegensätzliche Reaktivität. Während der Rhodium–Carbonyl-Komplex mit dem *N,N'*-Dineopentyldiaminocarben[3]ferrocenophan als Ligand in quantitativer Ausbeute erhalten werden kann, so ist es bisher nicht möglich, einen solchen Komplex mit Di-2-adamantyldiaminocarben[3]ferrocenophan als Liganden zu synthetisieren^[11d]. Bezüglich der Reaktivität von *N*-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentyldiaminocarben[3]ferrocenophan (**36**) wurde im Rahmen dieser Arbeit auch das Verhalten gegenüber Kohlenstoffmonoxid untersucht. Auch bei dieser Reaktion zeigen die Verbindungen **4** und **5** ein entgegengesetztes Verhalten. So entsteht bei der Umsetzung von **5** mit CO am Ende der Reaktion ein Betain^[15], während **4** nicht, bzw. so langsam mit CO reagiert, dass etwaige Zersetzungsreaktionen die Oberhand gewinnen^[90]. Die Umsetzung des *N*-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentyldiaminocarben[3]ferrocenophans (**36**) mit CO verläuft analog zu der des *N,N'*-Di-2-adamantyldiaminocarben[3]ferrocenophans (**4**). Es war keine Reaktion bezüglich eines Carben-CO-Adduktes zu beobachten.

Als Fazit für die vorliegende Arbeit bezüglich asymmetrisch substituierter NHCs mit einem Ferrocendiyl-Rückgrat lässt sich ziehen, dass es prinzipiell möglich ist, durch Anpassung der Stöchiometrie unterschiedliche exocyclische Substituenten einzuführen, um entsprechende Carbene zu synthetisieren und auch in Substanz zu isolieren. Die Isolierung dieser ist aber nur unter den Rahmenbedingungen praktikabel, dass beide Substituenten einen genügend hohen sterischen Anspruch besitzen. Anhand der Synthese von **60** (Ad/Np) und der Absenz eines Carben-CO-Adduktes bei der Umsetzung von **36** (Ad/Np) mit CO konnte beispielhaft gezeigt werden, dass beide exocyclischen Substituenten Einfluss auf die Reaktivität der Carbene, bzw. deren Metallkomplexe haben.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Fragestellung, ob sich Carbene als kohlenstoffbasierte Haftenheiten für Adsorbatmoleküle eignen, welche befähigt sind, eine selbstassemblierende Monolage zu bilden. Es ist bekannt, dass NHCs stabile Komplexe mit Gold bilden und basierend auf den Arbeiten von Vignolle und Tilley, in denen es gelang, Gold-Nanopartikel mittels NHCs zu stabilisieren^[18], wurde der Frage nachgegangen, ob dies auch auf dreidimensionalen Goldoberflächen möglich ist.

Für eine mögliche Verwendung als Adsorbatspezies für Goldoberflächen wurden insgesamt sechs Verbindungen ausgewählt, die in zwei Gruppen eingeteilt werden

können. In beiden Fällen handelt es sich um Tetraalkylimidazol-2-ylidene, die sich aufgrund der Substituenten in Position 4 und 5 unterscheiden (Abbildung 69).

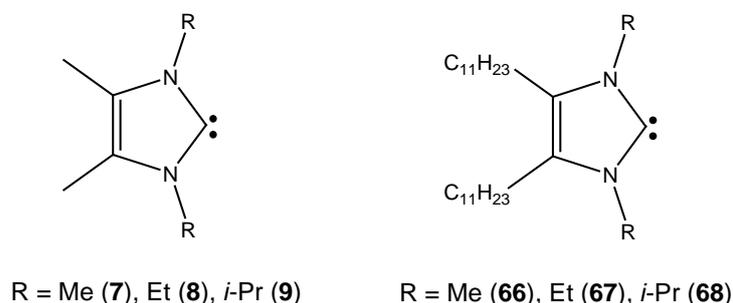


Abbildung 69: Die im Rahmen dieser Arbeit zur Verwendung als Adsorbatspezies für Goldoberflächen synthetisierten Carbene: 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (**7**), 1,3-Diethyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**8**), 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**9**) (rechts), 1,3-Dimethyl-4,5-bisundecylimidazol-2-yliden (**66**), 1,3-Diethyl-4,5-bisundecylimidazol-2-yliden (**67**) und 1,3-Diisopropyl-4,5-bisundecylimidazol-2-yliden (**68**) (links)

Die verschiedenen Carbene wurden aus folgenden Gründen gewählt: Die Carbene **7-9** sind literaturbekannt^[26] und in einer zweistufigen Synthese relativ einfach zugänglich. Die Carbene **66-68** sollten bei erfolgreicher Adsorption auf einer Goldoberfläche aufgrund der langen Alkylketten einen hochgeordneten SAM begünstigen. Darüber hinaus wurden unterschiedliche Substituenten an den Stickstoffatomen realisiert, um Erkenntnisse hinsichtlich eines möglichen SAMs zu sammeln.

Die Präparation der Goldsubstrate erfolgte durchgehend unter inerten Bedingungen. Die Goldsubstrate wurden gründlich gespült, anschließend eine 0.01 millimolare Carbenlösung hinzugegeben und der Ansatz für ca. 20 Stunden ruhen gelassen. Nach dem Entfernen der Carbenlösung wurde das Substrat nochmals gründlich abgespült und für die Oberflächenanalytik verpackt.

Die Goldoberflächen wurden durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) charakterisiert. Für die mit den Carbenen **66-68** modifizierten Oberflächen stellte sich jedoch heraus, dass diese starke Kaliumverunreinigungen aufweisen. Diese Kontaminationen konnten mittels Elementaranalyse eindeutig auf eine Verunreinigung des Volumenmaterials der Carbene **66-68** selbst zurückgeführt werden, welche aus der Carbensynthese stammt. Da es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war, diese Kontamination zu beseitigen, fanden für weitere Untersuchungen lediglich die Carbene **7-9** Verwendung. Die XPS-Messungen der mit den

Carbenen **7** und **9** modifizierten Goldsubstrate zeigen, dass eine Bindung dieser auf der Oberfläche stattgefunden hat. Es zeigte sich allerdings auch, dass diese keinen SAM bilden können, da die Oberfläche signifikant mit kohlen- und sauerstoffbasierten Verbindungen kontaminiert ist. Durch einen Vergleich mit einer nicht mit Carben modifizierten Goldoberfläche konnte gezeigt werden, dass diese Kontamination bereits auf dem unbehandelten Goldsubstrat vorhanden ist und sich durch etwaige Reinigungsschritte während der Substratpräparation nicht entfernen lässt. Des Weiteren sind die Carbene im Gegensatz zu den Alkanthiolen nicht in der Lage, die Goldoberfläche in einem sogenannten Selbstreinigungsprozess von etwaigen Kontaminationen zu befreien. Zusätzlich kann in Betracht gezogen werden, dass die Carbene nicht ausschließlich auf der Goldoberfläche selbst, sondern auch mit den auf der Oberfläche befindlichen Verbindungen reagiert haben.

Im Rahmen dieser Arbeit muss daher festgestellt werden, dass es mit der hier durchgeführten Probenpräparation nicht gelungen ist, NHCs als Adsorbatmoleküle, welche befähigt sind, eine selbstassemblierende Monolage zu bilden, zu etablieren. Hinsichtlich der vorliegenden Daten ist dieses Ziel entweder nur mit absolut reinen Goldoberflächen erreichbar, also beispielsweise mit Oberflächen, die *in situ* in Lösung oder im Vakuum hergestellt und beschichtet werden, ohne der Umgebungsluft ausgesetzt zu sein, oder wie es Crudden *et al.*^[95] zeigen konnten, unter Umgehung solcher Kontaminationen, indem ein bereits vorhandener Dialkylsulfid-basierter SAM von der Goldoberfläche verdrängt wird.

Literaturverzeichnis

- [1] a) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.*, **2008**, *120*, 3166–3216.
b) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 3122–3172.
- [2] a) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.*, **2010**, *122*, 7094–7107.
b) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 6940–6952
- [3] a) A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, *Chem. Unserer Zeit*, **1998**, *32*, 6–14.
b) A. J. Arduengo III, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, *32*, 913–921.
- [4] a) W. Kirmse, *Angew. Chem.*, **2010**, *122*, 8980–8983.
b) W. Kirmse, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 8798–8801.
- [5] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 361–363.
- [6] a) A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6463–6466.
b) A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem.*, **1989**, *101*, 617–618.
c) A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1989**, *28*, 621–622.
- [7] a) D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 6723–6753.
b) J. Izquierdo, G. E. Hudson, D. T. Cohen, K. A. Scheidt, *Angew. Chem.*, **2012**, *124*, 11854–11866.
c) J. Izquierdo, G. E. Hudson, D. T. Cohen, K. A. Scheidt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 11686–11698.
d) H. D. Velazquez, F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 7032–7060.
e) A. Kumar, P. Ghosh, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 3955–3969.
f) A. Grossmann, D. Enders, *Angew. Chem.*, **2012**, *124*, 320–332.
g) A. Grossmann, D. Enders, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 314–325.
h) W. Gil, A. M. Trzeciak, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, *255*, 473–483.
- [8] a) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 2602–2605.

- b) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1995**, *34*, 2371–2374.
- c) D. Enders, H. Gielen, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, *Chem. Ber.*, **1996**, *129*, 1483–1488.
- [9] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.*, **2002**, *114*, 1342–1363.
- b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 1290 – 1309.
- c) T. Weskamp, V. P.W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *600*, 12–22.
- d) C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 2247–2273.
- e) F. A. Glorius, *Top. Organomet. Chem.*, **2007**, *21*, 1–20.
- f) A. C. Hillier, G. A. Grasa, M. S. Viciu, H. M. Lee, C. Yang, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *653*, 69–82.
- g) E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem.*, **2007**, *119*, 2824 – 2870.
- h) E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 2768–2813.
- i) A. Fürstner, *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 3140–3172.
- j) A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 3012–3043.
- k) S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem.*, **2003**, *115*, 1944–1968.
- l) S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 1900–1923.
- m) H. Clavier, K. Grela, A. Kirschning, M. Mauduit, S. P. Nolan, *Angew. Chem.*, **2007**, *119*, 6906–6922.
- n) H. Clavier, K. Grela, A. Kirschning, M. Mauduit, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 6786–6801.
- [10] M. Fevre, J. Pinaud, Y. Gnanou, J. Vignolle, D. Taton, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 2142-2172.
- [11] a) U. Siemeling, C. Färber, C. Bruhn, *Chem. Commun.*, **2009**, 98–100.
- b) D. M. Khramov, E. L. Rosen, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Angew. Chem.*, **2008**, *120*, 2299–2302.
- c) D. M. Khramov, E. L. Rosen, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 2267–2270.
- d) U. Siemeling, C. Färber, M. Leibold, C. Bruhn, P. Mücke, R. F. Winter, B. Sarkar, M. Von Hopffgarten, G. Frenking, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 4607–4612.

- e) C. D. Varnado, Jr., M. S. Collins, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 13251–13264.
- [12] M. Iglesias, D. J. Beetstra, K. J. Cavell, A. Dervisi, I. A. Fallis, B. Kariuki, R. W. Harrington, W. Clegg, P. N. Horton, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 1604–1607.
- [13] a) R.W. Alder, M. E. Blake, L. Chaker, J. N. Harvey, F. Paolini, J. Schütz, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6020–6036.
b) R.W. Alder, M. E. Blake, L. Chaker, J. N. Harvey, F. Paolini, J. Schütz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 5896–5911.
- [14] N. Frey, M. F. Haddow, J. N. Harvey, C. L. McMullin, A. G. Orpen, *Dalton Trans.*, **2009**, 8183–8196.
- [15] U. Siemeling, C. Färber, C. Bruhn, M. Leibold, D. Selent, W. Baumann, M. von Hopffgarten, C. Goedecke, G. Frenking, *Chem. Sci.*, **2010**, 1, 697–704.
- [16] J. Tornatzky, A. Kannenberg, S. Blechert, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 8215–8225.
- [17] a) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.*, **1997**, 109, 2256–2282.
b) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 2162–2187.
- [18] a) C. Richter, K. Schaepe, F. Glorius, B. J. Ravoo, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 3204–3207.
b) J. Vignolle, T. D. Tilley, *Chem. Commun.*, **2009**, 7230–7232.
c) E. C. Hurst, K. Wilson, I. J. S. Fairlamb, V. Chechik, *New J. Chem.*, **2009**, 33, 1837–1840.
- [19] a) C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Caro, R. C. Salvarezza, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 1805–1834.
b) M. Kind, C. Wöll, *Prog. Surf. Sci.*, **2009**, 84, 230–278.
c) J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 1103–1170.
d) S. Onclin, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 6438–6462.
e) S. Onclin, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 6282–6304.
f) F. Schreiber, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2004**, 16, R881.
g) A. Ulman, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 855–863.
h) F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.*, **2000**, 65, 151–257.

- i) S. Flink, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 1315–1328.
- [20] a) O. Azzaroni, M. Cipollone, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, *Langmuir*, **2001**, *17*, 1483–1487.
- b) G. Brunoro, A. Frignani, A. Colledan, C. Chiavari, *Corros. Sci.*, **2003**, *45*, 2219–2231.
- c) C. M. Whelan, M. Kinsella, L. Carbonell, H. Hong Meng, K. Maex, *Microelectron. Eng.*, **2003**, *70*, 551–557.
- [21] a) Y. Wang, Y. Zhou, J. Sokolov, B. Rigas, K. Levon, M. Rafailovich, *Biosens. Bioelectron.*, **2008**, *24*, 162–166.
- b) H. Chen, C. K. Heng, P. D. Puiu, X. D. Zhou, A. C. Lee, T. M. Lim, S. N. Tan, *Anal. Chim. Acta*, **2005**, *554*, 52–59.
- [22] a) T. J. Huang, B. Brough, C.-M. Ho, Y. Liu, A. H. Flood, P. A. Bonvallet, H.-R. Tseng, J. F. Stoddart, M. Baller, S. Magonov, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *85*, 5391–5393.
- b) B. C. Bunker, D. L. Huber, J. G. Kushmerick, T. Dunbar, M. Kelly, C. Matzke, J. Cao, J. Jeppesen, J. Perkins, A. H. Flood, J. F. Stoddart, *Langmuir*, **2007**, *23*, 31–34.
- [23] a) L. Venkataraman, J. E. Klare, I. W. Tam, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, M. L. Steigerwald, *Nano Lett.*, **2006**, *6*, 458–462.
- b) J. Kunze, J. Leith, A. L. Schwan, R. J. Faragher, R. Naumann, S. Schiller, W. Knoll, J. R. Dutcher, J. Lipkowski, *Langmuir*, **2006**, *22*, 5509–5519.
- c) I.S. Choi, Y. S. Chi, *Angew. Chem.*, **2006**, *118*, 5014–5018.
- d) I.S. Choi, Y. S. Chi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 4894–4897.
- [24] a) K. Hara, R. Akiyama, S. Takakusagi, K. Uosaki, T. Yoshino, L. Kagi, M. Sawamura, *Angew. Chem.*, **2008**, *120*, 5709–5712.
- b) K. Hara, R. Akiyama, S. Takakusagi, K. Uosaki, T. Yoshino, L. Kagi, M. Sawamura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 5627–5630.
- [25] T. Weidner, J. E. Baio, A. Mundstock, C. Grosse, S. Karthaeuser, C. Bruhn, U. Siemeling, *Austr. J. Chem.*, **2011**, *64*, 1177–1179.
- [26] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis*, **1993**, *6*, 561–562.
- [27] G. B. Schuster, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **1986**, *22*, 311–361.
- [28] R. Hoffmann, G. D. Zeiss, G.W. Van Dine, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 1485–1499.

- [29] a) J. F. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 4112–4119.
b) C. W. Bauschlicher, Jr., H. F. Schaefer III, P. S. Bagus, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 7106 – 7110;
c) J. F. Harrison, R. C. Liedtke, J. F. Liebman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 7162–7168.
d) D. Feller, W. T. Borden, E. R. Davidson, *Chem. Phys. Lett.*, **1980**, *71*, 22–26.
- [30] N. C. Baird, K. F. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 1333–1338.
- [31] I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, New York, **1976**.
- [32] a) R. A. Moss, M. Włostowski, S. Shen, K. Krogh-Jespersen, A. Matro, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 4443–4444.
b) X.-M. Du, H. Fan, J. L. Goodman, M. A. Kesselmayr, K. Krogh-Jespersen, J. A. LaVilla, R. A. Moss, S. Shen, R. S. Sheridan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 1920–1926.
- [33] a) R. A. Mitsch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 758–761.
b) R. A. Moss, C. B. Mallon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 344–347.
c) S. Koda, *Chem. Phys. Lett.*, **1978**, *55*, 353–357.
- [34] a) W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 124–125.
b) L. Pauling, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 688–689.
c) K. I. Irikura, W. A. Goddard III, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 48–51.
- [35] M. Soleilhavoup, A. Baceiredo, O. Treutler, R. Ahlrichs, M. Nieger, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10959–10961.
- [36] a) B. Pötter, K. Seppelt, *Angew. Chem.*, **1984**, *96*, 138.
b) B. Pötter, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1984**, *23*, 150;
c) R. Gerhardt, T. Grelbig, J. Buschmann, P. Luger, K. Seppelt, *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 1592–1594.
d) R. Gerhardt, T. Grelbig, J. Buschmann, P. Luger, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1988**, *27*, 1534–1536.
- [37] a) H. E. Zimmerman, D. H. Paskovich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 2149–2160.
b) W. Sander, G. Bucher, S. Wierlacher, *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 1583–1621.
c) H. Tomioka, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, *30*, 315–321.

- d) W. Kirmse, *Angew. Chem.*, **2003**, *115*, 2165–2167.
- e) W. Kirmse, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 2117–2119.
- [38] a) H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.*, **1960**, *72*, 494.
- b) H.-W. Wanzlick, H.-J. Kleiner, *Angew. Chem.*, **1961**, *73*, 493.
- c) H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.*, **1962**, *74*, 129–134.
- d) H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1962**, *1*, 75–80.
- [39] a) R. A. Olofson, W. R. Thompson, J. S. Michelman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 1865–1866.
- b) H. A. Staab, M.-T. Wu, A. Mannschreck, G. Schwalbach, *Tetrahedron Lett.* **1964**, *5*, 845–848.
- c) H. Quast, S. Hünig, *Angew. Chem.*, **1964**, *76*, 989–990.
- d) H. Quast, S. Hünig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1964**, *3*, 800–801.
- e) H. Quast, S. Hünig, *Chem. Ber.*, **1966**, *99*, 2017–2038.
- [40] H.-J. Schönherr, H.-W. Wanzlick, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1970**, *731*, 176–179.
- [41] a) A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, R. Krafczyk, W. J. Marshall, *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 2062–2064.
- b) A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, R. Krafczyk, W. J. Marshall, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 1963–1965.
- [42] D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 4180–4182.
- [43] C. Heinemann, W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, *217*, 11–16.
- [44] D. C. Graham, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Phys. Org. Chem.*, **2005**, *18*, 298–309.
- [45] a) A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, D. A. Dixon, R. L. Harlow, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 6812–6822.
- b) C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 2023–2038.
- [46] W. Y. Lu, K. J. Cavell, J. S. Wixey, B. Kariuki, *Organometallics*, **2011**, *30*, 5649–5655.
- [47] C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10182–10183.
- [48] T.W. Hudnall, C.W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 16039–16041.

- [49] M. Iglesias, D. J. Beetstra, A. Stasch, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, S. J. Coles, K. J. Cavell, A. Dervisi, I. A. Fallis, *Organometallics*, **2007**, *26*, 4800–4809.
- [50] L. Tschugajeff, M. Skanawy-Grigorjewa, A. Posnjak, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1925**, *148*, 37–42.
- [51] a) G. Rouschias, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1970**, 183.
b) A. Burke, A. L. Balch, J. H. Enemark, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 2555–2557.
c) W. M. Butler, J. H. Enemark, J. Parks, A. L. Balch, *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 451–457.
- [52] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.*, **1968**, *12*, P42-P43.
- [53] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 39-91.
- [54] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 18–29.
- [55] a) Y. Chauvin, *Angew. Chem.*, **2006**, *118*, 3824–3831.
b) Y. Chauvin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 3740–3747.
- [56] a) R. H. Grubbs, *Angew. Chem.*, **2006**, *118*, 3845–3850.
b) R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 3760–3765.
- [57] a) R. R. Schrock, *Angew. Chem.*, **2006**, *118*, 3832–3844.
b) R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 3748–3759.
- [58] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 953–956.
- [59] R. M. Thomas, B. K. Keitz, T. M. Champagne, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 7490–7496.
- [60] a) A. S. K. Hashmi, C. Lothschuetz, C. Boehling, T. Hengst, C. Hubbert, F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.*, **2010**, *352*, 3001–3012.
b) A. S. K. Hashmi, C. Lothschuetz, C. Boehling, F. Rominger, *Organometallics*, **2011**, *30*, 2411–2417.
c) A. S. K. Hashmi, Y. Yu, F. Rominger, *Organometallics*, **2012**, *31*, 895–904.
- [61] C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **1977**, *77*, 313–348.
- [62] a) T. Vorfalt, S. Leuthäuser, H. Plenio, *Angew. Chem.*, **2009**, *121*, 5293–5296.
b) T. Vorfalt, S. Leuthäuser, H. Plenio, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 5191–5194.

- [63] P. de Fremont, N. M. Scott, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics*, **2005**, *24*, 2411–2418.
- [64] P. Pyykkö, N. Runeberg, *Chem. Asian J.*, **2006**, *1*, 623–628.
- [65] P. Braunstein, A. Müller, H. Bögge, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 2104–2106.
- [66] a) H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics*, **1998**, *17*, 972–975.
b) S. K. Schneider, W. A. Hermann, E. Z. Herdtweck, *Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2363–2370.
c) B. Bovio, A. Burini, B. R. Pietroni, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *452*, 287–291.
d) B. Bovio, A. Burini, B. R. Pietroni, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *408*, 271–280.
e) H. M. J. Wang, C. Y. L. Chen, I. J. B. Lin, *Organometallics*, **1999**, *18*, 1216–1223.
- [67] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 841–861.
- [68] A. V. Zhukhovitskiy, M. G. Mavros, T. Van Voorhis, J. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 7418–7421.
- [69] U. Siemeling, Skript zur Vorlesung Nanostrukturen aus chemischer Sicht IIc, **2008**, Kassel.
- [70] a) M.F. Danisman, L. Casalis, G. Bracco, G. Scoles, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 11771–11777.
b) D.J. Lavrich, S.M. Wetterer, S.L. Bernasek, G. Scoles, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 3456–3465.
- [71] R. K. Smith, P. A. Lewis, P. S. Weiss, *Prog. Surf. Sci.*, **2004**, *75*, 1–68.
- [72] S. Sawoo, P. Dutta, A. Chakraborty, O. Bouloussa, A. Sahar, *Chem. Commun.*, **2008**, 5957–5959.
- [73] L. Wei, K. Padmaya, A. B. Lysenko, W. J. Youngblood, D. F. Bocian, *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 1461–1469.
- [74] K. Hara, K. Iwahashi, S. Takakusaki, K. Uosaki, *Surf. Sci.*, **2007**, *601*, 5127–5132.
- [75] a) H. O. Finklea, *Electroanal. Chem.*, **1996**, *19*, 109–335.
b) H. O. Finklea, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications Theory and Instrumentation*, ed. R. A. Meyers, Wiley & Sons, New York, 2000.

- [76] X. Torrelles, C. Vericat, M. E. Vela, M. H. Fonticelli, M. A. D. Millone, R. Felici, T. L. Lee, J. Zegenhagen, G. Munoz, J. A. Martin-Gago, R. C. Salvarezza, J. *Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 5586–5594.
- [77] A. Ulman, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 1533–1554.
- [78] M. Kara, H. Sasabe, W. Knoll, *Thin Solid Films*, **1996**, *273*, 66–69.
- [79] a) L. Strong, G. M. Whitesides, *Langmuir*, **1988**, *4*, 546–558.
b) C. E. D. Chidsey, D. N. Loiacono, *Langmuir*, **1990**, *6*, 682–691.
c) C. E. D. Chidsey, G.-Y. Liu, P. Rowntree, G. Scoles, *J. Chem. Phys.*, **1989**, *91*, 4421–4423.
d) L. H. Dubois, B. R. Zegarski, R. G. Nuzzo, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 678–688.
e) M. G. Samant, C. A. Brown, J. G. Gordon, *Langmuir*, **1991**, *7*, 437–439.
f) C. A. Widrig, C. A. Alves, M. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 2805–2810.
- [80] a) L. Kankate, A. Turchanin, A. Götzhäuser, *Langmuir*, **2009**, *25*, 10435–10438.
b) N. Camillone III, C. E. D. Chidsey, G. Y. Liu, G. Scoles, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 3503–3511.
- [81] A. Shafir, M. P. Power, G. D. Whitener, J. Arnold, *Organometallics*, **2000**, *19*, 3978–3982.
- [82] a) U. Siemeling, T.-C. Auch, O. Kuhnert, M. Malaun, H. Kopacka, B. Bildstein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, *629*, 1334–1336.
b) U. Siemeling, O. Kuhnert, B. Neumann, A. Stammeler, H.-G. Stammeler, B. Bildstein, M. Malaun and P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 913–916.
- [83] a) D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 1119–1122.
b) D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 1021–1023.
- [84] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, OUP, Oxford, 1997.
- [85] M. Brookhart, M. L. H. Green, G. Parkin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2007**, *104*, 6908–6914.
- [86] a) D. Tapu, C. Owens, D. VanDerveer, K. Gwaltney, *Organometallics*, **2009**, *28*, 270–276.

- b) A. Bittermann, P. Härter, E. Herdtweck, S. D. Hoffmann, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 2079–2090.
- c) A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller and R. H. Crabtree, *Organometallics*, **2003**, 22, 1663–1667.
- [87] a) P. Bazinet, T.-G. Ong, J. S. O'Brien, N. Lavoie, E. Bell, G. P. A. Yap, I. Korobkov, D. S. Richeson, *Organometallics*, **2007**, 26, 2885–2895.
- b) P. Bazinet, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 13314–13315.
- [88] J. J. Dunsford, D. S. Tromp, K. J. Cavell, C. J. Elsevierb, B. M. Kariuki, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 7318–7329.
- [89] a) V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.*, **2006**, 118, 3568–3571.
- b) V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3488–3491.
- [90] Jan Oetzel, Staatsexamensarbeit: Carbonylierung eines N-heterocyclischen Carbens mit 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat, 2011
- [91] H. Stetter, R. Y. Rämisch, H. Kuhlmann, *Synthesis*, **1976**, 11, 733–735.
- [92] C. J. Satterley, K. R. J. Lovelock, I. Thom, V. R. Dhanak, M. Buck, R. G. Jones, *Surf. Sci.*, **2006**, 600, 4825–4828.
- [93] a) E. Badarau, A. Mongeot, R. Collighan, D. Rathbone, M. Griffin, *Eur. J. Med. Chem.*, **2013**, 66, 526–530.
- b) J. Akester, J. Cui, G. Fraenkel, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 431–434.
- [94] Alexander Mundstock, Diplomarbeit: N-heterocyclische Carbene als Adsorbatspezies für selbstorganisierende Monolagen, 2011.
- [95] C. M. Crudden, J. H. Horton, I. I. Ebralidze, O. V. Zenkina, A. B. McLean, B. Drevniok, Z. She, H.-B. Kraatz, N. J. Mosey, T. Seki, E. C. Keske, J. D. Leake, A. Rousina-Webb, G. Wu, *Nat. Chem.*, **2014**, 6, 409–414.
- [96] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. überarbeitete Auflage, Thieme, Stuttgart, **2005**.

Verbindungsverzeichnis

Für die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen.

- 7** 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden
- 8** 1,3-Diethyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden
- 9** 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden
- 36** *N*-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentyl-diaminocarben[3]ferrocenophan
- 39** 1,1'-Diaminoferrrocen
- 40** 1-Amino-1'-(2-adamantylimino)ferrrocen
- 42** 1-(2-Adamantylamino)-1'-neopentylaminoferrrocen
- 43** *N*-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluoroborat
- 46** 1-Amino-1'-neopentylaminoferrrocen
- 48** 1-Amino-1'-anilino-ferrrocen
- 50** 1-Anilino-1'-neopentylaminoferrrocen
- 51** *N*-Neopentyl-*N'*-phenylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluoroborat
- 53** 1-Amino-1'-(9-anthracenylmethylimino)ferrrocen
- 55** 1-(9-Anthracenylmethylamino)-1'-neopentylaminoferrrocen
- 56** *N*-(9-Anthracenylmethyl)-*N'*-neopentylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluoroborat
- 57** [*N*-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentyl-diaminocarben[3]ferrocenophan]chlorido-[(1,2,5,6- η)-1,5-cyclooctadien]rhodium(I)
- 58** [*N*-Neopentyl-*N'*-phenyl-diaminocarben[3]ferrocenophan]chlorido[(1,2,5,6- η)-1,5-cyclooctadien]rhodium(I)
- 59** [*N*-(9-Anthracenylmethyl)-*N'*-neopentyl-diaminocarben[3]ferrocenophan]-chlorido[(1,2,5,6- η)-1,5-cyclooctadien]rhodium(I)
- 60** [*N*-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentyl-diaminocarben[3]ferrocenophan]dicarbonylchloridorhodium(I)
- 61** [*N*-Neopentyl-*N'*-phenyl-diaminocarben[3]ferrocenophan]dicarbonylchloridorhodium(I)

- 62** [N-(9-Anthracenylmethyl)-N'-neopentyl-diamino-carben[3]ferrocenophan]-dicarbonylchloridrhodium(I)
- 66** 1,3-Dimethyl-4,5-bisundecylimidazol-2-yliden
- 67** 1,3-Diethyl-4,5-bisundecylimidazol-2-yliden
- 68** 1,3-Diisopropyl-4,5-bisundecylimidazol-2-yliden
- 70** 1,3-Dimethyl-4,5-bisundecylimidazol-2-thion
- 71** 1,3-Diethyl-4,5-bisundecylimidazol-2-thion
- 72** 1,3-Diisopropyl-4,5-bisundecylimidazol-2-thion

Abbildungsverzeichnis

1	<i>N,N'</i> -Di-1-adamantylimidazol-2-yliden (1), das erste durch Arduengo <i>et al.</i> isolierte stabile Carben.	1
1	NHC mit 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat und formal sechsgliedrigem Ringsystem.	2
1	Unsymmetrisch substituiertes NHC mit 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat.	3
1	1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (7), 1,3-Diethyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (8), 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (9).	5
2.1	Allgemeine Struktur eines gewinkelten und eines linearen Carbens.	7
2.1	Grenzorbitale und mögliche Elektronenkonfiguration von Carben-Kohlenstoffatomen.	8
2.1	Elektronische Konfiguration und Resonanzstrukturen von heterocyclischen Fünfringcarbenen mit einem X ₂ C:-Carben-Kohlenstoffatom.	9
2.2	Allgemeine Struktur eines N-heterocyclischen Carbens.	10
2.2	Synthese des ersten stabilen Carbens <i>N,N'</i> -Di-1-adamantylimidazol-2-yliden (1) durch Arduengo.	11
2.2	Synthese des Carbendimers 12 durch α -Eliminierung von Chloroform.	11
2.2	Quecksilberkomplex von Tetraphenylimidazol-2-yliden (15) nach Wanzlick.	12
2.2	Klassische Fünfringcarbene auf Imidazol-, Imidazolin-, Benzimidazol- und Triazol-Basis.	13
2.2	Vergleich der Strukturmerkmale von Azoliumsalzen und NHCs.	13
2.3	Nichtklassische Carbene von Bertrand <i>et al.</i> (16 , links), Bielawski <i>et al.</i> (17 , Mitte) und Cavell <i>et al.</i> (18 , rechts).	15
2.3	NHCs mit 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat nach Bielawski <i>et al.</i> und Siemeling <i>et al.</i>	15
2.3	Übersicht der Additionsreaktionen des Carbens 5	17
2.4	Tschugajeffs „rotes Salz“ (25), aus der Reaktion von Tetrakis(methylisocyanid)platin(II) mit Hydrazin und das „gelbe Salz“ (26), aus der reversiblen Reaktion des „roten Salzes“ mit HCl.	18

2.4	Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse in Carbenkomplexen des Fischer-Typs und des Schrock-Typs.	19
2.4	Grubbs-Katalysator der zweiten Generation Benzyliden[1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinyliden]dichloro(tricyclohexylphosphin)-ruthenium(IV) (27).	20
2.4	Ruthenium-basierte Katalysatorvorstufe für die homogene Olefinmetathese von Grubbs <i>et al.</i> (28), Palladium-basierte Systeme von Hashmi <i>et al.</i> , einsetzbar für Suzuki-Kupplungsreaktionen (29).	21
2.5	Kugel-Stab-Modelle der NHC–AuCl-Komplexe 30 und 31	23
2.5	Graphische Darstellung des Konzepts des verdeckten Volumens ($\%V_{bur}$).	24
2.5	Schematische Darstellung möglicher Herangehensweisen zur Synthese von NHC-stabilisierten Nanopartikeln.	24
2.5	TEM Aufnahmen der AuNPs mit ca. 2 nm Durchmesser und ca. 7 nm.	25
2.5	Wanzlick-Gleichgewicht zwischen 1,3-Diethylbenzimidazol-2-yliden (32) und seinem Dimer (33).	26
2.5	Imidazolin-basierte Carbene als Ankergruppen für Goldoberflächen mit funktionellen Gruppen, basierend auf Arylbromid (34) und β -Methylstyrol (35).	27
2.6	Allgemeine Darstellung eines Adsorbatmoleküls, bestehend aus den drei Bausteinen Hafteinheit, Spacereinheit und Funktionseinheit.	28
2.6	Beispiele für schwefelhaltige Adsorbatmoleküle, welche befähigt sind, eine selbstassemblierende Monolage zu bilden.	28
2.6	NHC als Teil der Funktionseinheit des SAMs.	30
2.6	Schematische Darstellung der Herstellung eines SAMs aus Lösung.	31
2.6	Schematische Darstellung des Adsorptionsprozesses.	32
3.1.1	Zielverbindungen im Rahmen dieser Arbeit: <i>N</i> -(2-Adamantyl)- <i>N'</i> -neopentyl-diaminocarben[3]ferrocenophan (36), <i>N</i> -Neopentyl- <i>N'</i> -phenyldiaminocarben[3]ferrocenophan (37) und <i>N</i> -(9-Anthracenylmethyl)- <i>N'</i> -neopentyl-diaminocarben[3]ferrocenophan (38).	35
3.1.2.1	Geplante Syntheseroute zur Darstellung von <i>N</i> -(2-Adamantyl)- <i>N'</i> -neopentylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluoroborat (43).	36
3.1.2.1	In Lösung vorliegendes Gleichgewicht zwischen der Iminstruktur (44) und der Ferrocenophanstruktur (45).	37

3.1.2.1	^1H -NMR-Spektren des Isomergemisches von 44 und 45 in Chloroform- d_1 (oben) und Benzol- d_6 (unten).	38
3.1.2.1	Syntheseroute zur Darstellung von <i>N</i> -(2-Adamantyl)- <i>N'</i> -neopentylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluoroborat (33).	40
3.1.2.1	Ellipsoidendarstellung der Molekülstruktur von <i>N</i> -(2-Adamantyl)- <i>N'</i> -neopentylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluoroborat (43) im Kristall.	41
3.1.2.2	Syntheseroute zur Darstellung von <i>N</i> -Neopentyl- <i>N'</i> -phenylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluoroborat (40).	42
3.1.2.2	Ellipsoidendarstellung der Molekülstruktur von 1-Amino-1'-anilinoferrocen (48) im Kristall.	43
3.1.2.2	Vermutete Struktur der Verbindung 52	44
3.1.2.3	Syntheseroute zur Darstellung von <i>N</i> -(9-Anthracenylmethyl)- <i>N'</i> -neopentylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluoroborat (56).	45
3.1.2.3	Ellipsoidendarstellung der Molekülstruktur von 1-Amino-1'-(9-Anthracenylmethyl-imino)ferrocen (53) im Kristall.	46
3.1.3	Carbenvorstufen in Form von <i>N</i> -(2-Adamantyl)- <i>N'</i> -neopentylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluoroborat (43), <i>N</i> -Neopentyl- <i>N'</i> -phenylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluoroborat (51) und <i>N</i> -(9-Anthracenylmethyl)- <i>N'</i> -neopentylformamidinium[3]ferrocenophan-tetrafluoroborat (56).	47
3.1.4	^{13}C -NMR-Spektrum von <i>N</i> -(2-Adamantyl)- <i>N'</i> -neopentyl-diaminocarben[3]ferrocenophan (36).	48
3.1.5	Rhodium-Komplexe des Typs $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{NHC})]$ 57-59	50
3.1.5	Ellipsoidendarstellung der Molekülstruktur des Rhodium-Komplexes 57 im Kristall.	51
3.1.5	Ellipsoidendarstellung der Molekülstruktur des Rhodium-Komplexes 58 im Kristall.	52
3.1.5	Ellipsoidendarstellung der Molekülstruktur des Rhodium-Komplexes 59 im Kristall.	53
3.1.5	Strukturelle und spektroskopische Merkmale für agostische und anagostische Wechselwirkungen.	54
3.1.6	Rhodium-Komplexe des Typs <i>cis</i> - $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$ 60-62	57
3.1.6	Ellipsoidendarstellung der Molekülstruktur des Rhodium-Komplexes 60 im Kristall.	59

3.1.6	Ellipsoidendarstellung der Molekülstruktur des Rhodium-Komplexes 61 im Kristall.	60
3.1.6	Ellipsoidendarstellung der Molekülstruktur des Rhodium-Komplexes 62 im Kristall.	61
3.1.7	Reaktion von <i>N,N'</i> -Dineopentyl-diaminocarben[3]ferrocenophan (5) mit CO zum Keten 23 und anschließende Reaktion zum Betain 24	64
3.1.7	Reaktion von Bis(diisopropylamino)carben (63) mit CO zum intermediären Keten 64 und anschließende intramolekulare Umlagerung zu einem β -Lactam (65)	65
3.1.7	Reaktion von Alkylaminocarbenen mit CO zu den entsprechenden Ketenen.	65
3.2.1	Allgemeines Reaktionsschema zur Synthese der Tetraalkylimidazol-2-ylidene 7-9 nach Kuhn <i>et al.</i>	68
3.2.1	Im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Tetraalkylimidazol-2-ylidene mit Undecylresten in 4- und 5-Position. 1,3-Dimethyl-4,5-bisundecylimidazol-2-yliden (66), 1,3-Diethyl-4,5-bisundecylimidazol-2-yliden (67), 1,3-Diisopropyl-4,5-bisundecylimidazol-2-yliden (68).	69
3.2.2	XPS-Spektren des nicht mit Carbenen behandelten Goldsubstrates (Blindprobe).	77
3.2.2	XPS-Spektren der mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (7) präparierten Goldoberfläche.	78
3.2.2	XPS-Spektren der mit 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (9) präparierten Goldoberfläche.	79
3.2.2	1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-on (73) und 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-on (74).	81
3.2.2	^1H -NMR-Spektrum von 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (7).	82
3.2.2	^{13}C -NMR-Spektrum von 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (7).	83
3.2.2	^1H -NMR-Spektrum von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (9).	83
3.2.2	^{13}C -NMR-Spektrum von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (9).	84
3.2.2	Reaktivität von 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-yliden (75) gegenüber Sauerstoff, Alkoholen, Kohlenstoffdioxid und Dimethylfumarat.	87

-
- 5 Im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte NHCs mit Ferrocendiyl-Rückgrat; *N*-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentyldiaminocarben[3]ferrocenophan (**36**), *N*-Neopentyl-*N'*-phenyldiaminocarben[3]ferrocenophan (**37**) und *N*-(9-Anthracenylmethyl)-*N'*-neopentyldiaminocarben[3]ferrocenophan (**38**).128
- 5 Die im Rahmen dieser Arbeit zur Verwendung als Adsorbatspezies für Goldoberflächen synthetisierten Carbene: 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (**7**), 1,3-Diethyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**8**), 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**9**) (rechts), 1,3-Dimethyl-4,5-bisundecylimidazol-2-yliden (**66**), 1,3-Diethyl-4,5-bisundecylimidazol-2-yliden (**67**) und 1,3-Diisopropyl-4,5-bisundecylimidazol-2-yliden (**68**) (links).131

Tabellenverzeichnis

2.6	Adsorbatspezies für verschiedene Substrate.	28
3.1.6	Zusammenfassung der TEP-Werte der ferrocenbasierten Carbene.	57
3.1.6	Zusammenfassung der α -CH–Rh-Abstände und chemische Verschiebung der α -ständigen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum.	62
3.2.2	Aufbau der Messreihe für die XPS-Analyse.	73
3.2.2	Prozentuale Verteilung der elementaren Zusammensetzung der präparierten Oberflächen.	79
3.2.2	Übersicht über die XPS-Daten der mit 7 und 9 modifizierten Goldsubstrate.	80
3.2.2	Vergleich der XPS-Daten der Blindprobe und der theoretischen Zusam- mensetzung der mit 7 modifizierten Oberfläche nach Abzug der Carbenanteile.	84
3.2.3	Publizierte XPS-Daten der mit 32 modifizierten Goldoberfläche.	87
3.2.3	Tatsächliche XPS-Daten der mit 32 modifizierten Goldoberfläche.	88
3.2.3	Übersicht der XPS-Daten von 34	89

Kristallstrukturdaten

N-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentylformamidinium- [3]ferrocenophan-tetrafluoroborat (**43**)

Table 1. Crystal data and structure refinement for i0593.

Identification code	i0593	
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₅ BF ₄ FeN ₂	
Formula weight	518.22 u	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 26.917(2) Å	alpha = 90°
	b = 13.8187(7) Å	beta = 125.348(5)°
	c = 17.8272(14) Å	gamma = 90°
Volume	5408.6(7) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.273 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.601 mm ⁻¹	
F(000)	2176	
Crystal size	0.26 x 0.23 x 0.22 mm	
Theta range for data collection	1.74 to 25.24°	
Index ranges	-32 ≤ h ≤ 26, 0 ≤ k ≤ 16, 0 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	4846	
Independent reflections	4846	[R(int) = 0.0000]
Reflections observed	3647	
Absorption correction	Integration	
Max. and min. transmission	0.9453 and 0.8521	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	

Data / restraints / parameters	4846 / 0 / 310
Goodness-of-fit on F^2	1.018
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0392, wR2 = 0.1019
R indices (all data)	R1 = 0.0530, wR2 = 0.1060
Largest diff. peak and hole	0.258 and -0.322 e. \AA^{-3}

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for i0593. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	2681(1)	3278(2)	3678(1)	43(1)
C(2)	3668(1)	3232(2)	3891(2)	46(1)
C(3)	3826(1)	3886(2)	3430(2)	54(1)
C(4)	4199(1)	3362(2)	3247(2)	59(1)
C(5)	4271(1)	2400(2)	3585(2)	58(1)
C(6)	3952(1)	2319(2)	4006(2)	51(1)
C(7)	2501(1)	2713(2)	2238(1)	43(1)
C(8)	2669(1)	1749(2)	2167(2)	48(1)
C(9)	2845(1)	1795(2)	1552(2)	55(1)
C(10)	2780(1)	2765(2)	1239(2)	55(1)
C(11)	2561(1)	3336(2)	1652(2)	49(1)
C(12)	3596(1)	3675(2)	5181(1)	50(1)
C(13)	3901(1)	4682(2)	5489(2)	53(1)
C(14)	4513(1)	4712(2)	5610(2)	71(1)
C(15)	3470(2)	5463(2)	4820(2)	76(1)
C(16)	4024(2)	4870(2)	6441(2)	79(1)
C(17)	1646(1)	2762(2)	2397(2)	48(1)
C(18)	1233(1)	3150(2)	1387(2)	65(1)
C(19)	597(1)	2742(3)	946(2)	84(1)

C(20)	334(1)	3074(3)	1477(2)	71(1)
C(21)	751(1)	2716(3)	2450(2)	79(1)
C(22)	1401(1)	3121(2)	2922(2)	62(1)
C(23)	1364(2)	4215(2)	2908(2)	81(1)
C(24)	957(2)	4587(3)	1938(3)	89(1)
C(25)	1212(2)	4267(3)	1408(2)	90(1)
C(26)	298(2)	4170(3)	1448(3)	92(1)
B(1)	2821(2)	788(2)	4517(2)	64(1)
F(1)	2679(1)	1632(1)	4760(1)	94(1)
F(2)	2737(1)	17(1)	4926(1)	90(1)
F(3)	2446(2)	709(2)	3570(1)	128(1)
F(4)	3406(1)	810(2)	4799(2)	159(1)
Fe(1)	3356(1)	2718(1)	2666(1)	43(1)
N(1)	3281(1)	3437(1)	4183(1)	45(1)
N(2)	2307(1)	2997(1)	2810(1)	41(1)

1-Amino-1'-anilinoferrocen (**48**)

Table 1. Crystal data and structure refinement for i0438.

Identification code	i0438		
Empirical formula	$C_{16}H_{16}FeN_2$		
Formula weight	292.16 u		
Temperature	153(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Orthorhombic		
Space group	<i>Pbca</i>		
Unit cell dimensions	$a = 20.082(2)$ Å	$\alpha = 90.00^\circ$	
	$b = 13.8650(10)$ Å	$\beta = 90.00^\circ$	
	$c = 9.3820(7)$ Å	$\gamma = 90.00^\circ$	
Volume	$2612.3(4)$ Å ³		
Z	8		

Density (calculated)	1.486 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.140 mm ⁻¹
F(000)	1216
Crystal size	0.27 x 0.19 x 0.03 mm
Theta range for data collection	2.03 to 25.00°
Index ranges	-23≤h≤23, -16≤k≤15, -11≤l≤11
Reflections collected	15758
Independent reflections	2297 [R(int) = 0.1050]
Reflections observed	1538
Absorption correction	Integration
Max. and min. transmission	0.8111 and 0.9698
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2297 / 1 / 181
Goodness-of-fit on F ²	0.878
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0342, wR2 = 0.0583
R indices (all data)	R1 = 0.0674, wR2 = 0.0649
Largest diff. peak and hole	0.306 and -0.252 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for i0438. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	1662(1)	4551(2)	3478(3)	33(1)
C(2)	1645(2)	5373(2)	2536(3)	34(1)
C(3)	970(1)	5640(2)	2348(3)	37(1)
C(4)	559(2)	5004(2)	3142(3)	39(1)
C(5)	985(1)	4320(2)	3819(3)	34(1)
C(6)	1429(1)	2947(2)	893(3)	33(1)
C(7)	1613(2)	3702(2)	-63(3)	36(1)

C(8)	1017(2)	4171(2)	-528(3)	40(1)
C(9)	468(2)	3710(2)	144(3)	39(1)
C(10)	723(2)	2951(2)	1025(3)	36(1)
C(11)	2819(1)	3839(2)	3420(3)	32(1)
C(12)	3022(1)	4196(2)	2088(3)	34(1)
C(13)	3639(1)	3921(2)	1525(3)	37(1)
C(14)	4062(1)	3308(2)	2247(3)	36(1)
C(15)	3858(2)	2947(2)	3567(3)	36(1)
C(16)	3252(1)	3209(2)	4140(3)	33(1)
Fe	1101(2)	4255(3)	1656(4)	31(1)
N(1)	2213(1)	4066(2)	4067(3)	35(1)
N(2)	1866(1)	2258(2)	1535(3)	39(1)

1-Amino-1'-(9-anthracenylmethylimino)ferrocen (**53**)

Table 1. Crystal data and structure refinement for i0668.

Identification code	i0668
Empirical formula	C ₂₅ H ₂₀ FeN ₂
Formula weight	404.28 u
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Unit cell dimensions	a = 7.2865(13) Å alpha = 90° b = 10.9199(13) Å beta = 91.977(15)° c = 23.581(5) Å gamma = 90°
Volume	1875.2(5) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.432 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.817 mm ⁻¹
F(000)	840

Crystal size	? x ? x ? mm	
Theta range for data collection	1.73 to 24.99°	
Index ranges	-8≤h≤8, -11≤k≤12, -28≤l≤28	
Reflections collected	11847	
Independent reflections	3292	[R(int) = 0.1886]
Reflections observed	1566	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3292 / 0 / 238	
Goodness-of-fit on F ²	1.108	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1874, wR2 = 0.4601	
R indices (all data)	R1 = 0.2597, wR2 = 0.4867	
Largest diff. peak and hole	1.870 and -1.223 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for i0668. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	-1180(30)	-4880(20)	6636(8)	35(5)
C(2)	-1930(20)	-3970(18)	6219(7)	24(4)
C(3)	-1820(30)	-4330(20)	5722(12)	61(8)
C(4)	-750(20)	-5390(20)	5711(9)	43(6)
C(5)	-320(20)	-5756(19)	6261(9)	36(5)
C(6)	2540(30)	-2980(20)	6634(9)	42(5)
C(7)	1840(30)	-2290(20)	6142(9)	44(6)
C(8)	2300(30)	-2940(20)	5634(10)	48(6)
C(9)	3330(30)	-4030(20)	5852(12)	53(7)
C(10)	3370(20)	-4020(20)	6414(10)	40(5)
C(11)	-1300(30)	-4030(20)	7558(9)	43(5)

C(12)	-990(30)	-4040(20)	8187(9)	46(6)
C(13)	-2250(30)	-3450(20)	8530(10)	45(6)
C(14)	-3980(30)	-2932(19)	8294(8)	35(5)
C(15)	-5140(30)	-2310(20)	8610(8)	37(5)
C(16)	-4930(40)	-2260(20)	9205(11)	54(7)
C(17)	-3390(40)	-2790(20)	9434(10)	55(7)
C(18)	-2050(30)	-3370(20)	9115(9)	49(6)
C(19)	-440(30)	-3890(20)	9376(10)	51(6)
C(20)	990(30)	-4477(18)	9056(9)	36(5)
C(21)	2550(40)	-4970(20)	9319(11)	58(7)
C(22)	3860(30)	-5540(20)	9015(11)	53(7)
C(23)	3610(30)	-5640(20)	8415(12)	53(7)
C(24)	2040(30)	-5182(19)	8133(10)	39(5)
C(25)	590(30)	-4585(19)	8446(9)	34(5)
N(1)	-850(20)	-4964(17)	7241(7)	41(4)
N(2)	2450(30)	-2570(20)	7209(9)	65(6)
Fe(1)	732(4)	-4058(3)	6125(1)	34(1)

[*N*-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentyldiaminocarben-[3]ferrocenophan]chlorido[(1,2,5,6- η)-1,5-cyclooctadien]rhodium(I) (**57**)

Table 1. Crystal data and structure refinement for i1254sr.

Identification code	i1254sr
Empirical formula	C ₃₄ H ₄₆ ClFeN ₂ Rh
Formula weight	676.94 u
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$

Unit cell dimensions	a = 11.7145(17) Å	alpha = 81.088(10)°
	b = 12.8372(17) Å	beta = 82.726(11)°
	c = 21.686(3) Å	gamma = 76.040(11)°
Volume	3113.1(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.444 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.107 mm ⁻¹	
F(000)	1408	
Crystal size	0.22 x 0.22 x 0.06 mm	
Theta range for data collection	1.80 to 24.91°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 15, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	21217	
Independent reflections	10545	[R(int) = 0.1310]
Reflections observed	5186	
Absorption correction	Integration	
Max. and min. transmission	0.9424 and 0.8364	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10545 / 907 / 899	
Goodness-of-fit on F ²	0.892	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0989, wR2 = 0.2454	
R indices (all data)	R1 = 0.1486, wR2 = 0.2738	
Largest diff. peak and hole	1.056 and -1.528 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates (× 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² × 10³) for i1254sr. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	2736(9)	8647(8)	2296(5)	72(3)
C(2)	638(10)	9208(9)	2043(5)	77(3)

C(3)	116(10)	8412(10)	1871(5)	84(3)
C(4)	-773(13)	8955(15)	1471(6)	109(4)
C(5)	-819(11)	10053(14)	1400(6)	108(4)
C(6)	46(11)	10304(10)	1751(6)	94(4)
C(7)	2617(11)	8892(9)	1121(5)	82(3)
C(8)	2238(11)	8119(11)	823(6)	90(3)
C(9)	1672(13)	8673(12)	302(6)	103(4)
C(10)	1669(12)	9780(13)	269(5)	102(4)
C(11)	2249(12)	9920(10)	778(5)	86(3)
C(12)	1184(10)	8983(10)	3115(5)	77(3)
C(13)	659(12)	10158(10)	3326(6)	91(3)
C(14)	809(13)	9987(11)	4039(5)	96(4)
C(15)	112(17)	9118(14)	4380(7)	122(5)
C(16)	542(16)	8088(14)	4123(6)	119(5)
C(17)	461(13)	8250(13)	3388(6)	102(4)
C(18)	-637(14)	10581(12)	3248(7)	110(4)
C(19)	-1342(15)	9758(14)	3571(7)	115(4)
C(20)	-962(14)	8721(16)	3328(7)	127(5)
C(21)	-1193(15)	9590(14)	4300(6)	117(5)
C(22)	4479(9)	7909(12)	1560(5)	88(3)
C(23)	5358(13)	8306(13)	1010(7)	106(4)
C(24)	5175(17)	8127(17)	384(7)	153(7)
C(25)	5376(15)	9395(12)	1051(9)	132(6)
C(26)	6593(14)	7531(16)	1173(10)	155(7)
C(27)	4475(14)	7241(9)	3912(6)	96(4)
C(28)	5415(13)	7066(11)	3466(7)	96(4)
C(29)	6374(14)	7697(13)	3369(8)	118(5)
C(30)	6146(12)	8694(14)	2860(8)	115(4)
C(31)	4833(12)	9205(10)	2812(7)	95(4)
C(32)	3963(14)	9398(9)	3314(6)	93(4)
C(33)	4254(16)	9187(13)	4009(6)	117(5)
C(34)	4165(15)	8068(12)	4364(6)	114(5)
C(35)	2810(11)	13568(8)	2614(5)	75(3)
C(36)	4722(10)	12980(9)	3115(5)	75(3)

C(37)	5194(10)	13672(10)	3423(5)	80(3)
C(38)	5803(11)	12963(11)	3914(5)	87(3)
C(39)	5733(11)	11893(10)	3901(5)	83(3)
C(40)	5081(11)	11925(10)	3393(5)	87(3)
C(41)	2444(10)	13401(8)	3789(5)	74(3)
C(42)	2712(11)	14164(10)	4142(5)	83(3)
C(43)	3023(12)	13539(13)	4736(5)	97(4)
C(44)	2905(12)	12473(14)	4737(5)	102(4)
C(45)	2541(10)	12375(10)	4161(5)	79(3)
C(46)	4650(30)	13400(30)	1954(15)	83(7)
C(47)	5400(20)	12280(20)	1869(9)	80(5)
C(48)	6570(30)	12100(30)	2098(17)	98(8)
C(49)	7260(30)	12990(30)	1823(12)	97(7)
C(50)	6470(20)	14020(30)	2018(11)	89(6)
C(51)	5140(30)	14260(30)	1779(12)	78(6)
C(52)	5530(30)	12330(30)	1139(11)	91(7)
C(53)	6180(30)	13230(30)	841(11)	83(7)
C(54)	5430(20)	14370(20)	1035(9)	85(6)
C(55)	7390(20)	13050(30)	1103(10)	95(7)
C(56)	700(20)	13550(20)	3171(13)	64(6)
C(57)	-308(18)	14315(18)	3611(10)	73(5)
C(58)	-190(20)	15500(30)	3483(15)	85(7)
C(59)	-340(30)	13830(30)	4300(14)	92(8)
C(60)	-1480(30)	14270(30)	3382(15)	89(8)
C(71)	950(20)	14068(19)	3052(12)	63(5)
C(72)	390(20)	15235(19)	3255(14)	72(5)
C(73)	-770(20)	15560(20)	2923(13)	99(7)
C(74)	-1590(30)	14820(30)	3141(14)	83(7)
C(75)	-1030(20)	13680(20)	3015(14)	90(6)
C(76)	140(20)	13320(20)	3331(13)	79(6)
C(77)	-220(30)	13310(30)	4071(14)	96(7)
C(78)	-840(30)	14460(30)	4205(12)	91(6)
C(79)	-1980(20)	14840(30)	3868(12)	102(7)
C(80)	20(20)	15200(20)	3954(13)	85(6)

N(1)	1563(8)	9004(6)	2441(3)	65(2)
N(2)	3247(8)	8591(7)	1675(4)	72(2)
N(3)	2078(8)	13648(6)	3156(4)	69(2)
N(4)	3996(9)	13313(8)	2595(3)	79(2)
Cl(1)	3289(3)	6319(2)	2876(1)	82(1)
Cl(2)	2277(3)	11751(2)	2037(1)	91(1)
Fe(1)	874(2)	9252(1)	1131(1)	83(1)
Fe(2)	4068(2)	12883(1)	4000(1)	76(1)
Rh(1)	3835(1)	7950(1)	3004(1)	74(1)
Rh(2)	2029(1)	13662(1)	1772(1)	79(1)
C(81)	2010(20)	13560(20)	740(11)	68(6)
C(82)	630(30)	13660(30)	1185(15)	83(7)
C(83)	90(30)	14930(30)	985(12)	85(7)
C(84)	490(30)	15760(20)	1191(14)	101(7)
C(85)	1610(40)	15450(30)	1565(19)	86(9)
C(86)	2760(30)	15050(20)	1317(12)	75(7)
C(87)	3170(30)	14940(20)	631(11)	100(7)
C(88)	2560(30)	14350(30)	329(16)	84(7)
C(100)	1530(30)	13590(20)	845(11)	68(6)
C(101)	720(30)	13960(30)	1048(16)	91(8)
C(102)	-340(20)	14910(30)	1168(16)	82(7)
C(103)	-190(20)	15580(30)	1572(14)	103(7)
C(104)	1080(30)	15300(30)	1782(14)	84(7)
C(105)	2110(30)	15230(30)	1400(16)	77(8)
C(106)	2200(20)	15350(20)	675(9)	84(6)
C(107)	2110(30)	14350(40)	410(20)	96(9)
C(90A)	4700(30)	12880(30)	2002(13)	86(7)
C(91A)	6020(20)	13130(30)	1729(12)	97(6)
C(92A)	7050(30)	12460(30)	2130(20)	107(11)
C(93A)	5860(40)	14280(30)	1749(18)	126(12)
C(94A)	6250(40)	12760(40)	1081(14)	121(13)

[*N*-Neopentyl-*N'*-phenyldiaminocarben[3]ferrocenophan]chlorido[(1,2,5,6- η)-1,5-cyclooctadien]rhodium(I) (**58**)

Table 1. Crystal data and structure refinement for i0794.

Identification code	i0794
Empirical formula	C ₃₀ H ₃₆ ClFeN ₂ Rh
Formula weight	618.82 u
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>C2/c</i>
Unit cell dimensions	a = 24.2589(15) Å alpha = 90.00° b = 12.7596(4) Å beta = 119.247(4)° c = 21.9110(14) Å gamma = 90.00°
Volume	5917.6(6) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.389 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.158 mm ⁻¹
F(000)	2544
Crystal size	0.60 x 0.21 x 0.06 mm
Theta range for data collection	1.86 to 25.00°
Index ranges	-28 ≤ h ≤ 25, 0 ≤ k ≤ 15, 0 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	5191
Independent reflections	5191 [R(int) = 0.0000]
Reflections observed	4294
Absorption correction	Integration
Max. and min. transmission	0.9328 and 0.5586
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5191 / 0 / 319
Goodness-of-fit on F ²	0.956
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0350, wR2 = 0.0890
R indices (all data)	R1 = 0.0409, wR2 = 0.0907
Largest diff. peak and hole	0.573 and -0.884 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for i0794. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	7474(1)	3917(2)	2616(1)	24(1)
C(2)	7985(1)	3977(2)	3925(2)	27(1)
C(3)	8343(1)	3112(2)	4355(2)	29(1)
C(4)	8818(2)	3540(3)	5007(2)	37(1)
C(5)	8747(2)	4643(3)	4985(2)	37(1)
C(6)	8225(1)	4924(2)	4323(2)	30(1)
C(7)	8665(1)	4012(2)	3186(2)	27(1)
C(8)	9129(1)	3237(3)	3585(2)	32(1)
C(9)	9673(2)	3781(3)	4099(2)	38(1)
C(10)	9551(2)	4882(3)	4008(2)	40(1)
C(11)	8929(1)	5033(3)	3426(2)	33(1)
C(12)	6843(1)	4211(2)	3192(2)	30(1)
C(13)	6631(2)	3532(3)	3627(2)	36(1)
C(14)	6723(2)	2364(3)	3556(2)	39(1)
C(15)	6956(2)	3844(3)	4404(2)	46(1)
C(16)	5914(2)	3761(4)	3303(2)	55(1)
C(17)	8029(1)	3702(2)	1953(2)	31(1)
C(18)	8144(2)	2722(3)	1768(2)	39(1)
C(19)	8167(2)	2610(3)	1152(2)	50(1)
C(20)	8085(2)	3466(3)	732(2)	53(1)
C(21)	7989(2)	4446(3)	928(2)	50(1)
C(22)	7961(2)	4573(3)	1544(2)	38(1)
C(23)	6579(2)	2745(2)	1259(2)	34(1)
C(24)	6191(2)	2838(2)	1571(2)	35(1)
C(25)	5475(2)	2965(3)	1151(2)	50(1)
C(26)	5253(2)	4088(3)	987(2)	59(1)
C(27)	5728(2)	4823(3)	948(2)	43(1)

C(28)	6042(2)	4671(3)	579(2)	43(1)
C(29)	5937(2)	3733(3)	111(2)	58(1)
C(30)	6359(2)	2813(3)	484(2)	50(1)
N(1)	7457(1)	3938(2)	3229(1)	25(1)
N(2)	8036(1)	3832(2)	2619(1)	25(1)
Cl(1)	7018(1)	6047(1)	2010(1)	33(1)
Fe(1)	8871(1)	4144(1)	4163(1)	28(1)
Rh(1)	6684(1)	4265(1)	1688(1)	26(1)

[*N*-(9-Anthracenylmethyl)-*N'*-neopentyldiaminocarben[3]ferrocenophan]chlorido[(1,2,5,6- η)-1,5-cyclooctadien] rhodium(I)
(59)

Table 1. Crystal data and structure refinement for i1123.

Identification code	i1123
Empirical formula	C _{39.25} H _{42.50} Cl _{1.50} FeN ₂ Rh
Formula weight	754.19 u
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
Unit cell dimensions	a = 11.6403(7) Å alpha = 98.297(5)° b = 14.8878(10) Å beta = 91.535(5)° c = 20.1701(12) Å gamma = 103.422(5)°.
Volume	3357.8(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.492 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.074 mm ⁻¹
F(000)	1554
Crystal size	0.23 x 0.21 x 0.04 mm

Theta range for data collection	1.42 to 25.59°	
Index ranges	-13≤h≤13, -17≤k≤17, -24≤l≤24	
Reflections collected	26910	
Independent reflections	11890	[R(int) = 0.1013]
Reflections observed	8185	
Absorption correction	Integration	
Max. and min. transmission	0.9587 and 0.8319	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11890 / 886 / 962	
Goodness-of-fit on F ²	0.935	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0572, wR2 = 0.1347	
R indices (all data)	R1 = 0.0832, wR2 = 0.1437	
Largest diff. peak and hole	1.228 and -1.181 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for i1123. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	1079(4)	5472(3)	2573(2)	29(1)
C(2)	1793(5)	5586(4)	1420(3)	32(1)
C(3)	2514(5)	6485(4)	1320(3)	40(1)
C(4)	2307(5)	6581(4)	635(3)	41(1)
C(5)	1501(5)	5757(4)	311(3)	40(1)
C(6)	1192(5)	5136(4)	781(3)	34(1)
C(7)	-101(5)	6324(4)	1958(3)	32(1)
C(8)	376(6)	7274(4)	1877(3)	39(1)
C(9)	-76(6)	7421(4)	1250(3)	47(2)
C(10)	-885(5)	6582(4)	955(3)	40(1)
C(11)	-923(5)	5901(4)	1383(3)	39(1)

C(12)	2556(5)	4657(4)	2161(3)	37(1)
C(13)	2764(5)	4070(4)	1517(3)	36(1)
C(14)	1866(5)	3289(4)	1223(3)	37(1)
C(15)	722(6)	3060(4)	1495(3)	44(1)
C(16)	-159(6)	2352(5)	1169(4)	52(2)
C(17)	10(7)	1818(5)	559(3)	55(2)
C(18)	1092(6)	1989(4)	300(3)	46(2)
C(19)	2039(5)	2737(4)	610(3)	39(1)
C(20)	3135(5)	2952(4)	327(3)	41(1)
C(21)	4053(5)	3708(4)	609(3)	39(1)
C(22)	5159(5)	3926(5)	307(3)	46(2)
C(23)	6024(6)	4684(5)	565(3)	52(2)
C(24)	5823(5)	5292(5)	1136(3)	50(2)
C(25)	4790(5)	5097(5)	1449(3)	43(1)
C(26)	3860(5)	4295(4)	1211(3)	36(1)
C(27)	-468(5)	6106(4)	3117(3)	32(1)
C(28)	-1798(5)	5610(4)	3087(3)	35(1)
C(29)	-2062(6)	4622(4)	2679(3)	43(1)
C(30)	-2570(5)	6215(5)	2820(3)	44(1)
C(31)	-2065(5)	5535(5)	3827(3)	43(1)
C(32)	1638(6)	5309(5)	4606(3)	42(1)
C(33)	2637(6)	5046(5)	4401(3)	42(1)
C(34)	3878(5)	5671(5)	4471(3)	44(1)
C(35)	4194(5)	6153(5)	3852(3)	43(1)
C(36)	3137(5)	6355(4)	3500(3)	35(1)
C(37)	2281(5)	6750(4)	3812(3)	35(1)
C(38)	2273(5)	7061(4)	4559(3)	42(1)
C(39)	1565(6)	6290(5)	4916(3)	47(2)
C(40)	2199(5)	822(4)	2973(3)	32(1)
C(41)	3950(5)	1232(4)	2272(3)	33(1)
C(42)	3959(5)	1966(4)	1874(3)	38(1)
C(43)	5152(5)	2439(4)	1824(3)	37(1)
C(44)	5881(5)	1991(4)	2154(3)	40(1)
C(45)	5161(5)	1224(4)	2426(3)	38(1)

C(46)	3604(5)	2294(4)	3519(3)	35(1)
C(47)	3653(5)	3162(4)	3295(3)	40(1)
C(48)	4838(6)	3704(4)	3398(3)	47(2)
C(49)	5509(6)	3194(5)	3710(3)	47(2)
C(50)	4774(5)	2316(5)	3796(3)	41(1)
C(51)	1700(5)	1729(4)	3986(3)	34(1)
C(52)	2009(5)	1718(4)	4729(3)	39(1)
C(53)	2982(6)	2554(5)	5053(3)	50(2)
C(54)	2348(8)	802(5)	4823(4)	62(2)
C(55)	860(6)	1764(6)	5076(3)	55(2)
C(56)	2510(20)	-301(16)	2020(14)	40(7)
C(56A)	2360(20)	-193(15)	1941(12)	23(5)
C(57)	3360(20)	-620(20)	1527(13)	29(5)
C(57A)	3350(30)	-650(20)	1696(15)	42(7)
C(58)	3330(20)	-516(14)	832(12)	30(5)
C(58A)	3540(20)	-703(17)	987(12)	31(5)
C(59)	2737(18)	39(11)	519(10)	33(4)
C(59A)	2931(17)	-268(13)	575(11)	36(4)
C(60)	2780(13)	30(12)	-142(7)	43(3)
C(60A)	3077(13)	-372(14)	-128(10)	51(4)
C(61)	3405(16)	-534(12)	-560(8)	46(3)
C(61A)	3780(20)	-894(19)	-420(12)	47(6)
C(62)	4063(18)	-1032(15)	-256(10)	34(5)
C(62A)	4447(14)	-1320(12)	-38(8)	47(4)
C(63)	4098(14)	-1023(10)	454(9)	34(3)
C(63A)	4389(15)	-1255(13)	671(8)	32(4)
C(64)	4801(16)	-1481(11)	773(12)	36(4)
C(64A)	5037(17)	-1631(13)	1091(13)	42(4)
C(65)	4818(17)	-1551(13)	1452(14)	40(5)
C(65A)	4887(19)	-1568(14)	1787(10)	44(5)
C(66)	5483(13)	-2084(10)	1733(10)	49(3)
C(66A)	5600(20)	-1987(18)	2170(14)	43(6)
C(67)	5450(20)	-2133(18)	2407(15)	49(6)
C(67A)	5464(13)	-1957(11)	2861(10)	48(3)

C(68)	4713(18)	-1700(13)	2817(10)	57(4)
C(68A)	4610(15)	-1484(11)	3165(9)	46(3)
C(69)	4055(19)	-1214(16)	2555(12)	37(5)
C(69A)	388(2)	-1105(17)	2788(12)	42(5)
C(70)	4070(30)	-1090(20)	1845(11)	34(5)
C(70A)	4010(30)	-1130(20)	2083(12)	37(5)
C(71)	-1220(5)	-991(4)	2522(3)	42(1)
C(72)	-1374(5)	-529(4)	3144(3)	42(1)
C(73)	-1938(6)	293(5)	3281(4)	52(2)
C(74)	-1516(6)	1051(5)	2830(4)	49 (2)
C(75)	-225(5)	1135(4)	2662(3)	39(1)
C(76)	107(5)	650(4)	2090(3)	36(1)
C(77)	-704(5)	-61(4)	1551(3)	41(1)
C(78)	-1650(5)	-760(4)	1856(3)	45(1)
C(79)	4192(17)	-729(14)	4593(9)	81(5)
Cl(1)	436(1)	3698 (1)	3365(1)	41(1)
Cl(2)	1083(1)	-1141(1)	3463(1)	42(1)
Cl(3)	4046(6)	-545(4)	5431(2)	78(1)
Cl(4)	5311(5)	111(4)	4294(3)	85(1)
Fe(1)	754(1)	6344(1)	1128(1)	31(1)
Fe(2)	4738(1)	2430(1)	2813(1)	32(1)
N(1)	1700(4)	5240(3)	2041(2)	31(1)
N(2)	183(4)	5913(3)	2512(2)	29(1)
N(3)	2919(4)	623(3)	2472(2)	33(1)
N(4)	2561(4)	1544(3)	3480(2)	32(1)
Rh(1)	1606(1)	5271(1)	3517(1)	31(1)
Rh(2)	478(1)	10(1)	2910(1)	31(1)

[*N*-(2-Adamantyl)-*N'*-neopentyl]diaminocarben[3]ferrocenophan]dicarbonylchloridorhodium(I) (**60**)

Table 1. Crystal data and structure refinement for i1092.

Identification code	i1092	
Empirical formula	C ₂₈ H ₃₄ ClFeN ₂ O ₂ Rh	
Formula weight	624.78 u	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	
Unit cell dimensions	a = 11.797(3) Å	alpha = 90°
	b = 19.483(3) Å	beta = 115.250(14)°
	c = 12.948(2) Å	gamma = 90°
Volume	2691.7(9) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.542 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.279 mm ⁻¹	
F(000)	1280	
Crystal size	0.410 x 0.190 x 0.020 mm	
Theta range for data collection	1.96 to 25.00°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 14, -20 ≤ k ≤ 23, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	12059	
Independent reflections	4696	[R(int) = 0.1398]
Reflections observed	3158	
Absorption correction	Integration	
Max. and min. transmission	0.9765 and 0.7218	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4696 / 0 / 319	
Goodness-of-fit on F ²	0.942	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0707, wR2 = 0.1771	
R indices (all data)	R1 = 0.0959, wR2 = 0.1923	
Largest diff. peak and hole	1.250 and -1.745 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for i1092. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	5596(6)	2361(3)	7693(6)	45(2)
C(2)	5343(8)	2241(4)	10681(8)	63(2)
C(3)	3696(9)	2095(4)	8475(7)	63(2)
C(4)	6310(7)	1690(3)	6424(6)	51(2)
C(5)	5557(8)	1595(4)	5223(7)	58(2)
C(6)	6383(10)	1552(4)	4667(8)	69(2)
C(7)	7638(9)	1617(4)	5519(8)	69(2)
C(8)	7597(8)	1688(3)	6609(7)	57(2)
C(9)	5956(6)	3148(3)	6340(6)	46(2)
C(10)	7222(7)	3334(3)	6531(7)	49(2)
C(11)	7239(8)	3439(4)	5442(7)	60(2)
C(12)	6011(9)	3342(4)	4581(7)	62(2)
C(13)	5209(8)	3176(4)	5119(7)	57(2)
C(14)	6104(7)	1127(3)	8017(6)	50(2)
C(15)	5325(8)	480(4)	7436(7)	56(2)
C(16)	5389(12)	4(4)	8433(9)	88(3)
C(17)	5896(9)	79(4)	6741(8)	71(2)
C(18)	3930(8)	650(4)	6665(8)	70(2)
C(19)	5207(8)	3598(3)	7751(6)	53(2)
C(20)	3782(8)	3745(4)	7244(7)	58(2)
C(21)	3333(9)	4154(4)	6130(7)	66(2)
C(22)	4048(9)	4840(4)	6317(7)	68(2)
C(23)	5417(9)	4697(4)	6701(7)	62(2)
C(24)	5934(8)	4269(4)	7837(7)	59(2)
C(25)	3544(9)	4179(5)	8131(8)	73(2)
C(26)	4328(9)	4858(4)	8355(7)	68(2)
C(27)	5717(10)	4701(4)	8745(8)	76(3)

C(28)	3829(10)	5269(5)	7219(8)	79(3)
N(1)	5880(5)	1768(3)	7308(5)	44(1)
N(2)	5563(6)	2992(3)	7216(5)	46(1)
O(1)	5356(7)	2154(5)	11591(6)	103(3)
O(2)	2646(6)	1973(4)	8025(5)	79(2)
Cl(3)	7509(2)	2662(1)	10126(2)	59(1)
Fe(2)	6593(1)	2465(1)	5579(1)	49(1)
Rh(1)	5377(1)	2321(1)	9247(1)	48(1)

[*N*-Neopentyl-*N'*-phenyldiaminocarben[3]ferrocenophan]dicarbonylchloridorhodium(I) (**61**)

Table 1. Crystal data and structure refinement for i1144a.

Identification code	i1144a	
Empirical formula	C ₂₄ H ₂₄ ClFeN ₂ O ₂ Rh	
Formula weight	566.66 u	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Unit cell dimensions	a = 12.8531(8) Å	alpha = 90°
	b = 18.9358(7) Å	beta = 104.753(4)°
	c = 20.6272(11) Å	gamma = 90°
Volume	4854.8(4) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.551 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.409 mm ⁻¹	
F(000)	2288	
Crystal size	0.20 x 0.10 x 0.04 mm	
Theta range for data collection	1.48 to 25.59°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 15, -20 ≤ k ≤ 22, -24 ≤ l ≤ 24	

Reflections collected	21353	
Independent reflections	8551	[R(int) = 0.0926]
Reflections observed	5790	
Absorption correction	Integration	
Max. and min. Transmission	0.9472 and 0.8331	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8551 / 0 / 565	
Goodness-of-fit on F ²	0.896	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0446, wR2 = 0.0983	
R indices (all data)	R1 = 0.0718, wR2 = 0.1051	
Largest diff. peak and hole	0.936 and -0.625 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for i1144a. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	9270(4)	1792(3)	7535(2)	33(1)
C(2)	7475(5)	2968(3)	6050(3)	47(1)
C(3)	9578(4)	2665(3)	6447(3)	46(1)
C(4)	9615(4)	506(3)	7814(2)	34(1)
C(5)	10656(4)	191(3)	8114(2)	36(1)
C(6)	10474(4)	-374(3)	8528(2)	43(1)
C(7)	9346(4)	-436(3)	8471(2)	41(1)
C(8)	8821(4)	103(3)	8024(2)	41(1)
C(9)	9770(4)	1620(3)	8775(2)	34(1)
C(10)	10831(4)	1413(3)	9151(2)	39(1)
C(11)	10708(5)	985(3)	9704(2)	42(1)
C(12)	9598(5)	946(3)	9673(3)	48(1)
C(13)	9004(4)	1337(3)	9107(2)	39(1)

C(14)	9261(4)	926(3)	6676(2)	38(1)
C(15)	8294(5)	649(3)	6325(3)	49(1)
C(16)	8173(6)	465(4)	5651(3)	64(2)
C(17)	9004(7)	564(4)	5353(3)	70(2)
C(18)	9976(7)	839(4)	5711(3)	64(2)
C(19)	10120(5)	1025(3)	6389(3)	46(1)
C(20)	9171(4)	2776(3)	8281(2)	37(1)
C(21)	10049(5)	3342(3)	8500(3)	44(1)
C(22)	10722(5)	3434(3)	7981(3)	54(2)
C(23)	10818(6)	3180(3)	9187(3)	64(2)
C(24)	9445(5)	4033(3)	8536(3)	53(2)
C(25)	4316(4)	1943(3)	7550(2)	33(1)
C(26)	3769(5)	833(4)	9086(3)	53(2)
C(27)	5512(5)	1065(3)	8631(3)	48(1)
C(28)	4406(4)	3217(3)	7227(2)	35(1)
C(29)	3425(4)	3598(3)	7013(3)	43(1)
C(30)	3564(5)	4123(3)	6539(3)	46(1)
C(31)	4638(5)	4075(3)	6474(2)	43(1)
C(32)	5185(4)	3520(3)	6909(2)	38(1)
C(33)	3783(4)	2075(3)	6310(2)	38(1)
C(34)	4525(5)	2248(3)	5921(2)	43(1)
C(35)	3958(6)	2660(3)	5366(3)	59(2)
C(36)	2886(6)	2703(3)	5385(3)	69(2)
C(37)	2743(5)	2345(3)	5972(3)	58(2)
C(38)	5059(4)	2839(3)	8376(2)	36(1)
C(39)	4413(5)	3187(3)	8724(3)	49(1)
C(40)	4901(6)	3410(3)	9380(3)	55(2)
C(41)	5974(6)	3293(3)	9672(3)	59(2)
C(42)	6606(5)	2949(3)	9313(3)	50(2)
C(43)	6162(5)	2720(3)	8658(3)	46(1)
C(44)	3543(4)	941(3)	6833(3)	41(1)
C(45)	4150(4)	372(3)	6549(3)	41(1)
C(46)	5306(5)	282(3)	6994(3)	54(2)
C(47)	4196(7)	515(3)	5828(3)	65(2)

C(48)	3532(5)	-319(3)	6575(3)	55(2)
N(1)	9411(3)	1112(2)	7387(2)	30(1)
N(2)	9496(3)	2039(2)	8170(2)	33(1)
N(3)	4590(3)	2623(2)	7681(2)	33(1)
N(4)	3992(3)	1670(2)	6928(2)	34(1)
O(1)	6926(4)	3316(3)	5651(2)	68(1)
O(2)	10308(4)	2833(2)	6249(2)	58(1)
O(3)	3558(4)	528(3)	9518(2)	74(1)
O(4)	6402(3)	865(2)	8797(2)	62(1)
Cl(1)	6940(1)	1986(1)	7139(1)	46(1)
Cl(2)	2314(1)	1762(1)	7982(1)	50(1)
Fe(1)	9886(1)	576(1)	8791(1)	34(1)
Fe(2)	3871(1)	3107(1)	6258(1)	40(1)
Rh(1)	8393(1)	2410(1)	6731(1)	35(1)
Rh(2)	4112(1)	1347(1)	8376(1)	38(1)

[*N*-(9-Anthracenylmethyl)-*N'*-neopentyldiaminocarben[3]ferrocenophan]dicarbonylchloridorhodium(I) (**62**)

Table 1. Crystal data and structure refinement for i1125.

Identification code	i1125	
Empirical formula	C ₃₃ H ₃₀ ClFeN ₂ O ₂ Rh	
Formula weight	680.80 u	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	
Unit cell dimensions	a = 21.200(2) Å	alpha = 90°
	b = 6.6361(5) Å	beta = 112.394(8)°
	c = 21.901(3) Å	gamma = 90°
Volume	2848.9(5) Å ³	

Z	4
Density (calculated)	1.587 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.216 mm ⁻¹
F(000)	1384
Crystal size	0.27 x 0.16 x 0.15 mm
Theta range for data collection	1.14 to 25.19°
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 25, -7 ≤ k ≤ 7, -26 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	14762
Independent reflections	5061 [R(int) = 0.1343]
Reflections observed	2202
Absorption correction	Integration
Max. and min. transmission	0.8831 and 0.7432
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5061 / 0 / 364
Goodness-of-fit on F ²	0.766
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0509, wR2 = 0.0756
R indices (all data)	R1 = 0.1472, wR2 = 0.0956
Largest diff. peak and hole	0.490 and -0.701 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (× 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² × 10³) for i1125. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	-81(3)	1450(13)	2460(4)	31(2)
C(2)	540(3)	2029(13)	3675(4)	33(2)
C(3)	506(4)	812(14)	4189(4)	42(2)
C(4)	597(4)	2062(17)	4748(4)	54(3)
C(5)	699(4)	4050(15)	4566(5)	51(3)
C(6)	686(3)	4047(14)	3917(4)	40(2)

C(7)	-862(4)	2688(13)	2993(4)	38(2)
C(8)	-889(3)	4722(17)	3205(4)	42(2)
C(9)	-1080(4)	4600(18)	3763(4)	49(3)
C(10)	-1172(4)	2549(15)	3884(4)	47(2)
C(11)	-1063(4)	1362(14)	3403(4)	42(2)
C(12)	-3(4)	-1234(13)	855(4)	39(2)
C(13)	153(4)	2454(14)	1286(4)	39(2)
C(14)	1104(3)	397(13)	3021(3)	32(2)
C(15)	1768(4)	1298(13)	3462(4)	35(2)
C(16)	2225(3)	261(15)	4024(4)	37(2)
C(17)	2035(4)	-1574(13)	4267(4)	38(2)
C(18)	2492(4)	-2597(16)	4799(5)	54(3)
C(19)	3180(4)	-1922(17)	5112(4)	52(3)
C(20)	3374(4)	-210(20)	4901(4)	51(2)
C(21)	2911(4)	970(13)	4363(4)	39(2)
C(22)	3110(4)	2772(15)	4164(4)	43(2)
C(23)	2675(4)	3910(15)	3647(5)	43(2)
C(24)	2861(4)	5798(14)	3441(5)	43(2)
C(25)	2422(4)	6879(14)	2924(4)	44(2)
C(26)	1742(4)	6171(15)	2582(4)	42(2)
C(27)	1531(4)	4380(13)	2754(4)	38(2)
C(28)	1985(4)	3200(13)	3294(4)	33(2)
C(29)	-1242(3)	2649(13)	1767(3)	34(2)
C(30)	-1968(4)	1833(15)	1594(4)	42(2)
C(31)	-2357(4)	2895(15)	1969(4)	48(2)
C(32)	-1940(4)	-499(14)	1721(4)	46(3)
C(33)	-2347(4)	2274(15)	867(4)	46(2)
Cl(1)	-202(1)	-2948(4)	2086(1)	46(1)
Fe(1)	-212(1)	2969(2)	3903(1)	40(1)
N(1)	477(3)	1396(11)	3027(3)	38(2)
N(2)	-706(3)	2127(11)	2434(3)	36(2)
Rh(1)	-22(1)	104(2)	1610(1)	36(1)
O(2)	302(3)	3916(10)	1078(3)	56(2)
O(1)	-5(3)	-2048(10)	377(3)	51(2)