

Gemischtvalente
Bimetalloceen-Verbindungen:
Spektroskopische Eigenschaften und
intermolekulare Wechselwirkungen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von
Ralf Warratz

Kiel
2006

Referent: Prof. Dr. Felix Tucek
Korreferent: Prof. Dr. Wolfgang Bensch
Tag der mündlichen Prüfung: 08.11.2006
zum Druck genehmigt: 08.11.2006

gez. Prof. Dr. Jürgen Grotemeyer
Der Dekan

Kurzdarstellung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit gemischtvalenten Bimetalloccen-Verbindungen und der Analyse der charakteristischen Wechselwirkungsphänomene der gemischten Valenz.

Es wurden einfach- und doppelt-verbrückte hetero- und homobimetallische Metalloccen-Verbindungen synthetisiert und hinsichtlich ihrer elastischen, elektronischen und vibronischen Wechselwirkungen untersucht. Methodisch wurden hierbei insbesondere die Mößbauer-Spektroskopie sowie die optische Spektroskopie als Sonde für diese Wechselwirkungen verwendet. Dichtefunktionaltheoretische Rechnungen wurden zur Unterstützung bei der Interpretation der optischen Eigenschaften sowie der für die vibronischen Eigenschaften relevanten schwingungsspektroskopischen Eigenschaften herangezogen.

Mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie lassen sich ein temperaturabhängiger Ladungs-Lokalisations-Delokalisationsübergang der homobimetallischen Biferrocenium-Verbindungen verfolgen. Weiterhin lassen sich durch Mischkristallbildung mit dem heterobimetallischen Ferrocenyl-Cobaltocenium-Ion hervorgerufene elastische Wechselwirkungen untersuchen.

Die charakteristischen niederenergetischen IVCT-ähnlichen (IVCT= intervalenter Charge-Transfer) Metall-Metall Charge-Transfer-Eigenschaften von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat werden analysiert und die elektronischen Wechselwirkungsparameter bestimmt; interessanterweise zeigt die einfach-verbrückte Verbindung eine stärkere Wechselwirkung als die doppelt-verbrückte, was anhand der geometrischen und elektronischen Strukturen erklärt werden kann.

Die optischen Festkörper- und Lösungsmittelspektren der gemischtvalenten homobimetallischen Verbindungen Biferrocenium-Triiodid und 1',1''-Diethylbiferrocenium-Triiodid zeigen die Existenz von zwei niederenergetischen Banden im NIR- sowie MIR-Bereich, die bisher nicht beschrieben und analysiert wurden. Diese werden mit Hilfe des Molekülorbital-Schemas den IVCT-Banden zugeordnet. Ein auf dem bekannten PKS-Modell basierendes vibronisches Vier-Zustands-CI-Modell dient zur Auswertung dieser Spektren und ermöglicht eine Simulation der Absorptionsbanden. Daraus resultieren elektronische und vibronische Kopplungsparameter. Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Spektren wird eine temperaturabhängige Asymmetrie berücksichtigt, die dem Phänomen der temperaturabhängigen Ladungs-Delokalisation der gemischtvalenten Biferrocenium-Verbindungen zugrunde liegt.

Abstract

This work is concerned with mixed valence bimetalloenes along with the analysis of characteristic interactions connected with the phenomenon of mixed valence.

Singly and doubly bridged homo- and heteronuclear bimetalloenes are synthesized and analyzed to determine their electronic, Vibronic and elastic interactions.

Möbbauser as well as optical spectroscopy are used as a powerful tool to probe these interactions. Density functional theoretical calculations support the interpretation of these optical properties and the analysis of relevant vibrational data.

Using Möbbauser spectroscopy the temperature dependent charge localization-delocalization process of mixed valence biferrocenium compounds is monitored. This process can be influenced due to elastic interactions by doping crystals with analogous heterobimetallic ferrocenyl-cobaltocenium dimers which do not show temperature dependent charge distribution behaviour.

Electronic absorption spectra of the singly and doubly bridged ferrocenyl-cobaltocenium and ferrocenylene-cobaltocenylene salts are presented and fully assigned. Low energy IVCT-like (IVCT= Intervalent Charge Transfer) metal-metal charge transfer transitions give information according to the electronic interaction of the subunits. Interestingly a stronger electronic interaction was found for the singly bridged compound which could be explained in terms of the respective electronic and geometric structures.

Optical spectra of solutions and crystallites of the homobimetallic compounds biferrocenium-triiodide and 1'-1'''-diethylbiferrocenium-triiodide reveal the presence of a known low-energy transition in the NIR range but also an additional transition in the MIR range that has not been reported yet. These absorptions are assigned to different IVCT transitions based on the molecular orbital scheme. In order to analyze these absorptions a four-state Vibronic Coupling Configuration Interaction (VCCI) model based on the well known PKS model is developed and applied to simulate these spectra, giving electronic and vibronic coupling parameters. A temperature dependent asymmetry is used to describe the temperature dependence of the solid state spectra. This asymmetry influences the temperature dependent charge delocalization process of mixed valence biferrocenium salts.

Inhalt

1	<i>Einleitung</i>	1
2	<i>Mößbauer-Spektroskopie von Ferrocen-Verbindungen</i>	9
2.1	Mößbauer-Spektren von Ferrocen	11
2.2	Mößbauer-Spektren der heterobimetallischen Verbindungen	11
2.2.1	Mößbauer-Spektroskopie von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat	12
2.2.2	Mößbauer-Spektroskopie von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid	13
2.2.3	Mößbauer-Spektren von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat	15
2.3	Ferrocenium-Triiodid und Ferrocenium-Hexafluorophosphat	16
2.4	Mößbauer-Spektren von Biferrocen	18
2.5	Mößbauer-Spektroskopie von Biferrocenium-Triiodid	19
2.6	Mößbauer-Spektroskopie von 1',1''-Diethylbiferrocenium-Triiodid	22
2.7	Mößbauer-Spektroskopie von Biferrocenyl- und Biferrocenium-Triiodid	25
2.8	Mößbauer-Spektren von Mischungen aus Biferrocenium- und heterobimetallischen Verbindungen	26
2.8.1	Mischungen von Biferrocenium-Triiodid (FcFcI_3) und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid (FcCcI_3)	27
2.8.1.1	Fc_2I_3 und FcCcI_3 im Mischungsverhältnis 4:1	27
2.8.1.2	Fc_2I_3 und FcCcI_3 im Mischungsverhältnis 20:1	29
2.8.2	Mischungen von 1',1''-Diethylbiferrocenium-Triiodid ($\text{Et}_2\text{Fc}_2\text{I}_3$) und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid (FcCcI_3)	31
2.8.2.1	$\text{Et}_2\text{Fc}_2\text{I}_3$ und FcCcI_3 im Mischungsverhältnis 12:1	31
2.8.2.2	$\text{Et}_2\text{Fc}_2\text{I}_3$ und FcCcI_3 im Mischungsverhältnis 10:1	34
2.8.2.3	$\text{Et}_2\text{Fc}_2\text{I}_3$ und FcCcI_3 im Mischungsverhältnis 8:1	35
2.8.2.4	$\text{Et}_2\text{Fc}_2\text{I}_3$ und FcCcI_3 im Mischungsverhältnis 4:1	36
2.9	Diskussion der Mößbauer-spektroskopischen Ergebnisse	39

3	<i>Elektronische und geometrische Struktur von Metallocen-Verbindungen</i>	43
3.1	Historisches zu Metallocen-Verbindungen	43
3.2	Konstruktion von Molekül-Orbital-Diagrammen für Metallocen-Verbindungen	44
3.3	Molekülorbitalberechnungen von Ferrocen und Cobaltocenium-Ion (d^6 -Closed-Shell-Konfigurationen)	46
3.4	Die elektronische Struktur der heterometallischen Verbindungen FcC_cPF_6 und $BFFeCoPF_6$	52
3.4.1	Die elektronische und geometrische Struktur von FcC_cPF_6	52
3.4.2	Die elektronische und geometrische Struktur von $BFFeCoPF_6$	55
3.5	Die elektronische und geometrische Struktur der neutralen dimeren Verbindungen Biferrocen und Biferrocenylen	57
3.5.1	Die geometrische und elektronische Struktur von Biferrocen	57
3.5.2	Die elektronische und geometrische Struktur von Biferrocenylen	60
3.6	Die elektronische und geometrische Struktur des Ferrocenium-Ions	62
3.7	Die elektronische Struktur der kationischen dimeren Verbindungen Fc_2^+ und $BFFe_2^+$	65
3.7.1	Die elektronische Struktur des Biferrocenium-Kations	66
3.7.2	Die elektronische Struktur des Biferrocenylenium-Kations	69
4	<i>Optische Spektroskopie von Metallocen-Verbindungen</i>	73
4.1	UV-Vis-Spektroskopie von Eisen-Cobalt Bimetallocenen	73
4.2	Optische Spektroskopie an den homobimetallischen Verbindungen	81
4.3	Optische Spektroskopie der Biferrocenylen-Verbindungen	89

5	<i>Intermolekulare Wechselwirkungen der heterobimetallischen Verbindungen: Theoretische und spektroskopische Analyse</i>	93
5.1	Bestimmung des elektronischen Wechselwirkungsparameters (V_{ab}) sowie des orbitalen Mischungskoeffizienten α für FcC_cPF_6	94
5.2	Bestimmung von V_{AB} und α für $BFFeCoPF_6$	97
5.3	Bestimmung der Reorganisationsenergien λ_R	102
5.4	Diskussion	106
6	<i>Intervalenter Charge-Transfer der Biferrocenium-Verbindungen: Theoretische und spektroskopische Analyse</i>	111
6.1	Vibronische Kopplung: Das PKS Modell	112
6.2	Vereinfachtes Molekülorbital-Schema der gemischtvalenten Biferrocenium-Verbindungen	118
6.3	Vibronisches Vier-Zustands-Konfigurationswechselwirkungs-Modell	119
6.4	Erweiterung auf asymmetrische gemischtvalente Dimere	125
6.4.1	Berücksichtigung der Asymmetrie nach Gasyna	126
6.4.2	Berücksichtigung der Asymmetrie nach PKS	130
6.5	Spektrale Simulation und Einfluß der Parameter	131
6.5.1	Absorptionsprofile in Abwesenheit einer Konfigurationswechselwirkung	131
6.5.2	Einfluß des Wechselwirkungsparameters ζ	134
6.5.3	Einfluß der Asymmetrie als Konfigurationswechselwirkung nach Gasyna	136
6.5.4	Einfluß der Asymmetrie nach PKS	138
6.5.5	Einfluß der Temperatur	140
6.6	Das Ausmaß der Delokalisation	141

6.7	Analyse der optischen Spektren mit dem Vier-Zustands-CI-Modell	143
6.7.1	Größenordnung der vibronischen Kopplung	144
6.7.2	Analyse der optischen Spektren von Biferrocenium-Triiodid	146
6.7.2.1	Analyse der optischen Spektren von Fc_2I_3 unter Berücksichtigung der Asymmetrie nach Gasyna	146
6.7.2.2	Analyse der optischen Spektren von Fc_2I_3 unter Berücksichtigung der Asymmetrie nach PKS	151
6.7.3	Analyse der optischen Spektren von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid	154
6.7.3.1	Analyse der optischen Spektren von $\text{Et}_2\text{Fc}_2\text{I}_3$ unter Berücksichtigung der Asymmetrie nach Gasyna	154
6.7.3.2	Analyse der optischen Spektren von $\text{Et}_2\text{Fc}_2\text{I}_3$ unter Berücksichtigung der Asymmetrie nach PKS	157
6.7.4	Analyse der optischen Spektren der doppelt-verbrückten Verbindung Biferrocenylenium-Triiodid	161
6.8	Diskussion	164
7	<i>Schwingungs-Spektroskopie</i>	171
7.1	Schwingungs-spektroskopische Analyse von Ferrocen	171
7.2	Biferrocen-Verbindungen	172
7.3	Biferrocenylen und Biferrocenylenium-Triiodid	175
8	<i>NMR-Spektroskopie</i>	177
8.1	^1H - und ^{13}C -Spektroskopie von FcCcPF_6 und BFFeCoPF_6	177
8.2	^1H -NMR-Daten von $\text{Et}_2\text{FcCcPF}_6$	179
9	<i>Pulverdiffraktometrie, Thermoanalyse und Magnetochemie</i>	183
9.1	Dynamische Differenz-Kalorimetrie	183
9.2	Pulverdiffraktometrie	184
9.3	Magnetochemie	186

10	Experimenteller Teil	187
10.1	Methoden	187
10.1.1	Mößbauer-Spektroskopie	187
10.1.2	UV-Vis-Spektroskopie	187
10.1.3	DFT-Rechnungen	188
10.1.4	Kernresonanz-Spektroskopie	188
10.1.5	Elementaranalyse	188
10.1.6	Raman-Spektroskopie	189
10.1.7	Infrarot-Spektroskopie	189
10.1.8	Pulverdiffraktometrie	189
10.1.9	DSC	189
10.1.10	Massen-Spektrometrie	189
10.1.11	EDX	190
10.1.12	Zur Nomenklatur von Metallocen-Verbindungen	190
10.2	Synthesen	191
10.2.1	Allgemeine Bemerkungen zu den Synthesen	191
10.3	Darstellung dialkylierter Biferrocen-Verbindungen	192
10.3.1	Ferrocenboronsäure (<u>2</u>)	193
10.3.2	Bromferrocen (<u>3</u>)	194
10.3.3	Biferrocen (<u>6</u>)	194
10.3.4	Biferrocenium-Triiodid (<u>8</u>)	194
10.3.5	1-Acetyl-1'-bromferrocen (<u>4</u>)	195
10.3.6	1-Brom-1'-ethylferrocen (<u>5</u>)	196
10.3.7	1',1'''-Diethylbiferrocen (<u>7</u>)	196
10.3.8	1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid (<u>9</u>)	197
10.4	Darstellung substituierter Ferrocenyl-Cobaltocenium-Salze	197
10.4.1	Darstellung über nucleophile Addition und Eliminierung am Cobaltocenium-Ion	197
10.4.1.1	Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat (<u>12</u>)	200
10.4.1.2	Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid (<u>13</u>)	201
10.4.1.3	1-(1'''-Ethyl)ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat (<u>15</u>)	202
10.4.1.4	Ethyllithium (<u>17</u>)	203
10.4.1.5	1-(1'''-Ethylferrocenyl)1'-ethylcobaltocenium-Hexafluorophosphat (<u>18</u>)	203
10.4.1.6	(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -exo-5-ethyl-1,3-cyclopentadien)cobalt (<u>19</u>)	204
10.4.1.7	Ethylcobaltocenium-Hexafluorophosphat (<u>20</u> , <u>21</u>)	204
10.4.1.8	1-Ferrocenyl-1'''-ethylcobaltocenium-Hexafluorophosphat (<u>24</u> , <u>25</u>)	205

Inhalt

10.4.2	Darstellung über Halbsandwich-Verbindungen	206
10.4.2.1	5,5-Dimethoxy-1,2,3,4-tetrachlorocyclopentadien (<u>32</u>)	210
10.4.2.2	7,7-Dimethoxy-1,2,3,4-tetrachlorobicyclo[2.2.1]hept-2-en (<u>33</u>)	210
10.4.2.3	7,7-Dimethoxybicyclo[2.2.1]hept-2-en (<u>34</u>)	211
10.4.2.4	Norbornenon (<u>35</u>)	211
10.4.2.5	<i>Syn/Anti</i> -7-(1'-ethyl)-ferrocenylbicyclo-[2.2.1]hept-2-en-7-ol (<u>36</u>)	212
10.4.2.6	1'-Ethyl-ferrocenyl-lithiocyclopentadienid (<u>26</u>)	212
10.4.2.7	η^5 -Ethylcyclopentadienyl-bis-(ethen)cobalt (<u>28</u>)	213
10.4.2.8	1'-1''Diethylferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat (<u>30</u>)	213
10.4.2.9	Ethyl-Lithiocyclopentadienid (<u>41</u>)	214
10.4.2.10	1'-1''Diethylferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat (<u>46</u>)	214
10.5	Gegenionenaustausch der gemischtvalenten Verbindungen	215
10.5.1	Biferrocenium-Hexafluorophosphat (<u>47</u>)	216
10.5.2	Tetrabutylammonium-Dibromiodat (<u>48</u>)	217
10.5.3	Biferrocenium-Dibromiodat (<u>49, 50</u>)	217
10.5.4	Biferrocenium-Tribromid (<u>51</u>)	217
10.5.5	Ferrocenyl-Cobaltocenium-Dibromiodat (<u>52</u>)	218
10.5.6	Ferrocenyl-Cobaltocenium-Tribromid (<u>53</u>)	218
10.6	Darstellung doppelt-verbrückter Bimetalloccen-Verbindungen	218
10.6.2	Natrium-Cyclopentadienid (<u>55</u>)	220
10.6.3	Dilithiofulvalenid (<u>57</u>)	220
10.6.1	FeCl ₂ · 2 THF und CoCl ₂ · 2 THF (<u>58, 59</u>)	220
10.6.4	Biferrocenylen (<u>60</u>)	221
10.6.5	Biferrocenylenium-Triiodid (<u>64</u>)	221
10.6.6	Biferrocenylenium-Hexafluorophosphat (<u>65</u>)	222
10.6.7	Ferrocenylen-cobaltcenylen (<u>61</u>)	222
10.6.8	Ferrocenylen-Cobaltocenyleneium-Chlorid (<u>62</u>)	222
10.6.9	Ferrocenylen-Cobaltocenyleneium-Hexafluorophosphat (<u>63</u>)	223

	Inhalt
<i>11 Zusammenfassung und Ausblick</i>	225
<i>12 Anhang</i>	233
<i>12.1 Vibronische Matrix</i>	233
<i>12.2 Charaktertafeln</i>	235
<i>13 Abbildungs-, Tabellen und Abkürzungsverzeichnis</i>	237
<i>14 Literaturverzeichnis</i>	245

1 Einleitung

Elektronentransferprozesse spielen eine wichtige Rolle in zahlreichen Prozessen sowohl in der Natur als auch in der Technik und Industrie. Ein Verständnis dieser Vorgänge ist daher in verschiedenen Bereichen von grundlegendem Interesse. Gemischtvalente Verbindungen ziehen daher mit ihren neuartigen Eigenschaften, die bei signifikanter elektronischer Kopplung der Donor- und Akzeptor-Zentren zu beobachten sind, seit Ende der 1960er Jahre große Aufmerksamkeit auf sich.^{1,2,3} Insbesondere die Eigenschaften der intervalenten Charge-Transfer-Absorptionen faszinieren sowohl in experimenteller wie theoretischer Hinsicht und sorgen für ein anhaltendes Interesse an diesen Verbindungen, deren Charakterisierung das Zusammenwirken verschiedener spektroskopischer und theoretischer Methoden erfordert.⁴

In gemischtvalenten Systemen sind die Donor- und die Akzeptor-Seite, die beispielsweise durch zwei Metallzentren in unterschiedlichen Oxidationsstufen realisiert werden, über eine Brücke miteinander verbunden und können so miteinander wechselwirken.



Abbildung 1-1: Schematische Darstellung eines gemischtvalenten Dimers.

Abhängig von der Größenordnung der elektronischen Wechselwirkung zwischen den redox-aktiven Zentren werden solche Verbindungen nach Robin und Day³ in verschiedene Klassen eingeteilt. Betrachtet wird insbesondere die Auswirkung der elektronischen Kopplung auf die spektroskopischen und die elektronischen Eigenschaften des Grundzustands.

Einleitung

Class I: Schwach gekoppelte Systeme; die spektroskopischen und elektronischen Eigenschaften entsprechen weitgehend denen der enthaltenen Untereinheiten.

Class II: Mäßig gekoppelte Systeme mit neuen elektronischen und spektroskopischen Eigenschaften zusätzlich zu denen der enthaltenen Untereinheiten. Die Wechselwirkung der Einheiten ist jedoch ausreichend gering, so daß solche Verbindungen als valence-trapped oder Ladungs-lokalisiert angesehen werden und mit einem Doppeltopfpotential beschrieben werden können (Abbildung 1-2).

Class III: Stark gekoppelte Systeme, in denen die Wechselwirkung so groß ist, daß die Potentialfläche nur noch ein einziges Minimum aufweist. Das Elektron ist völlig delokalisiert und das System besitzt völlig neue Eigenschaften.

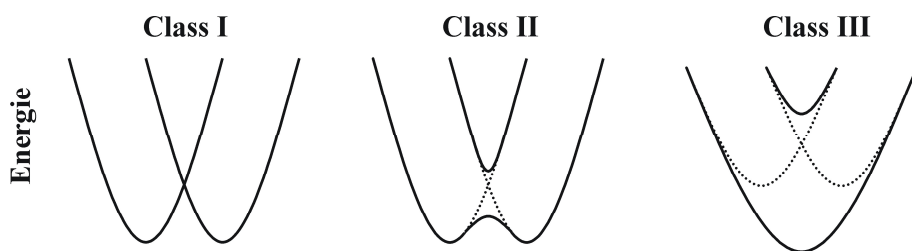


Abbildung 1-2: Potentialkurven für die unterschiedlich starke elektronische Kopplung in gemischtvalenten Verbindungen nach Robin und Day Nomenklatur.

Die meisten dieser Verbindungen basieren auf d^6-d^5 -Metall-Systemen, die sehr häufig Ru(II)-Ru(III)-Verbindungen sind.^{5,6,7} Der wohl bekannteste Vertreter aus dieser Substanzklasse ist das Creutz-Taube-Ion^{8,9} μ -Pyrazin-bis-(pentamminruthenium)⁵⁺, in dem zwei monomere Rutheniumzentren über eine Pyrazin-Brücke zum gemischtvalenten Dimer verbunden sind. Zahlreiche Veröffentlichungen beschäftigen sich seither mit dieser und verwandten Verbindungen.¹⁰

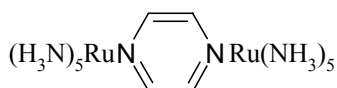


Abbildung 1-3: Creutz Taube Ion (μ -Pyrazin-bis-(pentamminruthenium)⁵⁺).

Gemischtvalente Bimetalloccen-Verbindungen können als das organometallische Gegenstück zu dem viel untersuchten Creutz-Taube-Ion angesehen werden. Bereits seit der eher zufälligen Entdeckung des Ferrocens¹¹ im Jahre 1951 spielt es aufgrund seiner ungewöhnlichen Bindungseigenschaften als Sandwich-Komplex eine wichtige Rolle in theoretischer wie auch experimenteller Hinsicht. Auf der theoretischen Seite sind Molekül-Orbital-Betrachtungen^{12,13} sowie Kristallfeld-Behandlungen¹⁴ zu nennen, die zusammen mit den optischen Eigenschaften¹⁵ wesentliche Informationen zur elektronischen Struktur lieferten. Weiterhin ermöglicht diese Verbindung mit ihrer großen Stabilität eine Vielzahl chemischer Umsetzungsmöglichkeiten.

Besonders interessante Eigenschaften lassen sich beobachten, wenn zwei oder mehr Metalloccen-Einheiten zu Intermetalloccen-Verbindungen gekoppelt werden. Abbildung 1-4 zeigt einige Beispiele für solche Verbindungen, die teilweise mit $M1 = M2$ als homometallische Verbindungen sowie auch als heterometallische Verbindungen ($M1 \neq M2$) hergestellt werden konnten.

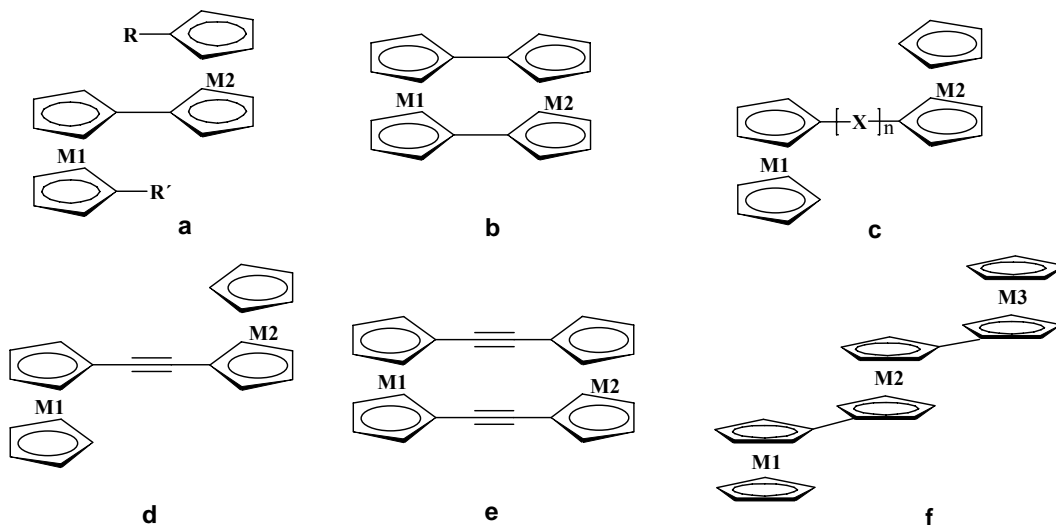


Abbildung 1-4: Beispiele zur Verknüpfung von Metalloccenen zu Bi- und Termetalloccenen.

Durch Oxidation der homobimetallischen Di-Eisen-Verbindungen gelangt man zu gemischtvalenten Fe(II)-Fe(III)-Bimetalloccen-Verbindungen, die mit ihren Eigenschaften von andauerndem Interesse als Modellkomplexe für das Studium von Elektronentransferprozessen sind.^{16,17,18,19,20,21,22,23}

Einleitung

Eines der faszinierendsten Phänomene dieser Substanzklasse ist der thermisch vermittelte Ladungs-Lokalisations-Delokalisationsübergang der Biferrocenium-Dimere, der mit Hilfe temperaturabhängiger Mößbauer-Spektroskopie beobachtet werden kann.^{24,25,26}

1',1''-Diethylbiferrocenium-Triiodid ($M_1 = M_2 = \text{Fe}$, $R = R' = \text{C}_2\text{H}_5$) beispielsweise ist bei niedrigen Temperaturen Ladungs-lokalisiert mit zwei Quadrupol Dubletts für je eine Eisen²⁺ und eine Eisen³⁺-Untereinheit. Bei einer charakteristischen Übergangstemperatur ($T_c = 275 \text{ K}$) delokalisiert das System, wie aus der Beobachtung eines einzigen Dubletts zu schließen ist.^{27,28} In dem intermediären Temperaturbereich werden keine Linienverbreiterungen beobachtet, was darauf hindeutet, daß die elektronische Relaxation im gesamten Temperaturbereich schneller als die Zeitskala der Mößbauer-Spektroskopie sein muß.²⁹ Diese Phänomene wurden auf der Basis verschiedener theoretischer Ansätze interpretiert.^{24,30,31} Hiervon ist insbesondere die auf einem vibronischen Modell basierende physikalische Interpretation von Varret und Mitarbeitern zu nennen, die dann von Klokishner weiterentwickelt wurde.³² Hierbei wird der Ladungs-Lokalisations-Delokalisationsübergang im Festkörper mit kooperativen Wechselwirkungen zwischen den Bimetalocen-Einheiten in Verbindung gebracht, die die Energiedifferenz W_d zwischen den Potentialtöpfen der einzelnen Dimere steuert. Bei tiefen Temperaturen ist diese Differenz groß verglichen mit der thermischen Energie kT , und ein ladungsgeordneter Zustand („valence trapped“) resultiert. Beim Erhöhen der Temperatur verschwindet diese Energiedifferenz W_d zunehmend und ist bei der Übergangstemperatur T_c gleich Null. Bei dieser Temperatur und darüber resultiert ein symmetrisches gemischtvalentes System, das im Falle schneller Relaxation mößbauerspektroskopisch eine gemittelte Valenzsituation zeigt ($\text{Fe}^{2.5+}$ „valence detrapped“).

Die kooperativen Wechselwirkungen werden stark durch die Substituenten²⁴ und die Gegenionen^{33,34} der Biferrocenium-Dimere beeinflusst. So resultieren unterschiedliche Übergangstemperaturen T_c für verschiedene symmetrisch ($R=R'$) substituierte Biferrocenium-Verbindungen. Tabelle 1-1 zeigt einige Beispiele hierfür.

Weiterhin führt der Austausch der Gegenionen, beispielsweise vom Triiodid zum Dibromoiodat, zu einer Reduktion der Übergangstemperatur für das unsubstituierte Biferrocenium-Triiodid von 357 K auf etwa 200 K.^{35,24} Asymmetrisch substituierte Biferrocenium-Verbindungen zeigen zwei Dubletts und es wird keine temperaturabhängige Delokalisation beobachtet; ein Hinweis darauf, daß diese Asymmetrie den Übergang steuert.¹⁹

Einige Vertreter dieser Verbindungsklasse existieren in unterschiedlichen Morphologien, die sich mößbauerspektroskopisch stark unterscheiden; der intermolekulare Ladungstransfer reagiert also sehr empfindlich auch auf äußere Einflüsse und Störungen in der Umgebung der Ferrocenium-Dimere.³⁶

Verbindung	T _c
Biferrocenium-Triiodid ²⁴	357 K
1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid ²⁷	275 K
1',1'''-Di-n-propylbiferrocenium-Triiodid ²⁷	245 K
1',1'''-Di-n-butylbiferrocenium-Triiodid ²⁴	275 K
1',1'''-Dibenzylbiferrocenium-Triiodid ²⁴	260 K

Tabelle 1-1: Übergangstemperaturen einiger gemischtvalenter Biferrocenium-Salze.

Es ist jedoch nie der Versuch unternommen worden, diese Wechselwirkungen gezielt zu stören oder zu beeinflussen, um mehr Informationen zu diesen Wechselwirkungen und über ihre physikalische Natur zu erhalten. Im Rahmen dieser Arbeit sollen daher durch deren systematische Störung im kristallinen Festkörper neue Erkenntnisse gewonnen werden. Metallverdünnungsexperimente mit „inerten“ Metallen wie im Falle von Spin-Crossover-Systemen³⁷ können hierbei wichtige Informationen zu diesen Wechselwirkungen liefern. Es müssen also Systeme gesucht werden, die in ihren strukturellen Eigenschaften den Biferrocenium-Dimeren entsprechen, elektronisch jedoch inert bezüglich thermisch vermittelter Elektronentransferübergänge sind. Hier scheinen die analogen heterometallischen Eisen-Cobalt-Verbindungen aufgrund ihrer Größe, der synthetischen Verfügbarkeit sowie ihrer erwarteten elektronischen Eigenschaften als Dimer zweier d⁶-Closed-Shell-Untereinheiten besonders geeignet.

Interessanterweise ist das doppelt-verbrückte Dimer dieser Fe-Co-Bimetalloce in der Literatur als paramagnetisch beschrieben worden.^{38,39} Messungen an einer Gouy-Waage ergaben ein magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 2.37 \text{ BM}$ und 1.03 BM bei 295 K beziehungsweise 77 K. Diese Ergebnisse sowie die Tatsache, daß kein ¹H-NMR-Spektrum von der Substanz erhalten werden konnte, wurden mit einem temperaturabhängigen Fe(II)-Co(III) \leftrightarrow Fe(III)-Co(II) Ladungsausgleich erklärt.³⁸

Einleitung

Solche elektronischen Kopplungsphänomene wurden auch in anderen Bisfulvalen-Dimetall-Verbindungen beobachtet. Das neutrale Bisfulvalen-Divanadium beispielsweise ist diamagnetisch, während die separaten Untereinheiten drei ungepaarte Elektronen enthalten.⁴⁰ Das gleiche gilt für das diamagnetische Bisfulvalen-Dieisen-Dikation mit formal zwei d^5 -Zentren.⁴¹ Weitere Hinweise für die Annahme eines Paramagnetismus lieferte die Kristallstruktur der Verbindung, welche der der analogen gemischtvalenten Fe(II)-Fe(III)-Verbindung sehr ähnlich ist.³⁹ Diese Ergebnisse weckten neben der potentiellen Verwendung bei der Mischkristallbildung zusätzliches Interesse an den elektronischen Eigenschaften der heterobimetallischen Verbindungen.

Eine andere, bereits erwähnte, interessante Eigenschaft gemischtvalenter Systeme ist das Auftreten intensiver elektronischer Übergänge im optischen oder nahen Infrarot-Bereich, welche zu den charakteristischen Farben dieser Verbindungen führen und schon früh das Interesse an diesen Verbindungen auf sich zogen. Bekanntestes Beispiel hierfür ist das Berliner- oder Turnbolls-Blau, dessen intensive Färbung auf das Vorhandensein von Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen nebeneinander zurückzuführen ist.⁴² Solche Übergänge sind eine Folge direkter oder indirekter Wechselwirkungen der Metall-Zentren und basieren darauf, daß ein Elektron von der einen Seite des Dimers zur anderen Seite transferiert wird. Diese intervalenten Charge-Transfer- (IVCT) Übergänge gemischtvalenter Systeme besitzen damit Modellcharakter für intermolekulare Elektronentransfer-Reaktionen, und Informationen hierzu sind relevant für alle anderen Elektronentransfer-Prozesse.

Hush erkannte die Zusammenhänge zwischen intervalenten Charge-Transfer-Banden und elektronischen Wechselwirkungen der Metallzentren auf den Untereinheiten und lieferte damit die Möglichkeit, gemischtvalente Systeme anhand ihrer optischen Eigenschaften zu charakterisieren.² Dieses Modell fand zahlreiche Anwendungen bei der Untersuchung gemischtvalenter Verbindungen, auch wenn einige Näherungen dessen Gültigkeitsbereich einschränken. So ist dieses Modell auf stark lokalisierte Systeme (Class I oder schwach gekoppelte Class II Systeme) beschränkt.

Mit zunehmender elektronischer Wechselwirkung, d.h. Delokalisation gemischtvalenter Systeme ist das Hush-Modell nicht mehr anwendbar. Auf Basis eines Formalismus von Fulton und Gouterman^{43,44} entwickelten Piepho, Krausz und Schatz ein Modell (PKS-Modell), welches die Energien aller vibronischer Zustände liefert und damit die Simulation

der optischen Charge-Transfer-Bande ermöglicht.⁴⁵ Die in dem PKS Modell berücksichtigte vibronische Kopplung wird verursacht durch die antisymmetrische Kombination totalsymmetrischer Schwingungen auf den Untereinheiten, die beim Ladungstransfer zwischen den Untereinheiten eines lokalisierten Systems angeregt wird. In erweiterten Modellen werden für stärker delokalisierte Systeme auch andere Schwingungsmoden relevant und berücksichtigt. Hier ist insbesondere die symmetrische Streckerschwingung der Untereinheiten gegeneinander zu nennen, die in delokalisierten Systemen angeregt wird, wenn ein Elektron aus einem bindenden Molekülorbital in ein Antibindendes angeregt wird. Diese Modelle sind daher die Basis für die Untersuchung optischer Eigenschaften stark delocalisierter gemischtvalenter Verbindungen und liefern wesentliche Informationen zu deren intermolekularen Wechselwirkungen.

Einleitung

2 Mößbauer-Spektroskopie von Ferrocen-Verbindungen

Seit der Entdeckung der rückstoßfreien Kernresonanzabsorption durch Rudolf Ludwig Mößbauer im Jahre 1957⁴⁶ hat sich hieraus eine leistungsstarke spektroskopische Methode der Festkörperphysik und -Chemie entwickelt. Es handelt sich hierbei um eine Spektroskopie an Kernzuständen, die extrem empfindlich auf Veränderungen der elektronischen sowie magnetischen Umgebung des Kerns reagiert. Der Mößbauer-Effekt konnte mittlerweile an einer großen Anzahl von Nukliden nachgewiesen werden, dennoch beschränkt sich die Anwendung auf einige wenige, von denen dem ^{57}Fe die mit Abstand größte Bedeutung zukommt. Dies ist zum einen auf die große Bedeutung des Eisens in der Natur zurückzuführen, zum anderen aber auch auf den Zerfallsprozess, dessen tiefster angeregter 14.4 keV Zustand mit $9.77 \cdot 10^{-8}$ s eine hohe Lebensdauer besitzt. Daraus resultiert eine geringe Linienbreite und Rückstoßenergie bei dem Übergang in den Grundzustand. Ein weiterer praktischer Aspekt ist die hohe Halbwertszeit des verwendeten Mutternuklids ^{57}Co von 270 Tagen.

Die wesentlichen Informationen der Mößbauer-Spektroskopie sind auf elektrische und magnetische Hyperfeinwechselwirkungen zurückzuführen. Die *Isomerieverschiebung* δ basiert auf einer elektrischen Monopolwechselwirkung des Mößbauerkerns mit der Umgebung. Die veränderliche Elektronendichte um den Mößbauer-aktiven Kern führt zu einer relativen Verschiebung der Resonanzlinien des emittierenden und absorbierenden Kerns in unterschiedlichen chemischen Umgebungen. Die unterschiedliche Elektronendichte ist insbesondere eine Folge unterschiedlich starker Abschirmung von Elektronen mit endlicher Kern-Aufenthaltswahrscheinlichkeit und liefert damit die Möglichkeit Oxidationszustände und Bindungseigenschaften zu identifizieren oder die Elektronegativität von Liganden zu charakterisieren.

Eine weitere Information aus der Mößbauer-Spektroskopie ist die *Quadrupolaufspaltung* ΔE_Q , die auf einer elektrischen Quadrupolwechselwirkung des Kerns und einem elektrischen Feldgradienten am Kern beruht. Im Grundzustand besitzt der ^{57}Fe -Kern einen Kernspin von $I = 1/2$ und damit kein Quadrupolmoment. Der angeregte Zustand besitzt mit einem Kernspin von $I = 3/2$ ein Kernquadrupolmoment, und der dazugehörige Zustand spaltet daher in

Mößbauer-Spektroskopie von Ferrocen-Verbindungen

Anwesenheit eines inhomogenen elektrischen Feldes am Kern in zwei Niveaus auf. Daraus resultieren zwei Übergänge vom Grund- in den angeregten Zustand (siehe Abbildung 2-1). Die Quadrupolaufspaltung kann damit Informationen zur Symmetrie am Kernort sowie, in Kombination mit der Isomerieverschiebung, zur nominellen Wertigkeit und den Bindungseigenschaften liefern.

Zusätzliche *magnetische Wechselwirkungen* durch ferro- oder antiferromagnetische Kopplungen oder ein externes Magnetfeld führen zur Aufspaltung in insgesamt sechs Niveaus und damit zu einem Sextett. Solche Wechselwirkungen werden im Rahmen dieser Arbeit aber nicht beobachtet.

Die mit den Hyperfeinwechselwirkungen verbundenen Energieänderungen sind sehr klein und lassen sich durch eine Dopplerverschiebung der emittierenden Mößbauerquelle auflösen, wobei man Manipulationen der emittierten γ -Energie von etwa $4.8 \cdot 10^{-8}$ eV/mm/s erreicht.

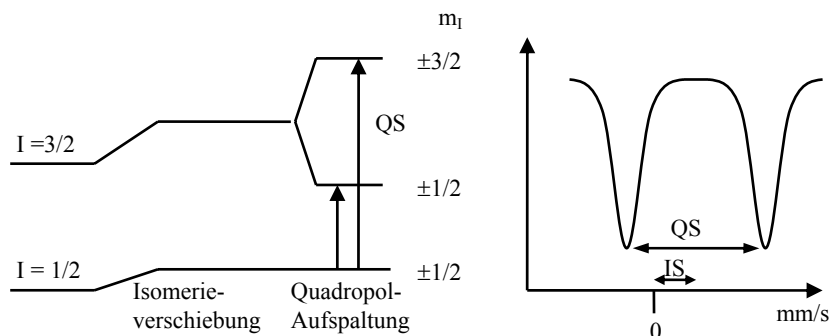


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung zu Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung im Mößbauer-Experiment.

Damit ist die Mößbauer-Spektroskopie eine ideale Methode zur Untersuchung eisenhaltiger gemischtvalenter Systeme um Informationen zum Valenzzustand der Eisen-Zentren zu erhalten. Beschränkt ist man dabei, wie bei jeder spektroskopischen Methode, durch einen zeitlimitierenden Faktor, der auf die Lebensdauer der angeregten Zustände zurückzuführen ist. Ein gemischtvalentes Fe(II)-Fe(III)-System, dessen Elektronen-Austauschrate langsam ($< 10^7$ s $^{-1}$) verglichen mit der Zeitskala der Mößbauer-Spektroskopie ist, zeigt im Spektrum eine Überlagerung der spektroskopischen Informationen der Fe(II)- und Fe(III)-Spezies; im Falle schneller Relaxation ($> 10^7$ s $^{-1}$) erhält man im Spektrum *ein* Signal und ein gemittelttes Spektrum für eine gemischte Fe $^{2.5}$ -Valenzsituation.

2.1 Mößbauer-Spektren von Ferrocen

Das Mößbauer-Spektrum von Ferrocen zeigt ein Resonanz-Dublett mit einer, für eine Eisen(II)-Low-Spin-Verbindung, recht großen Quadrupolaufspaltung. Mit 2.39 mm/s bei 80 K und 2.38 mm/s bei 300 K ist die Quadrupolaufspaltung nahezu temperaturunabhängig.

Ferrocen				
Temp./K	δ	ΔE_Q	Γ_{li}	Γ_{re}
80	0.533	2.397	0.262	0.265
300	0.444	2.388	0.214	0.217

Tabelle 2-1: Mößbauer-Daten von Ferrocen bei 80 und 300 K.

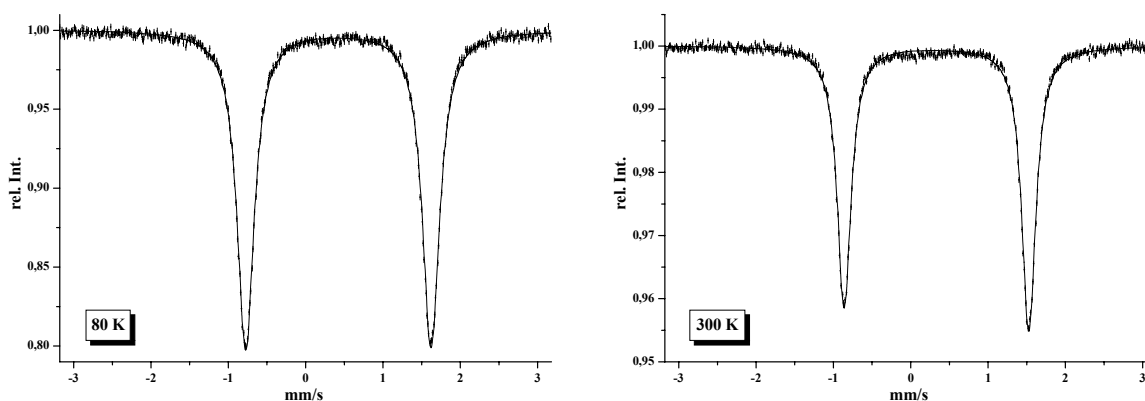


Abbildung 2-2: Mößbauer-Spektren von Ferrocen bei 80 und 300 K.

2.2 Mößbauer-Spektren der heterobimetallischen Verbindungen

Im Folgenden werden die Mößbauer-Spektren der heterobimetallischen Verbindungen Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat sowie der doppelt-verbrückten Verbindung Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat besprochen. Hierbei ist die zuletzt genannte Verbindung von besonderem Interesse, da sie trotz der formal enthaltenen d^6 -Closed-Shell-Untereinheiten in der Literatur als paramagnetisch beschrieben wird.³⁸

2.2.1 Mößbauer-Spektroskopie von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat

Die Quadrupolaufspaltung zeigt mit 2.27 mm/s bei 10 K und 2.20 mm/s bei 300 K nur eine äußerst gering ausgeprägte Temperaturabhängigkeit ähnlich der reinen Ferrocens. Die Quadrupolaufspaltung ist dabei geringfügig kleiner als die in reinem Ferrocen und auch im isoelektronischen Biferrocen beobachtete. Anhand der Mößbauer-Spektren kann das Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat (FcCcPF_6) in diesem Temperaturbereich als eine Eisen(II)-Low-Spin-Verbindung beschrieben werden.

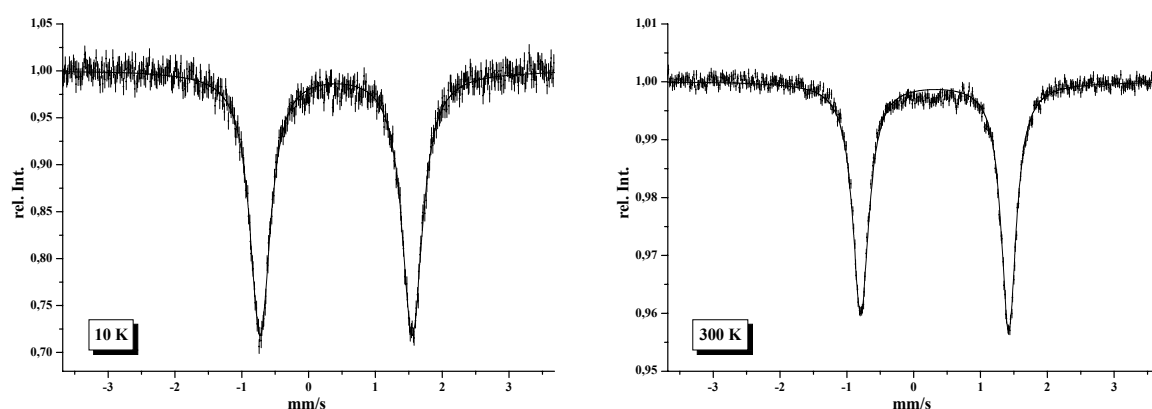


Abbildung 2-3: Temperaturabhängige Mößbauer-Spektren von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat.

Die Isomerieverschiebung zeigt mit 0.525 mm/s bei 10 K und 0.424 mm/s bei 300 K die für diese Substanzklasse charakteristische leichte Temperaturabhängigkeit, die auch am Ferrocen zu beobachten ist.

Im 300 K-Spektrum besitzt die linke Absorptionslinie eine etwas geringere Intensität als die rechte. Dieser Effekt ist im Wesentlichen auf Textureffekte zurückzuführen und in den Triiodid-Salzen dieser Verbindungsklasse noch stärker ausgeprägt; sie wird dort erläutert.

Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat				
Temp./K	δ	ΔE_Q	Γ_{li}	Γ_{re}
10	0.525	2.275	0.351	0.342
300	0.424	2.200	0.344	0.354

Tabelle 2-2: Mößbauer-Daten von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat.

2.2.2 Mößbauer-Spektroskopie von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid

In den Spektren des Triiodid-Salzes fällt auf, daß die Dubletts vor allem für höhere Temperaturen nicht symmetrisch sind. Die rechte Linie des Dubletts ist deutlich intensiver als die Linke. Dies ist, wie das Spektrum einer gemörserten Probe (315 K Messung) zeigt, auf Textureffekte zurückzuführen. Die Probe zeigt nach dem Mörsern ein Dublett mit zwei intensitätsgleichen Linien. Die gemörserte Probe zeigt in ihren Linienlagen ebenfalls geringe Unterschiede zu dem zuvor mit identischem, ungemörsertem Material erhaltenen Spektrum. Gleiches gilt auch für die 380 K Messung: Die hier erhaltene Isomerieverschiebung ist mit 0.42 mm/s entgegen dem typischen Temperaturverhalten größer als bei 315 K. In diesem Fall stammt das Material jedoch aus einem anderen Ansatz und es wurde eine deutlich größere Menge Material eingesetzt, da die resonante Absorption bei der Mößbauer-Spektroskopie naturgemäß mit steigender Temperatur abnimmt. Eine solche Abhängigkeit der Mößbauer-Daten von der Probenvorbereitung⁴⁷ beziehungsweise deren Kristallinität²⁵ ist auch bei den Biferrocenium-Salzen beobachtet und beschrieben worden.

Die Linienintensitäten zeigen neben der, bei tiefen Temperaturen beobachteten, Asymmetrie zusätzlich eine deutliche Temperaturabhängigkeit (Abbildung 2-4). Dies kann auf Textur allein nicht zurückgeführt werden und hat seine Ursache in der anisotropen Schwingung des Eisenatoms parallel und senkrecht zu den Cyclopentadienyl-Ringen. Die damit verbundenen unterschiedlichen rückstoßfreien Anteile führen ebenfalls zu einer Asymmetrie. Dieser sogenannte Gol'danskii Karyagin Effekt⁴⁸ ist sowohl in der Stamm-Verbindung als auch in einer Vielzahl von Ferrocen-Derivaten beobachtet worden^{49,50} und ist offenbar eine wesentliche Eigenschaft dieser Substanzklasse.⁵¹

Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid				
T/K	δ	ΔE_Q	Γ_{li}	Γ_{re}
4.2	0.525	2.226	0.344	0.286
295	0.443	2.196	0.345	0.302
305	0.421	2.186	0.384	0.299
315	0.412	2.163	0.261	0.363
380	0.426	2.283	0.261	0.246

Tabelle 2-3: Mößbauer-Daten von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid.

Mößbauer-Spektroskopie von Ferrocen-Verbindungen

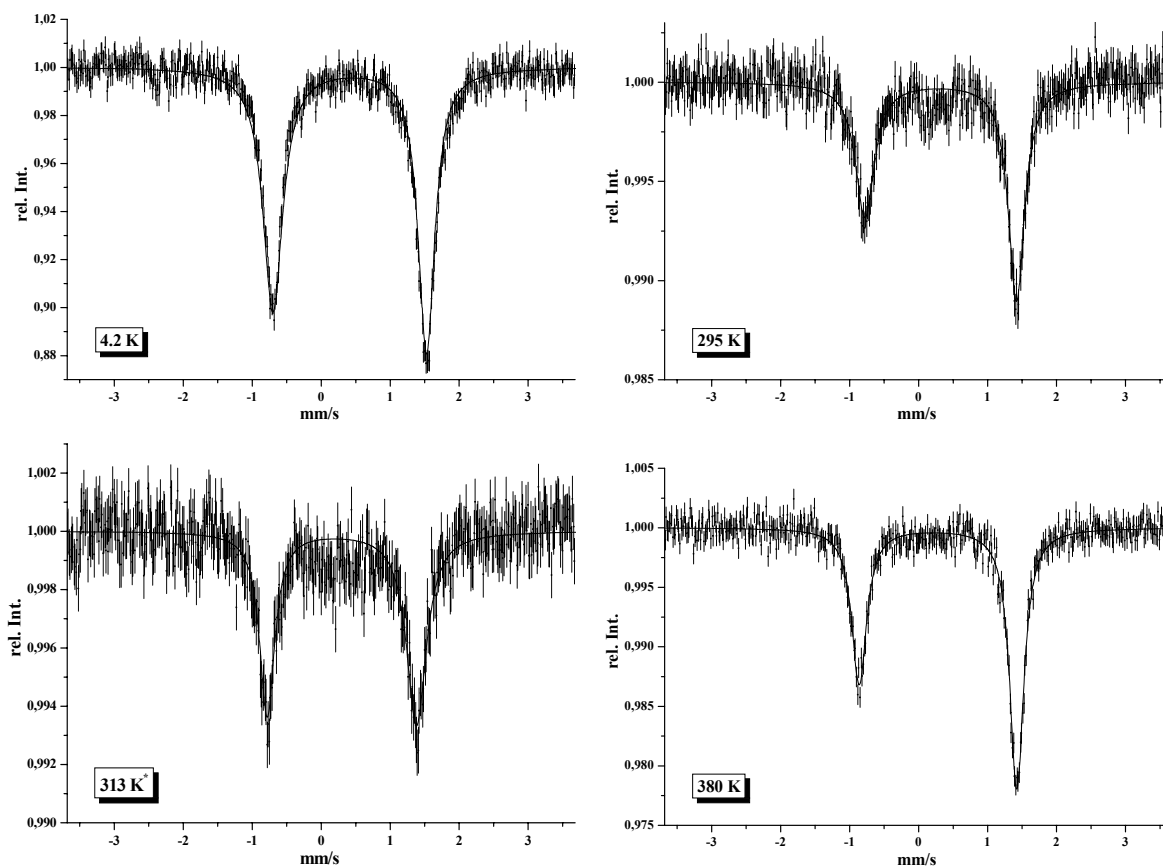


Abbildung 2-4: Temperaturabhängige Mößbauer-Spektren von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid. Das 315 K Spektrum ist an einer gemörserten Probe gemessen.

Die Mößbauer-Spektren der hier untersuchten Ferrocenyl-Cobaltocenium-Verbindungen zeigen also keine temperaturabhängigen Veränderungen der Ladungsverteilung in der Form, wie sie für die gemischtvalenten Biferrocen-Verbindungen in den folgenden Abschnitten diskutiert werden. Die Salze dieser Art sind bei allen gemessenen Temperaturen als Fe(II)-Co(III)-Low-Spin-Verbindungen anzusehen. Dies ist aufgrund der hierbei jeweils erreichten 18-Elektronen Konfiguration für jede der Metalloccen-Untereinheiten auch so zu erwarten und bildet die Grundlage für weitere Untersuchungen, in denen die gemischtvalenten Biferrocen-Verbindungen mit den Ferrocenyl-Cobaltocenium-Verbindungen als Mischkristalle untersucht werden sollen.

2.2.3 Mößbauer-Spektren von Ferrocenylen-Cobaltocenylum-Hexafluorophosphat

Abbildung 2-5 zeigt die Mößbauer-Spektren von Ferrocenylen-Cobaltocenylum-Hexafluorophosphat (BFFeCoPF_6) bei 80 sowie 300 K, die entsprechenden Parameter werden in Tabelle 2-4 wiedergegeben. Die Spektren zeigen bei beiden Temperaturen ein Dublett mit einer Quadrupolaufspaltung von etwa 2.47 mm/s. Die Quadrupolaufspaltung ist somit nahezu temperaturunabhängig und geringfügig, aber signifikant, größer als die des isoelektronischen Biferrocenylens (BFFe_2), für das man eine Aufspaltung von 2.39 mm/s erhält (siehe Abschnitt 2.7). Im Gegensatz zum neutralen Biferrocenylen sind beide Metallocen-Einheiten im BFFeCoPF_6 leicht gegeneinander verdreht, was zu einer Symmetrierniedrigung auch innerhalb der Untereinheiten führt und somit möglicherweise die etwas größere Quadrupolaufspaltung bedingt. Die Isomerieverschiebung zeigt mit 0.538 mm/s bei 80 K und 0.432 mm/s bei 300 K den für Metallocen-Verbindungen leicht temperaturabhängigen Verlauf.

Weiterhin fällt auch hier auf, daß das Dublett nicht symmetrisch ist; die rechte Absorptionslinie ist insbesondere bei hohen Temperaturen intensiver. Wie oben bereits besprochen wird, kann dies beispielsweise auch in den Biferrocen- und Ferrocenyl-Cobaltocenylum-Salzen beobachtet und ist im Wesentlichen (die Temperaturabhängigkeit beruht auf der anisotropen Schwingung des Mößbaueratoms) auf Textur in der Probe zurückzuführen, die bei diesen Verbindungen so stark ausgeprägt ist, daß sie auch an Pulvern beobachtet werden kann.

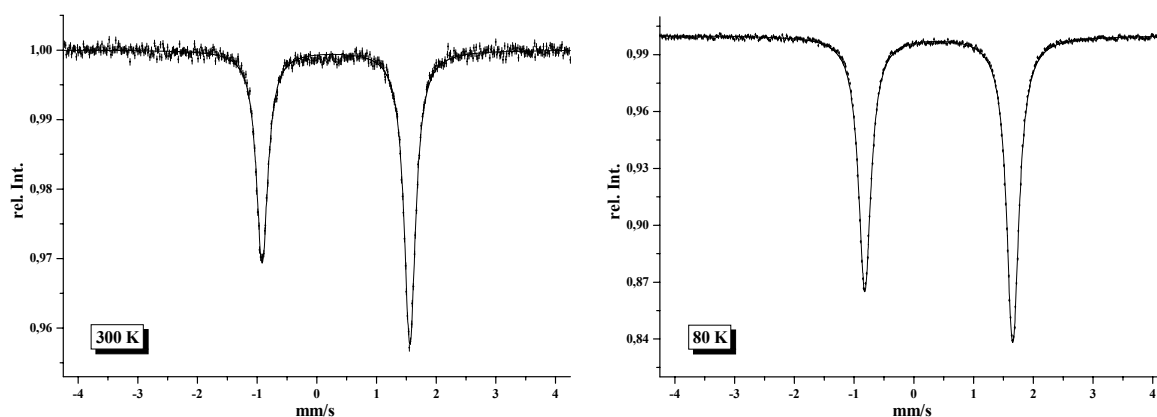


Abbildung 2-5: Mößbauer-Spektren von Ferrocenylen-Cobaltocenylum-Hexafluorophosphat.

Mößbauer-Spektroskopie von Ferrocen-Verbindungen

Aus den Mößbauer-Spektren kann also, wie auch schon für das einfach,verbrückte Gegenstück Ferrocenylcobaltocenium-Hexafluorophosphat gefolgert werden, daß Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat temperaturunabhängig ein Low-Spin Eisen(II) enthält. Dies würde man aufgrund der jeder Metallocen-Einheit zukommenden 18-Elektronen-Konfiguration auch erwarten.

BFFeCoPF₆				
T/K	δ	ΔE_Q	Γ_{li}	Γ_{re}
80 K	0.528	2.477	0.253	0.257
300 K	0.432	2.475	0.234	0.238

Tabelle 2-4: Mößbauer-Daten von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat.

2.3 Ferrocenium-Triiodid und Ferrocenium-Hexafluorophosphat

Die Mößbauer-Spektren der Ferrocenium-Salze zeigen mit etwa 0.15 mm/s eine gegenüber dem Ferrocen deutlich geringere Quadrupolaufspaltung, die in den Spektren kaum mehr zu erkennen ist. Die Isomerieverschiebung ändert sich bei der Oxidation nur geringfügig, obwohl ein Elektron aus der Metall-d-Schale entfernt wird und damit die Abschirmung der s-Elektronen geringer werden sollte. Die korrekte Erklärung für diese Beobachtung lieferte Collins mit Hilfe von Mößbauer-Messungen im magnetischen Feld sowie Molekülorbitalbetrachtungen.⁵² Die Resonanzlinien der Ferrocenium-Salze sind insbesondere bei tiefen Temperaturen sehr breit, was auf die Aufspaltung des ²E_{2g}-Grundzustandes in zwei Kramer-Dubletts und schneller Relaxation zwischen diesen Zuständen zurückzuführen ist.⁵³

Ferrocenium-Triiodid						
Temp./K	δ	ΔE_Q	Γ_{li}	rel. Int._{li}	Γ_{re}	rel. Int._{re}
80	0.508	0.154	0.446	0.707	0.374	0.494
300	0.393	0.157	0.252	0.341	0.269	0.305

Tabelle 2-5: Mößbauer-Daten von Ferrocenium-Triiodid bei 80 und 300 K.

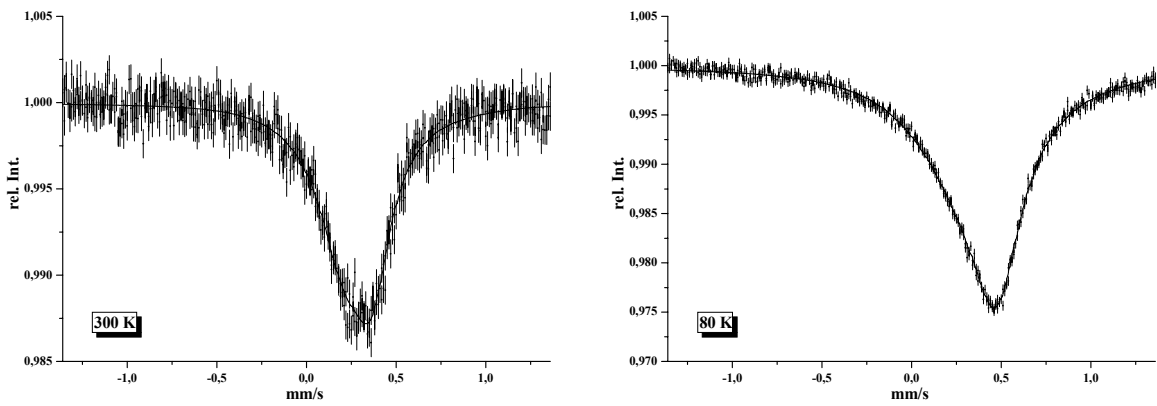


Abbildung 2-6: Mößbauer-Spektren von Ferrocenium-Triiodid bei 300 und 80 K.

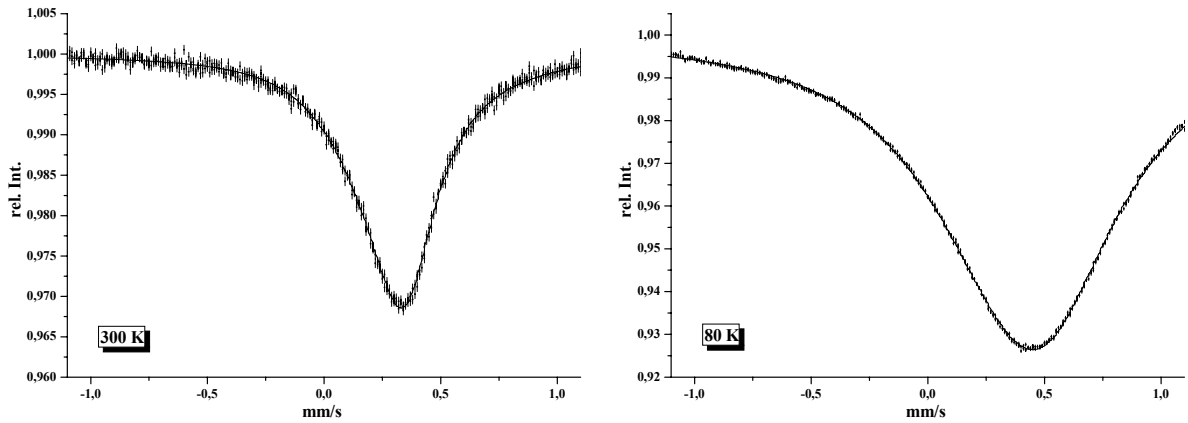


Abbildung 2-7: Mößbauer-Spektren von Ferrocenium-Hexafluorophosphat.

Ferrocenium-Hexafluorophosphat						
Temp./K	δ	ΔE_Q	Γ_{li}	rel. Int. _{li}	Γ_{re}	rel. Int. _{re}
80	0.534	0.156	0.521	0.720	0.411	0.641
300	0.409	0.099	0.347	0.226	0.321	0.231

Tabelle 2-6: Mößbauer-Daten von Ferrocenium-Hexafluorophosphat bei 80 und 300 K.

2.4 Mößbauer-Spektren von Biferrocen

Die Mößbauer-Spektren der dimeren Verbindung Biferrocen (Fc_2) zeigen, daß die Kopplung der beiden Metallocen-Einheiten nur einen sehr geringen Effekt auf die Umgebung des Eisenkerns und damit auf die Mößbauer-Parameter hat. Mit 2.36 mm/s entspricht die Quadrupolaufspaltung im Prinzip der des monomeren Ferrocens. Auch die Isomerieverschiebung sowie die Temperaturabhängigkeit der Daten ändern sich nicht merklich. Auch für andere Ferrocen-Derivate wurde eine ebenfalls nur geringe Abhängigkeit der Mößbauer-Parameter von der Substitution des Rings beobachtet.^{54,55,56}

Biferrocen				
Temp./K	δ	ΔE_Q	Γ_{li}	Γ_{re}
80	0.529	2.359	0.241	0.242
300	0.438	2.329	0.241	0.242

Tabelle 2-7: Mößbauer-Daten von Biferrocen bei 80 und 300 K.

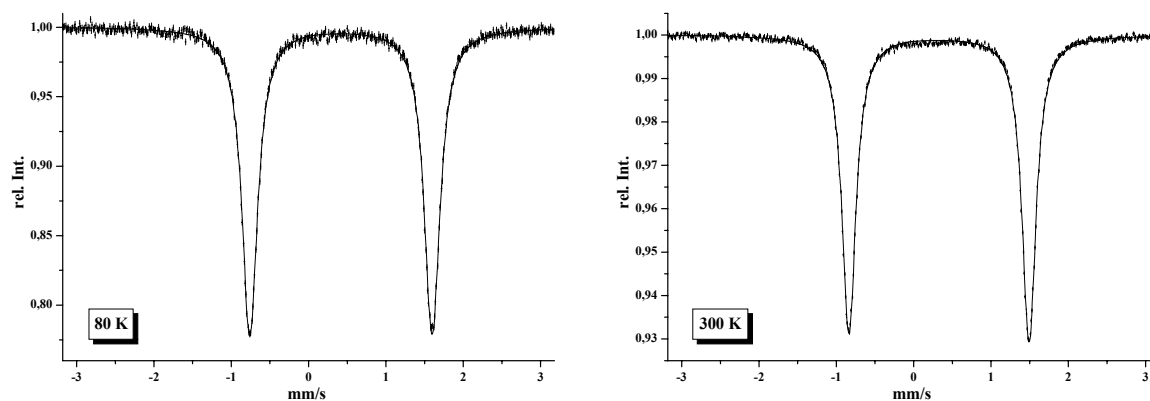


Abbildung 2-8: Mößbauer-Spektren von Biferrocen bei 80 und 300 K.

2.5 Mößbauer-Spektroskopie von Biferrocenium-Triiodid

Für Biferrocenium-Triiodid (Fc_2I_3) wurde in Abbildung 2-9 die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung ermittelt. Die zugrundeliegenden Mößbauer-Spektren von Biferrocenium-Triiodid für verschiedene Temperaturen zeigt Abbildung 2-10. Für Temperaturen um 300 K sowie darunter erhält man zwei deutlich unterscheidbare Dubletts. Eines zeigt eine Quadrupolaufspaltung von etwa 2 mm/s, das zweite Dublett hat eine Quadrupolaufspaltung von etwa 0.4 mm/s. Die Zuordnung der Dubletts erfolgt vor dem Hintergrund der für die monomeren Eisen(II)- und Eisen(III)-Verbindungen erhaltenen Daten.

Ferrocen besitzt bei 300 K eine recht große Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 2.38$ mm/s. Die für die einfachen Ferrocenium-Salze erhaltene Aufspaltung ist mit ca. 0.2 mm/s deutlich kleiner. Die Isomerieverschiebung ändert sich bei der Oxidation von Ferrocen nur wenig. So wird für reines Ferrocen eine Isomerieverschiebung von 0.44 mm/s erhalten, die zuvor besprochenen Ferrocenium-Salze besitzen mit ca. 0.39 mm/s eine nur geringfügig kleinere Isomerieverschiebung.

Biferrocenium-Triiodid								
Temp./K	δ	ΔE_Q	Γ_{li}	Γ_{re}	δ	ΔE_Q	Γ_{li}	Γ_{re}
300	0.437	2.029	0.295	0.273	0.437	0.381	0.283	0.308
310	0.433	2.027	0.272	0.277	0.424	0.376	0.253	0.330
320	0.414	2.007	0.300	0.276	0.426	0.399	0.285	0.314
330	0.425	1.967	0.273	0.274	0.420	0.406	0.277	0.350
340	0.423	1.530	0.415	0.394	0.432	0.777	0.420	0.394
345	0.412	1.479	0.376	0.385	0.428	0.811	0.369	0.366
350	0.407	1.421	0.351	0.320	0.409	0.872	0.341	0.347
355	0.400	1.310	0.298	0.318	0.413	0.945	0.306	0.347

Tabelle 2-8: Mößbauer-Daten von Biferrocenium-Triiodid; Angabe der Isomerieverschiebungen relativ zu α -Eisen bei 300 K.

Mößbauer-Spektroskopie von Ferrocen-Verbindungen

Das Dublett mit der größeren Quadrupolaufspaltung kann also dem Fe^{2+} , das mit der kleineren dem Fe^{3+} zugeordnet werden. Oberhalb 330 K verringert sich die Quadrupolaufspaltung des äußeren Dubletts deutlich, während man für das innere Dublett eine größere Aufspaltung erhält. Besonders gut ist dies in der Auftragung der Quadrupolaufspaltung gegen die Temperatur in Abbildung 2-9 zu erkennen.

Hier wird auch deutlich, daß der Verlauf der Quadrupolaufspaltung zwischen 330 und 340 K einen deutlichen Sprung aufweist. Mittels dynamischer Differenzkalorimetrie erhält man bei Temperaturen, in denen der signifikante Sprung in den Mößbauer-Spektren zu erkennen ist, einen endothermen Effekt. Röntgen-Pulver-Untersuchungen liefern jedoch keinen eindeutigen Hinweis auf eine strukturelle Änderung im Festkörper, die mit diesem thermischen Effekt und der Änderung der Mößbauer-Daten einher geht (vgl. Abschnitt 9). Oberhalb dieses Sprunges nähern sich das äußere und das innere Dublett mit steigender Temperatur sukzessive einander an.

Die Mößbauer-Spektren zeigen keinen vollständigen Übergang zu einem einzigen Dublett. Da DSC-Messungen zeigen, daß die Substanz sich oberhalb etwa 360 K zersetzt, wurden Mößbauer-Spektren nur bis 355 K aufgezeichnet.

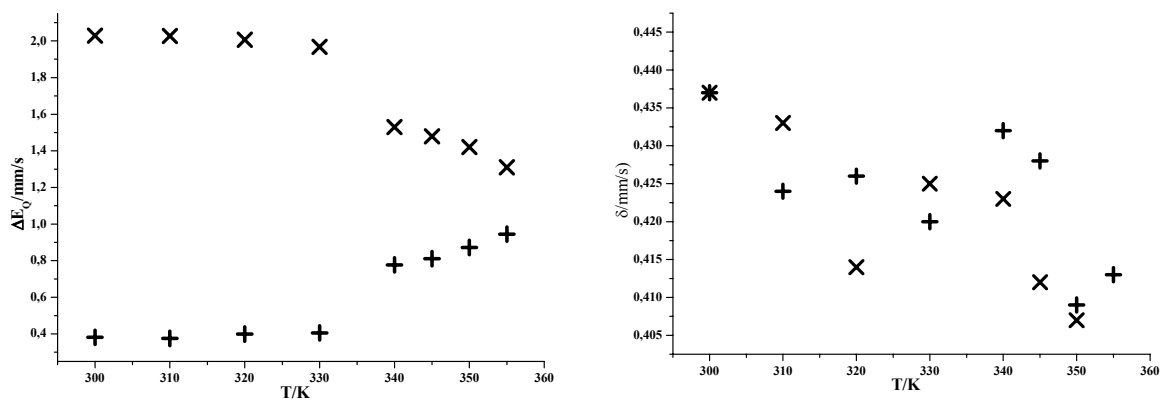


Abbildung 2-9: Temperaturabhängiger Verlauf der Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung von Biferrocenium-Triiodid.

Mößbauer-Spektroskopie von Ferrocen-Verbindungen

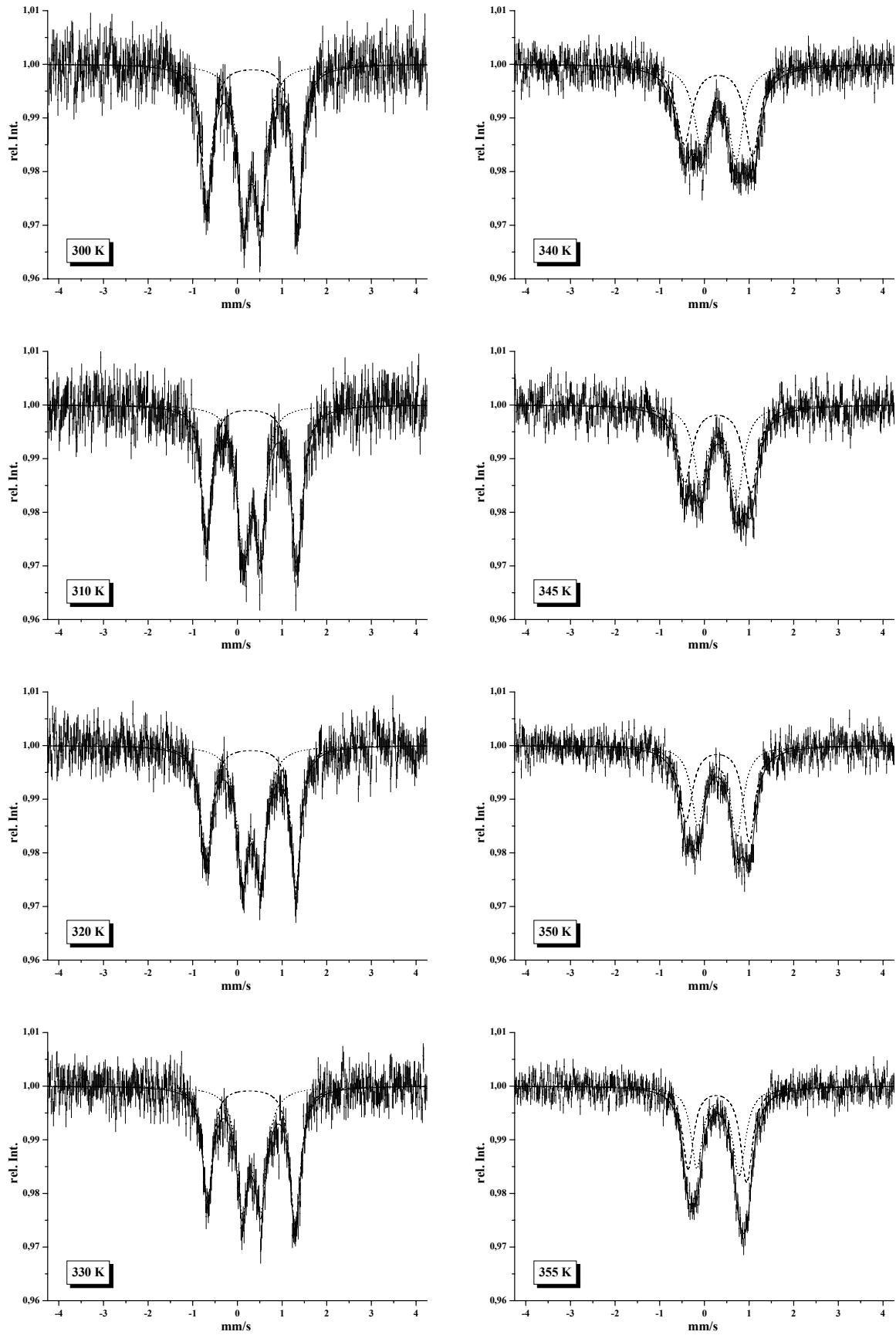


Abbildung 2-10: Temperaturabhängige Mößbauer-Spektren von Biferrocenium-Triiodid.

2.6 Mößbauer-Spektroskopie von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid

Die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid ($\text{Et}_2\text{Fc}_2\text{I}_3$) zeigt Abbildung 2-11, die zugrunde liegenden Mößbauer-Spektren sind in Abbildung 2-12 wiedergegeben.

Der temperaturabhängige Verlauf ähnelt dem des Biferrocenium-Triiodids in der Weise, daß ab etwa 240 K für das innere Dublett eine merklich größere Quadrupolaufspaltung als noch bei tieferen Temperaturen erhalten wird; die Quadrupolaufspaltung des äußeren Dubletts verringert sich im Gegensatz dazu, so daß die Resonanzlinien sich einander annähern. Dieser Effekt verstärkt sich sukzessive mit steigender Temperatur, so daß oberhalb von etwa 285 K nur noch ein einziges Dublett zu beobachten ist. Die Quadrupolaufspaltung entspricht mit 1.13 mm/s etwa dem Mittel der bei 50 K beobachteten Signale. Der Verlauf dieses Effekts ist in Abbildung 2-11 aufgetragen. Die Beobachtung eines einzelnen Dubletts für zwei unterschiedlich geladene Eisenkerne entspricht einer ausgemittelten Valenzsituation mit zwei $\text{Fe}^{2.5+}$. Bei tiefen Temperaturen wird dementsprechend eine getrennte Valenzsituation mit Signalen für ein Fe^{2+} und ein Fe^{3+} beobachtet, bei hohen Temperaturen ein Signal für eine gemittelte Valenzsituation.

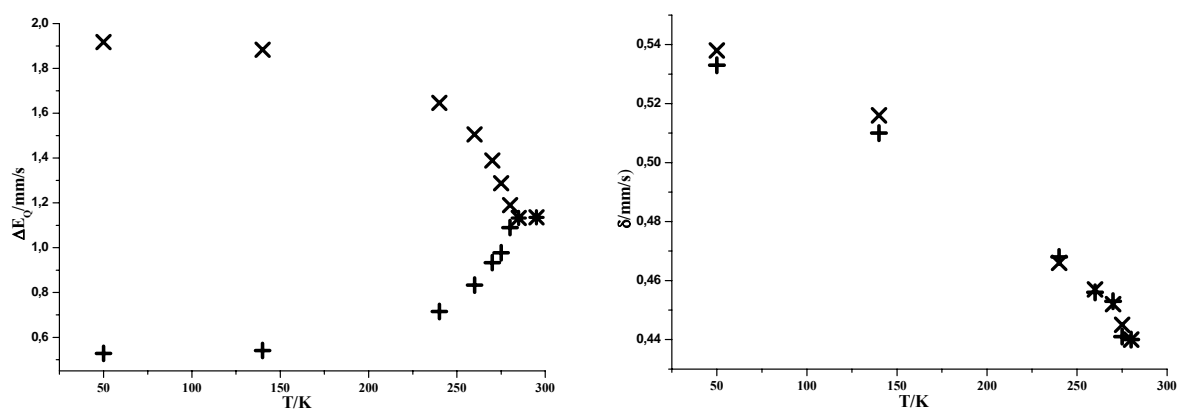


Abbildung 2-11: Temperaturabhängiger Verlauf von Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid.

Die Isomerieverschiebung weist für beide Dubletts innerhalb des gesamten Temperaturbereichs mit jeweils etwa 0.53 mm/s für tiefe Temperaturen und 0.44 mm/s bei Raumtemperatur einen analogen, kleinen Gang auf (Abbildung 2-11 rechts), der im Prinzip den Isomerieverschiebungen von Ferrocen und Ferrocenium entspricht.

Die Linienbreite ändert sich während des gesamten Vorgangs unwesentlich, so daß die Spektren während der ganzen Zeit mit einer Lorentzverbreiterung beschrieben werden können.

1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid								
Temp./K	δ	ΔE_Q	Γ_{li}	Γ_{re}	δ	ΔE_Q	Γ_{li}	Γ_{re}
50	0.533	1.917	0.275	0.285	0.538	0.528	0.306	0.295
140	0.510	1.883	0.301	0.293	0.516	0.541	0.314	0.327
240	0.468	1.646	0.331	0.311	0.466	0.715	0.342	0.382
260	0.456	1.505	0.307	0.357	0.457	0.833	0.351	0.377
270	0.453	1.389	0.315	0.308	0.452	0.933	0.344	0.365
275	0.441	1.287	0.317	0.303	0.445	0.977	0.328	0.321
280	0.440	1.190	0.320	0.300	0.440	1.090	0.322	0.326
285	-	-	-	-	0.443	1.132	0.327	0.321
295	-	-	-	-	0.436	1.135	0.314	0.317

Tabelle 2-9: Mößbauer-Daten von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid.

Mössbauer-Spektroskopie von Ferrocen-Verbindungen

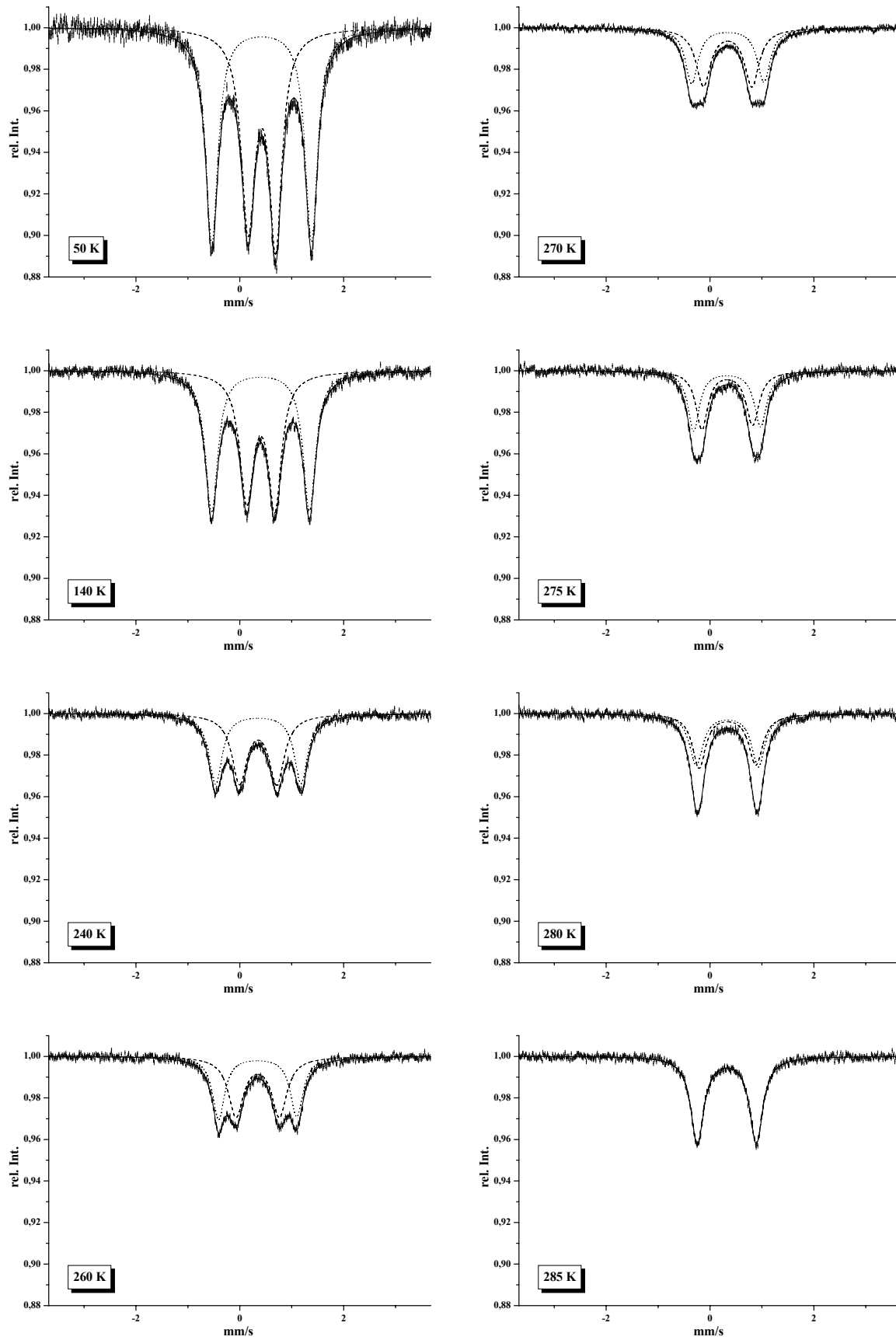


Abbildung 2-12: Temperaturabhängige Mössbauer-Spektren von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid.

2.7 Mößbauer-Spektroskopie von Biferrocenylen und Biferrocenylenium-Triiodid

Abbildung 2-13 zeigt das Mößbauer-Spektrum von Biferrocenylen (BFFe_2) bei 300 K. Die Quadrupolaufspaltung dieser doppelt-verbrückten Verbindung ist mit 2.39 mm/s der des Ferrocens und auch der des einfach-verbrückten Biferrocens sehr ähnlich.

Die Mößbauer-Spektren der oxidierten Verbindung Biferrocenylenium-Triiodid (BFFe_2I_3) zeigen jedoch bei allen Temperaturen ein einziges Dublett mit einer nahezu temperaturunabhängigen Quadrupolaufspaltung von 1.73 mm/s (Abbildung 2-14).

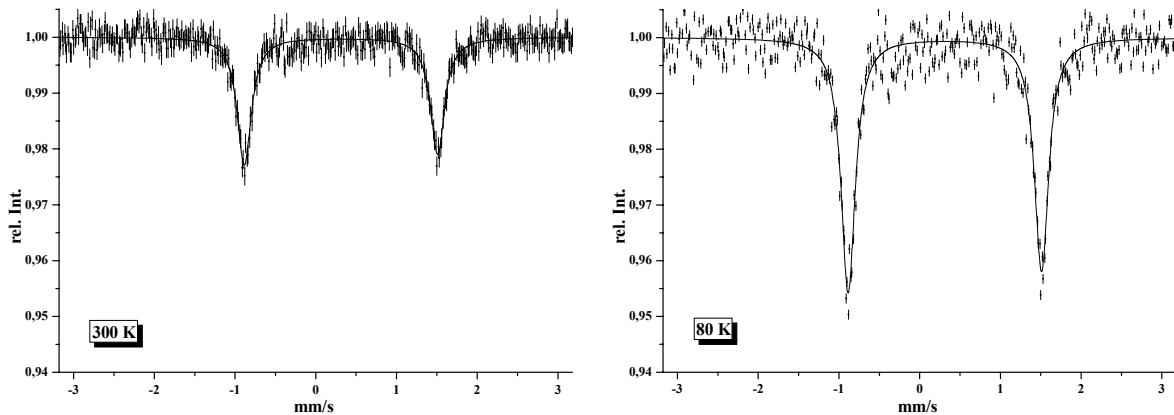


Abbildung 2-13: Mößbauer-Spektrum von Biferrocenylen bei 300K und 80 K.

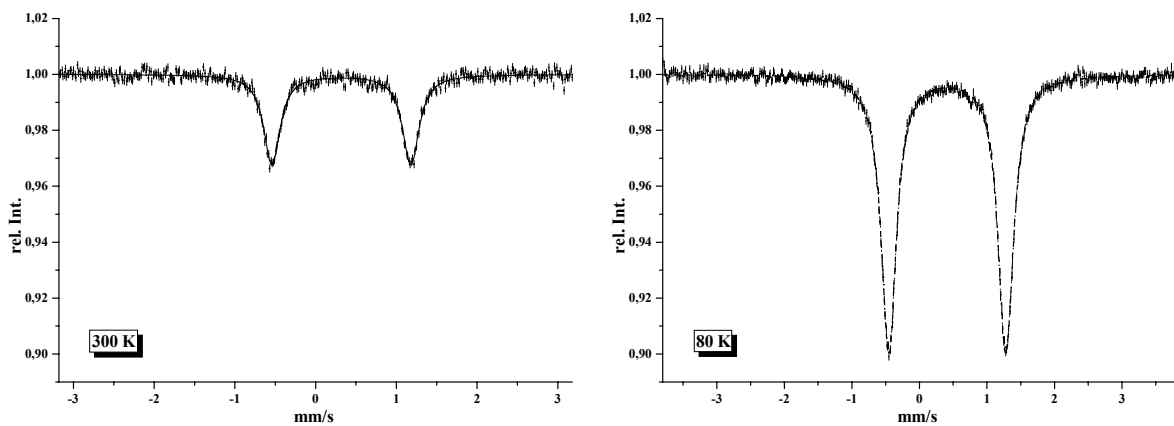


Abbildung 2-14: Mößbauer-Spektren von Biferrocenylenium-Triiodid bei 300 K und 80 K.

Biferrocenylen				
Temp./K	δ	ΔE_Q	Γ_{li}	Γ_{re}
80	0.531	2.361	0.213	0.217
300	0.423	2.393	0.221	0.224

Tabelle 2-10: Mößbauer-Daten von Biferrocenylen bei 300 K und 80K.

Biferrocenylenium-Triiodid				
Temp./K	δ	ΔE_Q	Γ_{li}	Γ_{re}
80	0.523	1.734	0.285	0.283
300	0.429	1.723	0.290	0.278

Tabelle 2-11: Mößbauer-Daten von Biferrocenylenium-Triiodid bei 300 K und 80 K.

Die doppelt-verbrückte Verbindung zeigt also im Gegensatz zu den einfach-verbrückten Biferrocenium-Verbindungen bei allen Temperaturen ein gemitteltes Signal für die formal zweifach und dreifach positiv geladenen Eisen-Zentren im oxidierten Dimer.

2.8 Mößbauer-Spektren von Mischungen aus Biferrocenium- und heterobimetallischen Verbindungen

Mit dem Ziel, mehr über die Natur des Ladungs-Lokalisations-Delokalisationsübergangs, sowie insbesondere über die damit verbundenen inter- und intramolekularen Wechselwirkungen, zu erfahren, wurden Mischverbindungen mit unterschiedlichem Mischungsverhältnis an „aktiven“ Biferrocen-Verbindungen und „inaktiven“ Ferrocenyl-Cobaltocenium-Verbindungen hergestellt und mittels Mößbauer-Spektroskopie untersucht. Hierbei soll geklärt werden, ob und wenn ja, in welcher Weise, sich der Lokalisations-Delokalisationsübergang beeinflussen läßt. Von Interesse sind hierbei die Einflüsse auf die Übergangstemperatur sowie die Steilheit des Übergangs.

Voraussetzung für solche Untersuchungen ist, daß sich das inerte Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid auch tatsächlich in das kristalline Gefüge der aktiven Spezies einfügt, was durch Pulverdiffraktometrie sichergestellt werden konnte (siehe Abschnitt 9).

2.8.1 Mischungen von Biferrocenium-Triiodid (FcFcI_3) und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid (FcCcI_3)

Durch Pulverdiffraktometrie kann gezeigt werden, daß die Triiodid-Salze des gemischtvalenten Biferroceniums und des heterobimetallischen Ferrocenyl-Cobaltocenium-Ions isostrukturell sind und im Prinzip identische Pulverdiffraktogramme zeigen (siehe Abbildung 9-4). Durch gemeinsame Kristallisation beider Verbindungen sollte es also möglich sein, Mischkristalle der gemischtvalenten Biferrocenium- und der heterobimetallischen Ferrocenyl-Cobaltocenium-Kationen zu erhalten und damit den Ladungs-Lokalisations-Delokalisationsübergang zu beeinflussen.

2.8.1.1 Fc_2I_3 und FcCcI_3 im Mischungsverhältnis 4:1

Wie in Kapitel 2.5 gezeigt ist, liegt die Übergangstemperatur von zwei Resonanz-Dubletts zu einem Dublett für reines Biferrocenium-Triiodid oberhalb von 355 K. Weiterhin gibt es einen signifikanten Sprung in der Quadrupolaufspaltung oberhalb von 330 K. Abbildung 2-16 zeigt die Mößbauer-Spektren einer 4:1 Mischung aus Biferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid für den Temperaturbereich, in dem der Übergang im reinen Biferrocenium-Triiodid stattfindet. Wie für reines Biferrocenium-Triiodid erhält man bei 300 K zwei unterscheidbare Dubletts, jeweils mit einer Quadrupolaufspaltung von etwa 2 mm/s und ein weiteres mit einer Quadrupolaufspaltung von etwa 0.4 mm/s. Das äußere Signal mit der größeren Aufspaltung besitzt in diesem Falle eine größere Gesamtintensität und ist auch breiter als das innere Dublett, da sich das äußere Dublett additiv aus den Absorptionen der Eisen(II)-Untereinheiten vom Biferrocenium-Kation und dem Ferrocenyl-Cobaltocenium-Kation zusammensetzt, was in der Fit-Prozedur entsprechend berücksichtigt wurde.

Mit steigender Temperatur erkennt man in Abbildung 2-15, daß bei Überschreiten der 330 K die beim Biferrocenium-Triiodid beobachtete starke Änderung der Quadrupolaufspaltungen ausbleibt. Bei dieser Temperatur ist die Aufspaltung nur geringfügig gegenüber niedrigeren Temperaturen verändert. Wird die Temperatur weiter erhöht, kommt es nicht mehr zu dem bei der Reinsubstanz beobachteten Zusammenrücken der Resonanz-Dubletts.

Mößbauer-Spektroskopie von Ferrocen-Verbindungen

Der Ladungs-Lokalisations-Delokalisationsübergang läßt sich also durch Zugabe des diesbezüglich inaktiven Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodids in dem hier untersuchten Temperaturbereich vollständig unterdrücken. Eine Ausweitung der Temperaturskala nach oben wurde aufgrund der Instabilität des Biferrocenium-Triiodids oberhalb 360 K unterlassen.

Fc₂I₃/FcC₆I₃ im Mischungsverhältnis 4:1

Temp./K	δ	ΔE_Q	Γ_{li}	Γ_{re}	δ	ΔE_Q	Γ_{li}	Γ_{re}
300	0.448	2.007	0.356	0.384	0.412	0.421	0.376	0.402
310	0.436	2.039	0.425	0.327	0.428	0.426	0.427	0.408
320	0.440	2.043	0.421	0.379	0.420	0.421	0.357	0.362
330	0.415	1.950	0.387	0.458	0.405	0.439	0.347	0.394
340	0.406	1.965	0.446	0.487	0.405	0.424	0.363	0.428
350	0.413	2.006	0.437	0.418	0.406	0.426	0.379	0.408

Tabelle 2-12: Mößbauer-Daten einer Mischung aus Biferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 4:1.

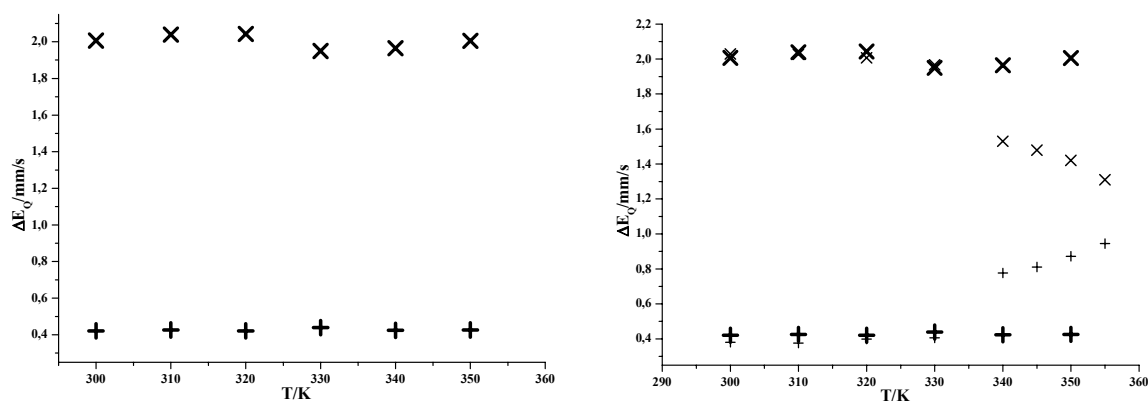


Abbildung 2-15: links: Temperaturabhängiger Verlauf der Quadrupolaufspaltung einer Mischung aus Biferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 4:1, rechts: Vergleich der Quadrupolaufspaltung mit reinem Biferrocenium-Triiodid.

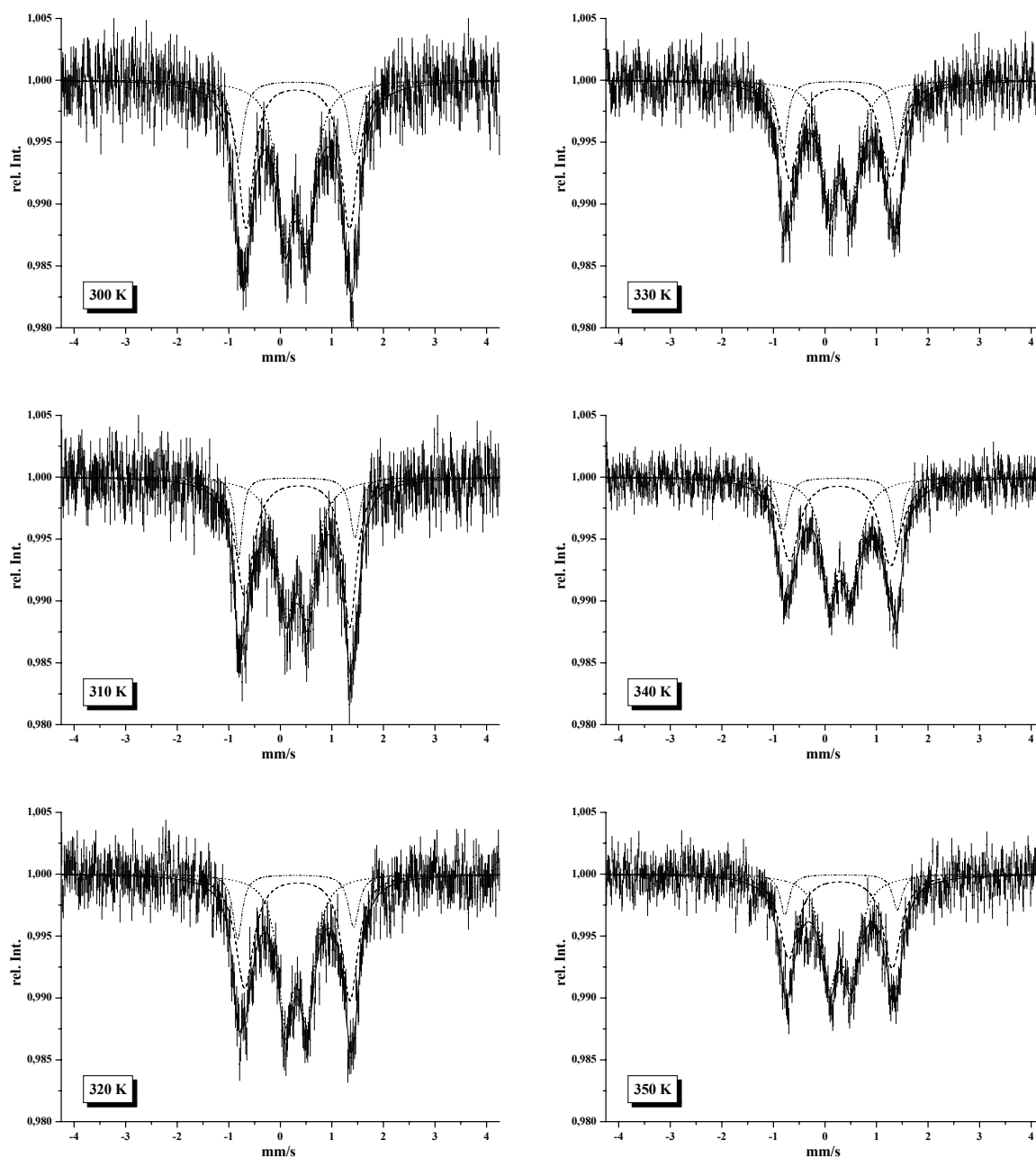


Abbildung 2-16: Temperaturabhängige Mößbauer-Spektren einer Mischung aus Biferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 4:1.

2.8.1.2 Fc_2I_3 und FcCcl_3 im Mischungsverhältnis 20:1

Abbildung 2-17 zeigt das Mößbauer-Spektrum einer Mischung aus Biferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 20:1 bei einer Temperatur von 350 K. Wie in 2.5 beschrieben zeigt reines Biferrocenium-Triiodid bei dieser Temperatur ein Spektrum, dessen zwei Dubletts mit einer Quadrupolaufspaltung von 1.42 mm/s

Mößbauer-Spektroskopie von Ferrocen-Verbindungen

beziehungsweise 0.87 mm/s sehr eng zusammenliegen. Wie bereits bei der 4:1 Mischung wird auch bei deutlich geringerem Anteil inaktiver Spezies der Übergang beziehungsweise das Zusammenrücken der Signale gänzlich unterbunden. Mit 1.88 und 0.48 mm/s entsprechen die Quadrupolaufspaltungen den bei etwa 300 K im Biferrocenium-Triiodid beobachteten.

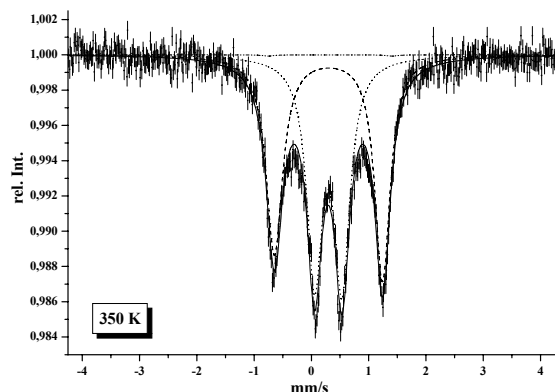


Abbildung 2-17 Mößbauer-Spektrum einer Mischung aus Biferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 20:1.

Fc ₂ I ₃ und FcCcl ₃ im Mischungsverhältnis 20:1								
Temp./K	δ	ΔE_Q	Γ_{li}	Γ_{re}	δ	ΔE_Q	Γ_{li}	Γ_{re}
350	0.409	1.886	0.342	0.323	0.405	0.483	0.328	0.334

Tabelle 2-13: Mößbauer-Daten einer Mischung aus Biferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 20:1.

Auch die geringe Beimischung von nur etwa 5 % inaktiver Spezies führt also dazu, den für die Reinverbindung beobachteten Effekt des Ladungs-Lokalisations-Delokalisationsübergangs und das damit verbundene Zusammenrücken der Mößbauer-Dubletts im Temperaturbereich bis 350 K vollständig zu unterdrücken.

2.8.2 Mischungen von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid ($\text{Et}_2\text{Fc}_2\text{I}_3$) und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid (FcCcI_3)

Da das 1',1'''-Diethylferrocenyl-Cobaltocenium-Kation leider nicht als Triiodid-Salz kristallin erhalten werden konnte, wurde für die Mischkristallbildung anstelle des 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodids ebenfalls unsubstituiertes Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid verwendet. Mittels Pulverdiffraktometrie konnte jedoch gezeigt werden, daß sich die Struktur der Mischungen im Rahmen der Genauigkeit dieser Methode nicht von der der Reinsubstanz unterscheidet und die Pulverdiffraktogramme den aus der Kristallstruktur des 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid theoretisch berechneten Diffraktogrammen entsprechen (siehe Kapitel 9). Auf diese Weise sollte also auch die Mischkristallbildung mit dem unsubstituierten FcCcI_3 Informationen zu intramolekularen Wechselwirkungen liefern können.

2.8.2.1 $\text{Et}_2\text{Fc}_2\text{I}_3$ und FcCcI_3 im Mischungsverhältnis 12:1

Die temperaturabhängigen Mößbauer-Spektren einer Mischung von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 12:1 zeigt Abbildung 2-19, die entsprechenden Daten sind Tabelle 2-8 zu entnehmen.

Der temperaturabhängige Verlauf der Quadrupolaufspaltung wird, wie in Abbildung 2-18 gut zu erkennen ist, wenn überhaupt, dann nur gering beeinflusst. Aufgrund der Tatsache, daß auch das Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid mit seiner Eisen(II)-Ferrocen-Einheit zu den Mößbauer-Spektren beiträgt, erschwert sich insbesondere bei tieferen Temperaturen, bei denen das 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid ähnliche Mößbauer-Daten besitzt, die Auswertung und trägt damit zu größeren Fehlertoleranzen bei der Interpretation während der Fit-Prozedur bei. Bei höheren Temperaturen, wenn die gemischtvalente Spezies nur ein einziges Dublett zeigt, ist die Anwesenheit der heterobimetallischen Beimischung deutlich an dem Resonanz-Dublett mit einer Quadrupolaufspaltung von etwa 2.2 mm/s in den Spektren zu erkennen. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß auch für unterschiedliche Proben der Reinsubstanzen Abhängigkeiten der Mößbauer-Daten von der Probenvorbereitung und der Kristallinität beobachtet wurden. Dies wurde auch an anderen Vertretern der Biferrocenfamilie beobachtet und ist für das 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid weniger

Mößbauer-Spektroskopie von Ferrocen-Verbindungen

stark ausgeprägt. So liegt die Übergangstemperatur in den literaturbekannten Untersuchungen bei $285 \pm 5\text{K}$. Dennoch ist dies aber gerade der für diese Mischung maximal zu erkennende Shift in der Übergangstemperatur, dieser kann daher nicht als durch die Mischung hervorgerufen angesehen werden. Eine verlässliche Aussage, ob und um welchen Betrag die Übergangstemperatur in diesem Fall beeinflusst wird, läßt sich daher nicht treffen.

Der Temperaturverlauf der Quadrupolaufspaltung (Abbildung 2-18) unterscheidet sich zwar geringfügig von der der Reinverbindung Biferrocenium-Triiodid, jedoch ist der Fehler der Einzelpunkte zu groß, um Aussagen über die Auswirkung der Beimischung der inaktiven Spezies zu treffen.

Et₂Fc2I₃ und FcCcl₃ im Mischungsverhältnis 12:1

Temp./K	δ	ΔE_Q	Γ_{li}	Γ_{re}	δ	ΔE_Q	Γ_{li}	Γ_{re}
80	0.543	1.963	0.379	0.374	0.545	0.552	0.381	0.385
200	0.495	1.820	0.306	0.294	0.501	0.648	0.308	0.340
250	0.473	1.607	0.291	0.289	0.476	0.802	0.277	0.300
260	0.469	1.522	0.289	0.286	0.471	0.870	0.295	0.305
270	0.461	1.414	0.292	0.313	0.466	0.967	0.298	0.319
280	0.460	1.297	0.280	0.299	0.458	1.061	0.295	0.272
285	0.451	1.269	0.262	0.283	0.459	1.078	0.291	0.301

Tabelle 2-14: Mößbauer-Daten einer Mischung aus 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 12:1.

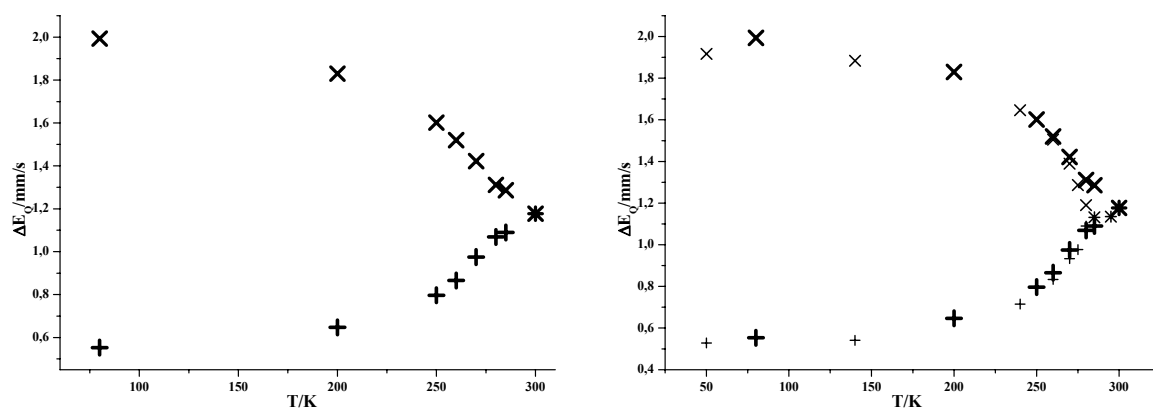


Abbildung 2-18: links: temperaturabhängiger Verlauf der Quadrupolaufspaltung einer Mischung aus 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 12:1; rechts: Vergleich mit reinem 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid.

Mößbauer-Spektroskopie von Ferrocen-Verbindungen

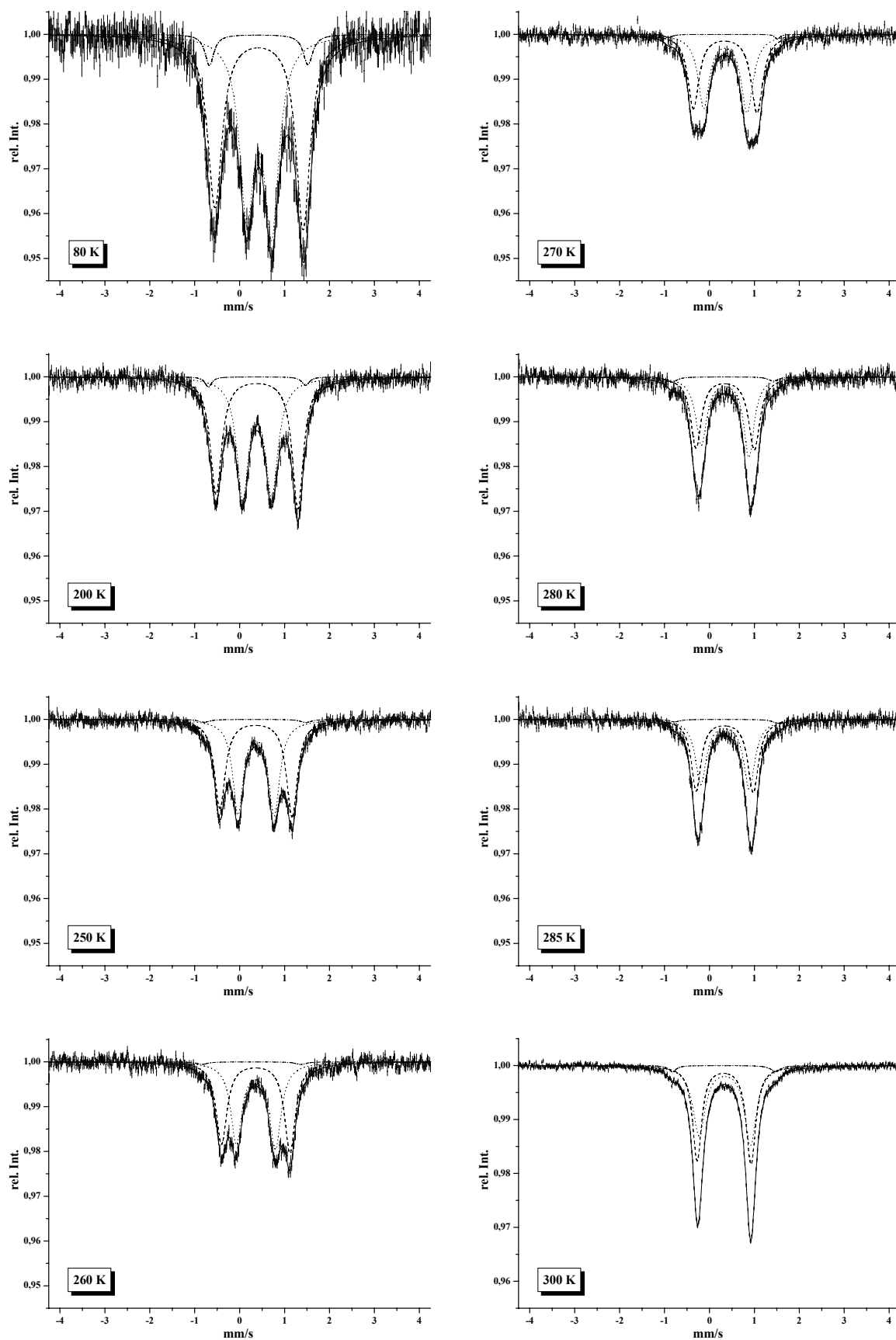


Abbildung 2-19: Temperaturabhängige Mößbauer-Spektren von einer Mischung aus 1',1'''-Diethylferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 12:1.

2.8.2.2 $\text{Et}_2\text{Fc}_2\text{I}_3$ und FcCoI_3 im Mischungsverhältnis 10:1

Die Temperaturabhängigkeit der Mößbauer-Spektren einer Mischung aus 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 10:1 zeigt Abbildung 2-20, der Verlauf der Quadrupolaufspaltung mit der Temperatur ist in Abbildung 2-21 dargestellt. Die Mößbauer-Spektren lassen insbesondere bei hohen Temperaturen die mit etwa 2.2 mm/s gegenüber der Reinsubstanz unveränderte Quadrupolaufspaltung der heterobimetallischen Beimischung von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid erkennen. Ansonsten unterscheiden sich die Spektren kaum von denen des reinen 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodids, insbesondere wird die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung nicht signifikant gegenüber der Reinsubstanz verändert.

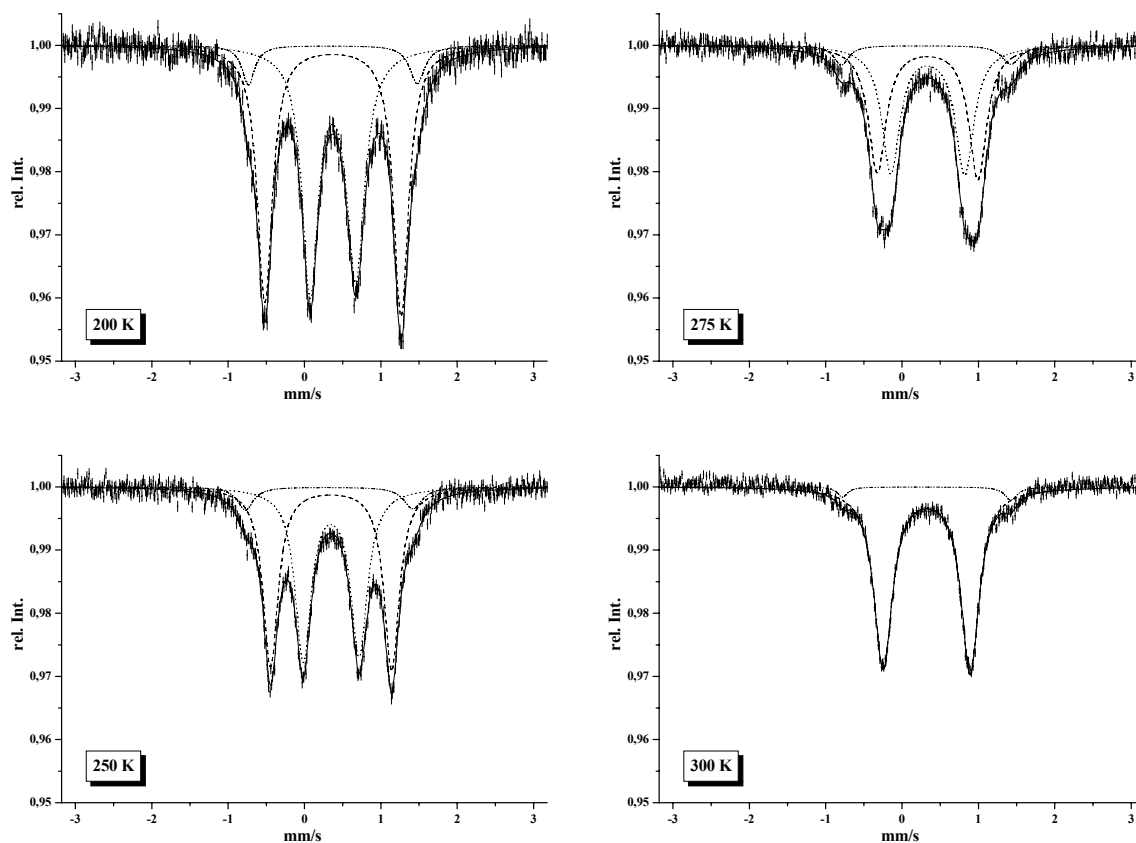


Abbildung 2-20: Temperaturabhängige Mößbauer-Spektren von einer Mischung aus 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 10:1.

Et ₂ FcI ₃ und FcCcl ₃ im Mischungsverhältnis 10:1								
Temp./K	δ	ΔE_Q	Γ_{li}	Γ_{re}	δ	ΔE_Q	Γ_{li}	Γ_{re}
200	0.483	1.783	0.234	0.234	0.483	0.596	0.249	0.281
250	0.459	1.586	0.236	0.239	0.459	0.731	0.249	0.266
275	0.445	1.318	0.280	0.278	0.447	0.966	0.281	0.291
300					0.433	1.139	0.236	0.239

Tabelle 2-15: Mößbauer-Daten einer Mischung aus 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 10:1.

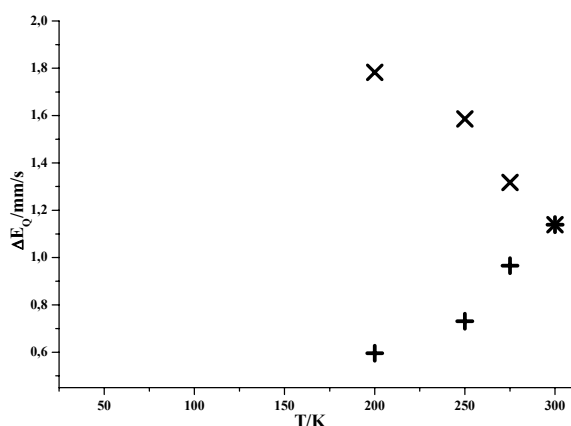


Abbildung 2-21: Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung einer Mischung aus 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 10:1.

2.8.2.3 Et₂FcI₃ und FcCcl₃ im Mischungsverhältnis 8:1

Das 300 K Mößbauer-Spektrum einer Mischung aus 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 8:1 zeigt Abbildung 2-22. Im Gegensatz zu dem Spektrum der Reinsubstanz bei dieser Temperatur erhält man in diesem Fall zwei Dubletts. Der Delokalisationsübergang konnte in diesem Fall also im Prinzip vollständig unterdrückt werden. Leider ist es aber auch so, daß eine solche Probe nicht reproduzierbar zu präparieren war und sich ein weiterer Ansatz mit diesem Mischungsverhältnis in der Temperaturabhängigkeit nicht wesentlich von der Reinsubstanz unterschied.

$\text{Et}_2\text{Fc}_2\text{I}_3$ und FcCcl_3 im Mischungsverhältnis 8:1

Temp./K	δ	ΔE_Q	Γ_{li}	Γ_{re}	δ	ΔE_Q	Γ_{li}	Γ_{re}
300	0.446	2.032	0.314	0.334	0.436	0.512	0.249	0.281

Tabelle 2-16: Mößbauerspektroskopische Daten einer Mischung aus 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 8:1.

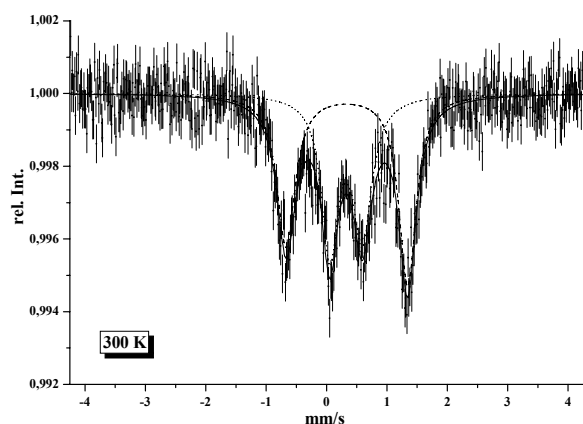


Abbildung 2-22: 300 K Mößbauer-Spektrum einer 8:1 Mischung aus 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid.

2.8.2.4 $\text{Et}_2\text{Fc}_2\text{I}_3$ und FcCcl_3 im Mischungsverhältnis 4:1

Wie in Abbildung 2-23 zu erkennen ist, hat die Beimischung großer Anteile von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid deutlichen Einfluß auf die Mößbauer-Spektren des gemischtvalenten Biferrocenium-Systems. Bei 300 K erhält man ein Spektrum, in dem sich die Signale der lokalisierten und delokalisierten Spezies überlagern. So zeigt sich zum einen ein Dublett mit einer Quadrupolaufspaltung von etwa 1.1 mm/s, die dem Ergebnis entspricht, das man für reines 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid bei dieser Temperatur erhält. Weiterhin enthält das Spektrum Anteile der lokalisierten Spezies, wie sie in der Reinsubstanz bei tieferen Temperaturen deutlich unterhalb 200 K zu beobachten sind. Hierbei sind etwa 34 % der Signalintensität der delokalisierten Spezies zuzuordnen. Wird die Temperatur auf 310 K erhöht, so wird der Anteil an der delokalisierten Spezies mit etwa 67 % größer und nimmt bei 320 K nochmals auf etwa 72 % zu. Läßt man diese Probe auf 300 K abkühlen, so erhält man im Gegensatz zu den Spektren der Reinsubstanz, die keine ausgeprägte Hysterese zeigt, nicht das gleiche Spektrum wie zuvor. Vielmehr gleicht dieses Spektrum dem der 320 K Messung.

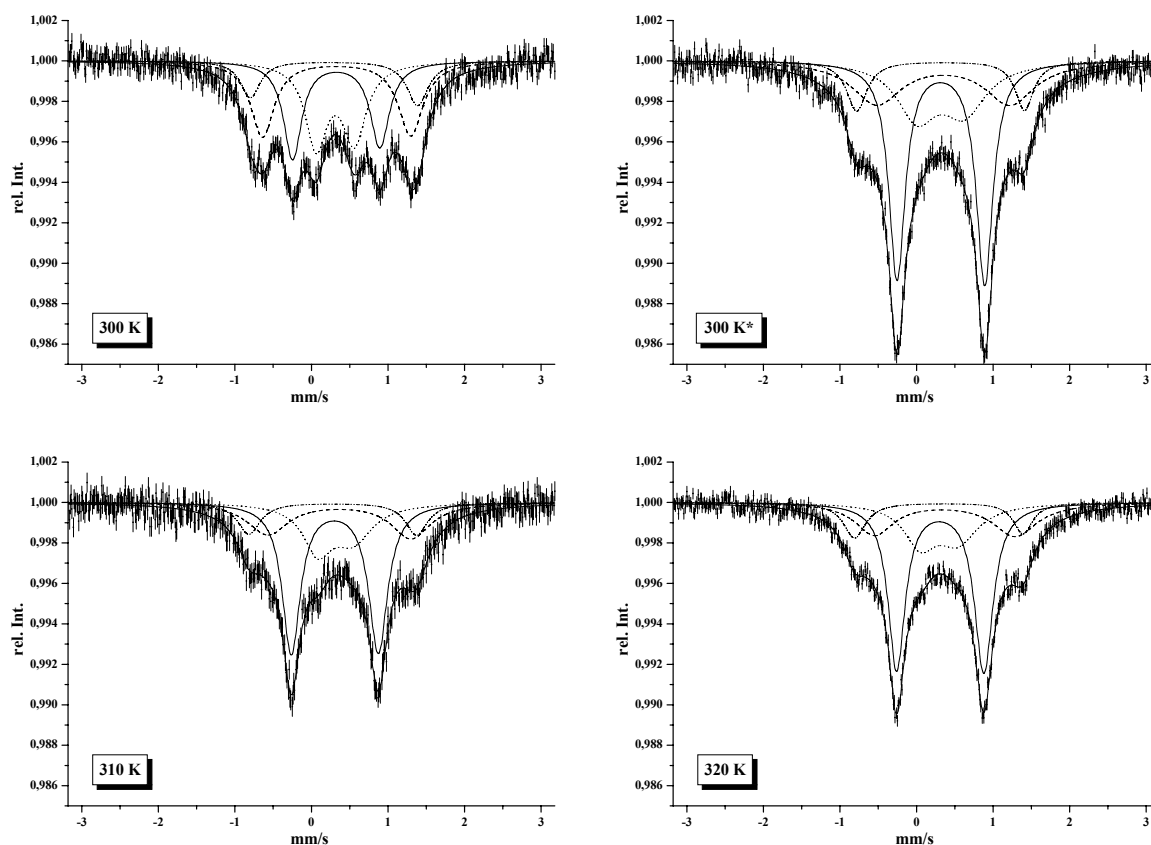


Abbildung 2-23: Temperaturabhängige Mößbauer-Spektren einer Mischung aus 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 4:1.

Et₂Fc₂I₃ und FcCcl₃ im Mischungsverhältnis 4:1

Temp./K	δ	ΔE_Q	Γ_{li}	Γ_{re}	δ	ΔE_Q	Γ_{li}	Γ_{re}
300	0.450	1.957	0.365	0.382	0.420	0.502	0.336	0.368
310	0.476	1.871	0.618	0.588	0.423	0.462	0.451	0.580
320	0.480	1.836	0.580	0.656	0.407	0.492	0.493	0.602
300*	0.462	1.739	0.739	0.724	0.424	0.618	0.596	0.643

Tabelle 2-17: Mößbauerspektroskopische Daten einer Mischung aus 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 4:1.

Auch nach mehrtägiger Lagerung der Probe bei 300 K sind die Mößbauer-Parameter der Probe unverändert. Nach Abkühlen der Probe auf 150 K erhält man wiederum ein Spektrum, das, abgesehen von dem Dublett des Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodids, mit einer Quadrupolaufspaltung von etwa 2.2 mm/s dem des reinen Biferrocenium-Triiodids bei dieser Temperatur entspricht. Für alle Spektren ist anzumerken, daß die Linienbreite der

Mößbauer-Spektroskopie von Ferrocen-Verbindungen

lokalisierten Spezies scheinbar deutlich größer ist als die in den Spektren des reinen 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid beobachtete. Wird die Probe daraufhin wieder auf 300 K erwärmt, so zeigt sie ebenfalls nicht das Spektrum der ersten 300 K Messung direkt nach der Präparation. Der Anteil an delokalisierte Spezies ist hier deutlich größer.

Et₂Fc₂I₃ und FcC₂I₃ im Mischungsverhältnis 4:1

Temp./K	δ	ΔE_Q	Γ_{li}	Γ_{re}	% delokalisiert
300	0.436	1.145	0.274	0.302	34
310	0.416	1.136	0.284	0.299	67
320	0.420	1.138	0.270	0.292	72
300*	0.429	1.144	0.260	0.264	72

Tabelle 2-18: Mößbauerspektroskopische Daten einer Mischung aus 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 4:1.

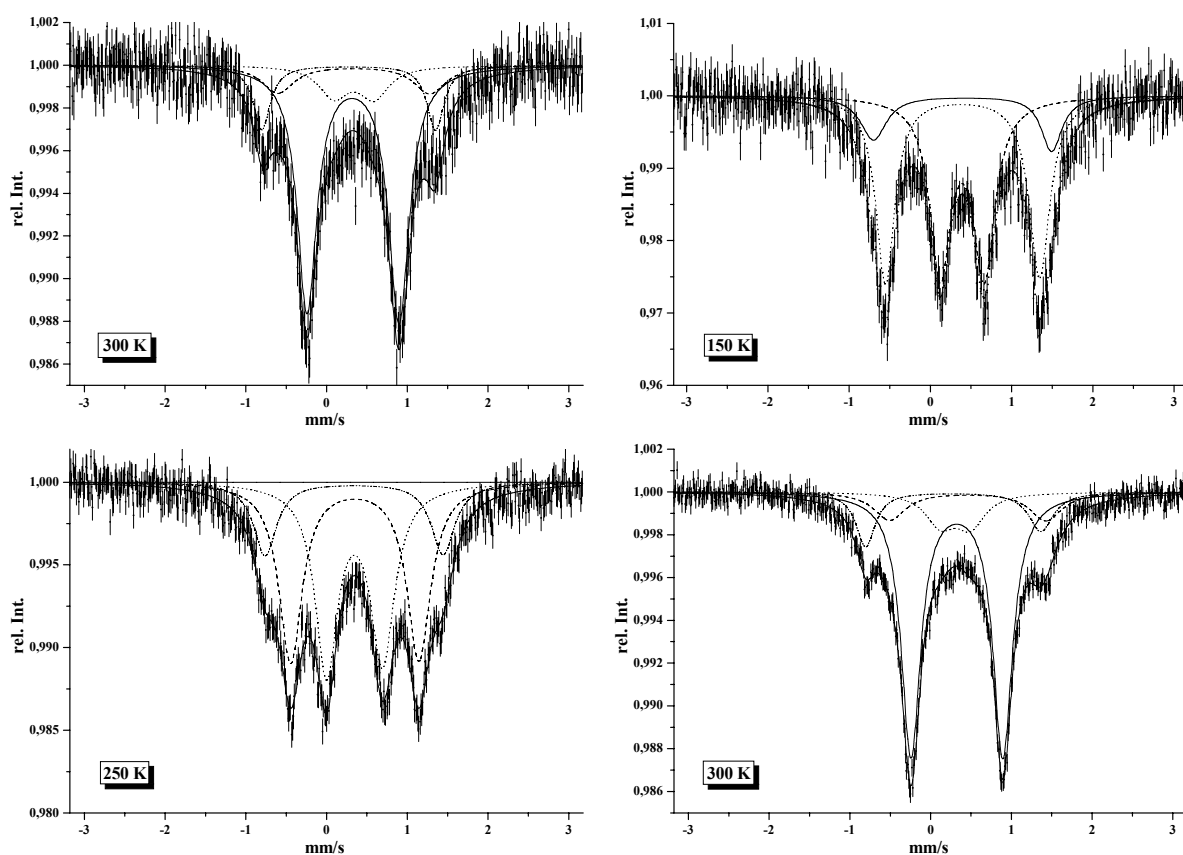


Abbildung 2-24: Mößbauer-Spektren einer Mischung aus 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 4:1; oben links: nach mehrtägiger Lagerung bei 300 K im Anschluß an die 320 K Messung, 150 K und 250 K Messungen sowie die 300 K Messung unten rechts erfolgten danach.

2.9 Diskussion der Mößbauer-spektroskopischen Ergebnisse

Die Tatsache, daß nie Linienverbreiterungen in den Mößbauer-Spektren der gemischtvalenten Biferrocenium-Systeme beobachtet wurden, führte Varret^{57,58,31} zu der Interpretation, daß sich die Geschwindigkeit des Elektronentransfers im gesamten Temperaturbereich von der Beobachtung eines lokalisierten Systems bis zum gemittelten, delokalisierten System im Bereich der schnellen Relaxation befindet. Es wird daher stets das thermische Mittel der jeweiligen Quadrupolaufspaltungen im Festkörper beobachtet. Abbildung 2-25 veranschaulicht diese Interpretation.

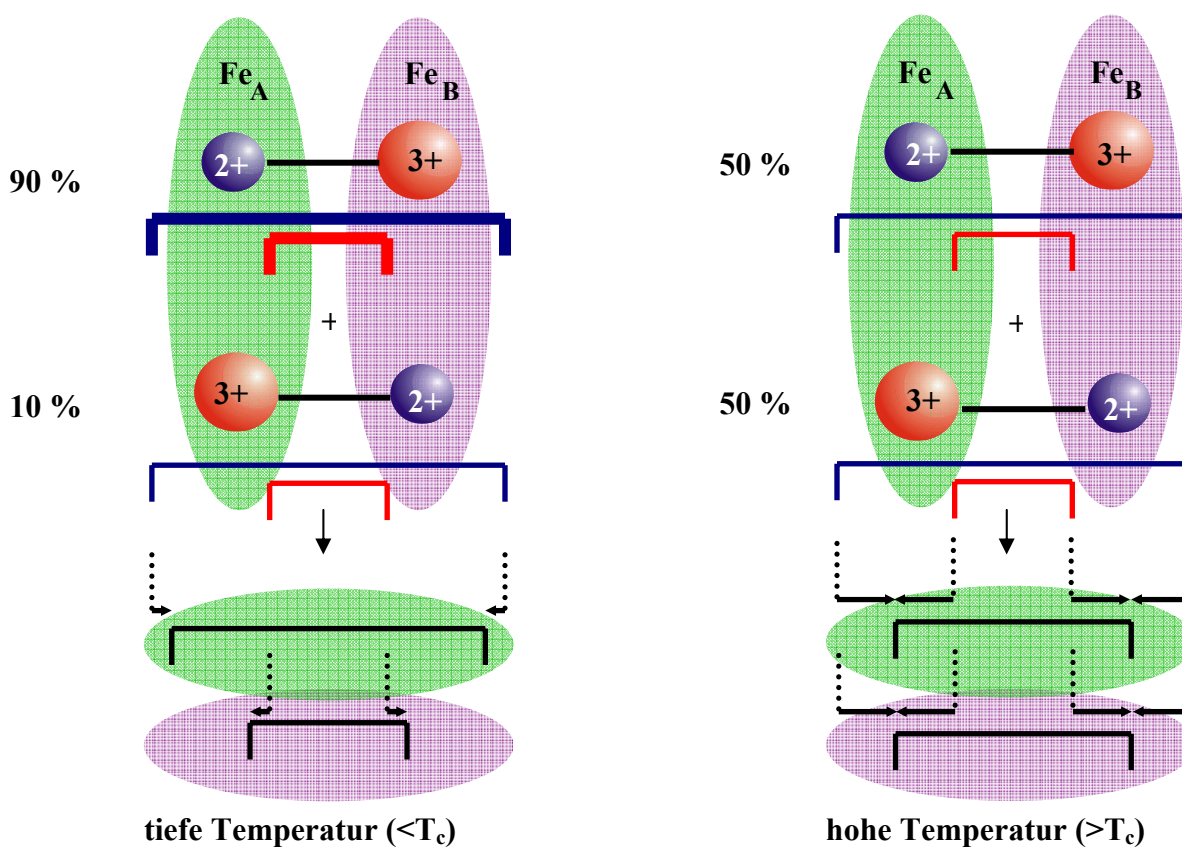


Abbildung 2-25: Erklärung der beobachteten Temperaturabhängigkeit der Mößbauer-Spektren (siehe Text).

Es existieren für das gemischtvalente Dimer zwei Konfigurationen, in denen sich das Elektron auf der einen Seite (Fe_A(II)-Fe_B(III)) oder auf der anderen Seite (Fe_A(III)-Fe_B(II)) des Dimers befindet. In einem symmetrischen Dimer sind diese beiden Zustände entartet und gleichermaßen populiert. In einem asymmetrischen Dimer ist diese Entartung aufgehoben,

Mößbauer-Spektroskopie von Ferrocen-Verbindungen

und eine dieser Konfigurationen wird bevorzugt. Damit befindet sich bei tiefen Temperaturen (links in Abbildung 2-25) im thermischen Mittel ein Großteil der Ferrocen-Dimere im stabileren Zustand, also beispielsweise $\text{Fe}_A(\text{II})\text{-Fe}_B(\text{III})$ und nur ein kleinerer Teil (z.B. 10 %) im weniger stabilen Zustand $\text{Fe}_A(\text{III})\text{-Fe}_B(\text{II})$. Bei schneller Relaxation (bezüglich der Mößbauer-Zeitskala) erhält man dann je ein Spektrum für jede der bei asymmetrischer Umgebung unterschiedlichen Kristallpositionen A und B. In diesem Falle also ein Spektrum, das für eine Fe_A -Position zu 90 % die Informationen, also die Quadrupolaufspaltung und die Isomerieverschiebung eines $\text{Fe}(\text{II})$, und zu 10 % die eines $\text{Fe}(\text{III})$ enthält. Für die Fe_B -Position erhält man komplementär ein Spektrum mit 10 % $\text{Fe}(\text{III})$ - und 90 % $\text{Fe}(\text{II})$ -Anteil.

Wird das System erwärmt und der Zustand $\text{Fe}(\text{II})_B\text{-Fe}(\text{III})_A$ zunehmend populiert, so erhält man als gemittelttes Spektrum eines, das die Besetzung beider Zustände widerspiegelt. Ab einer bestimmten Temperatur, die von den Eigenschaften des Systems abhängt, erhält man ein Spektrum mit einer 1:1 Besetzung der beiden Zustände. Das System ist nun vollständig delokalisiert, und bei schneller Relaxation resultiert der Mittelwert der bei tiefen Temperaturen gezeigten Signale als Spektrum.

Durch die Mischkristallbildung wird der Übergang, der auf elastischen Wechselwirkungen beruht, gestört. Wie Abbildung 2-26 zeigt, sind die Biferrocen-Einheiten im Kristall²⁴ in Zickzack-Ketten in Stapeln angeordnet. Aufgrund der unterschiedlichen Größen der Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Untereinheiten kommt es weiterhin dazu, daß insbesondere bei tiefen Temperaturen, sich abwechselnd immer ein Fe^{2+} und ein Fe^{3+} bevorzugt gegenüberstehen. Eine entgegengesetzte Konfiguration, bei der sich zwei Untereinheiten gleicher Ladung gegenüberstehen, ist energetisch ungünstig. Weitreichende intramolekulare Wechselwirkungen führen so kooperativ zu einer Vorzugsausrichtung, zumindest in Domänen des Kristalls.

Durch die Einführung des Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodids, das einem thermisch vermittelten Ladungsaustausch nicht zugänglich ist, werden diese weitreichenden Wechselwirkungen unterbrochen, und der Ladungs-Delokalisationsübergang bleibt zumindest im Falle des Biferrocenium-Triiodids aus. Die Übergangstemperatur der Reinverbindung liegt deutlich oberhalb 300 K. Entsprechend erfolgte die Synthese der Mischkristalle bei einer Temperatur, die unterhalb dieses Übergangs liegt. Diese Tatsache hat möglicherweise auch einen Effekt auf die Ausrichtung der Ferrocenyl-Cobaltocenium-Kationen während der Kristallisation in der Weise, daß sich auch die Fremdspezies der Vorzugsrichtung der

Biferrocenium-Kationen anpaßt. Ob dies tatsächlich der Fall ist und inwieweit auch andere strukturelle Änderungen dabei eventuell eine Rolle spielen, konnte leider nicht geklärt werden.

Der Ladungs-Lokalisations-Delokalisationsübergang im Biferrocenium-Triiodid beginnt bei etwa 335 K mit einem sehr scharfen Sprung in der Temperaturabhängigkeit der Mößbauer-Spektren. Dieser Sprung ist in der Differenzthermoanalyse⁵⁹ mit einem endothermen Peak verbunden, die Temperaturabhängigkeit der Pulverdiffraktogramme zeigt in diesem Bereich jedoch keine merkliche Änderung (siehe Abschnitt 9.2).

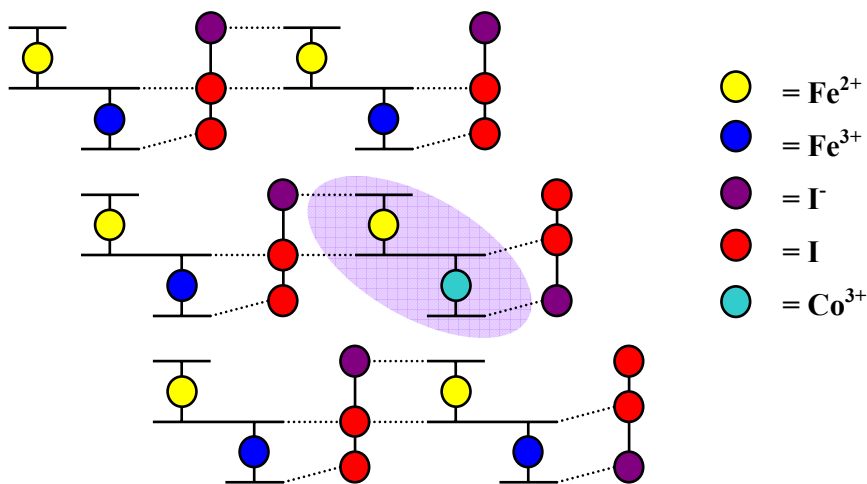


Abbildung 2-26: Schematische Darstellung der Mischkristallbildung im Biferrocenium-Triiodid.

Die Kristallstruktur des 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodids unterscheidet sich von derjenigen der unsubstituierten Verbindung in der Form, daß sich zwischen den Bimetalloccen Einheiten die Triiodid-Gegenionen befinden, eine elastische Wechselwirkung hier also über das Gegenion erfolgen muß.

Die Ergebnisse der Mischkristallbildung sind in diesem Fall leider schwer interpretierbar, da sich die Probenpräparation nicht immer reproduzieren läßt und die Spektren insbesondere von der Vorgeschichte der Probe abhängen. Bei geringen Beimischungen ist im Falle des 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodids keine signifikante Auswirkung auf den Ladungs-Delokalisationsübergang zu erkennen, bei höheren Konzentrationen zeigt hingegen die Mischverbindung keine reproduzierbaren Spektren mehr. So zeigt beispielsweise eine Probe

Mößbauer-Spektroskopie von Ferrocen-Verbindungen

mit 20% Beimischung der inaktiven Spezies direkt nach der Synthese bei 300 K ein Spektrum mit einem signifikanten Anteil an lokalisierter Spezies (66%), während sie nach zwischenzeitlicher Erwärmung in einer späteren Messung bei derselben Temperatur nur noch einen Anteil von etwa 28% an lokalisierter Spezies zeigt. Hierbei ist anzumerken, daß die Übergangstemperatur vom lokalisierten zum delokalisierten System bei dieser Verbindung bei etwa 285 K, also unterhalb der Synthesetemperatur liegt.

Insgesamt läßt sich durch die Mischkristallbildung der Lokalisations-Delokalisationsübergang der gemischtvalenten Biferrocen-Verbindungen zwar beeinflussen, teilweise sogar vollständig unterdrücken, die Ergebnisse sind jedoch einstweilen aufgrund ihrer Komplexizität schwer zu interpretieren und werden daher im Rahmen dieser Arbeit nur rein phänomenologisch beschrieben.

3 Elektronische und geometrische Struktur von Metallocen-Verbindungen

Die interessanten optischen und Mößbauer-spektroskopischen Eigenschaften der gemischtvalenten hetero- und homobimetallischen Bimetallocen-Verbindungen basieren unter anderem auf intramolekularen elektronischen Wechselwirkungen der Metallzentren über die Liganden sowie die verknüpfende Brücke. Dichtefunktionaltheoretische Rechnungen können helfen, Informationen hinsichtlich der an diesen Wechselwirkungen beteiligten Molekülorbitale zu erhalten. Xu *et al.* haben mit Hilfe dichtefunktionaltheoretischer Rechnungen die geometrische und elektronische Struktur verschiedener Metallocene der ersten Übergangsmetallreihe untersucht und sind zu guten Übereinstimmungen mit experimentellen Daten gekommen.⁶⁰ Neuere Arbeiten bezüglich der Gleichgewichtsstruktur von Ferrocen stammen von Coriani *et al.*⁶¹ Biferrocen-Systeme wurden von Rabah *et al.* auf Basis von SCC- $X\alpha$ -Berechnungen untersucht.⁶²

Weiterhin können auf Basis der optimierten Strukturen Analysen der Schwingungsspektroskopischen Eigenschaften unternommen werden, wie in Abschnitt 7 dargelegt wird.

3.1 Historisches zu Metallocen-Verbindungen

Nach der eher zufälligen Entdeckung des Ferrocens im Jahre 1951, nahezu zeitgleich durch zwei unterschiedliche Gruppen,^{63,64} ist die Sandwich-Struktur bereits kurze Zeit danach durch Geoffrey Wilkinson⁶⁵ und Ernst O. Fischer⁶⁶ parallel richtig erkannt und beschrieben worden. Wilkinson nutzte hierbei chemische, physikalische und spektroskopische Methoden, während Fischer die Einkristallstrukturanalyse zu Hilfe nahm. Beide hatten erkannt, daß die ungewöhnlichen thermischen und chemischen Eigenschaften, die von den Entdeckern berichtet wurden, nicht mit einer σ -gebundenen Struktur, die diese postuliert hatten, erreicht werden konnten. Eine solche Struktur hätte nicht diese Stabilität gezeigt und die beobachtete Flüchtigkeit wäre durch eine ionische Bindung ebenfalls nicht zu erklären gewesen.

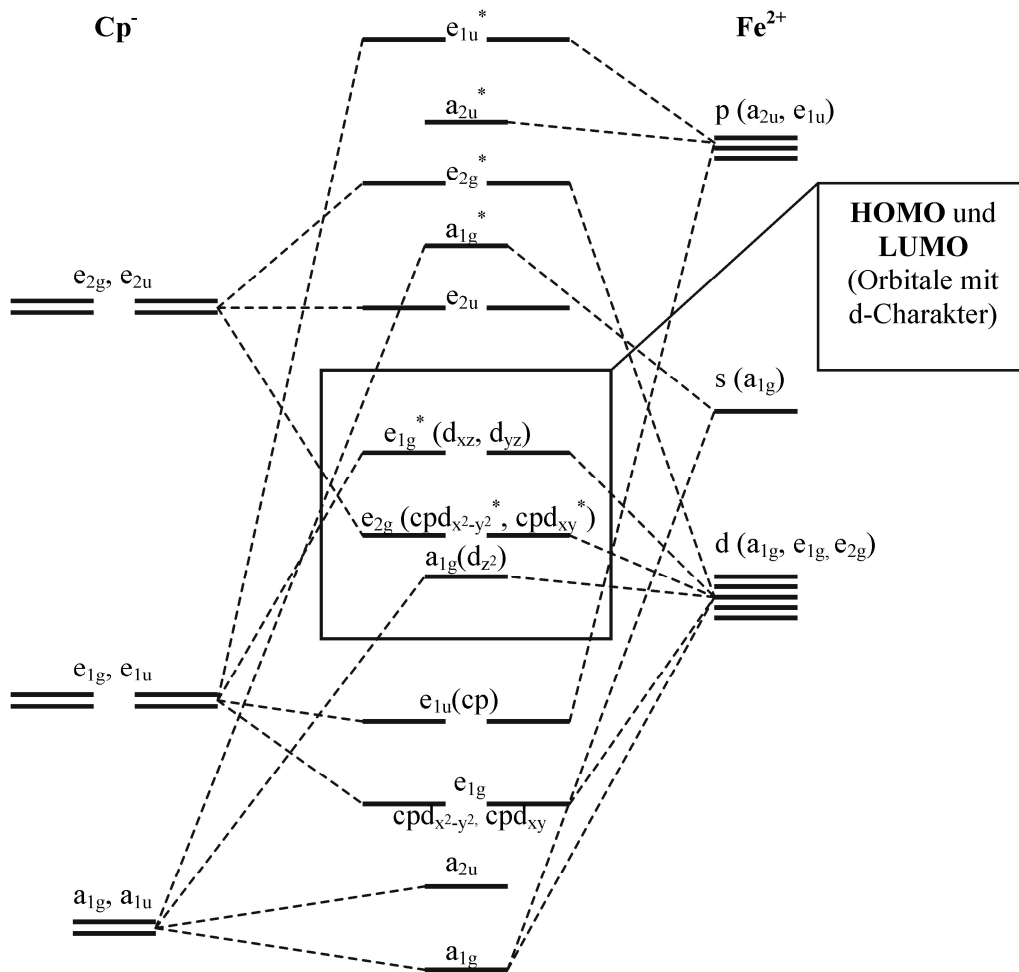
Elektronische Struktur von Metallocen-Verbindungen

Wilkinson erkannte bei seinen Untersuchungen, daß alle fünf Kohlenstoffatome des Cyclopentadienyl-Ringes elektronisch äquivalent sind und daher alle in gleicher Weise zur Bindung zum Eisen beitragen müssen. Er schlug also eine Struktur vor, in der das Eisenatom zwischen zwei Cyclopentadienyl-Liganden plaziert ist. Dies erlaubt eine gute Überlappung der π -Elektronen der Liganden mit den Metall-d-Orbitalen. Untermuert wurde dieser Strukturvorschlag weiterhin durch magnetische Messungen, die den Diamagnetismus der Verbindung zeigten, sowie Infrarot-Spektroskopie, die nur eine C-H-Valenzschwingung lieferte.

Die Einkristallstrukturanalyse von Fischer lieferte dann den eindeutigen Beweis der Sandwich-Struktur, wobei angenommen wurde, daß die Verbindung im Festkörper in der gestaffelten Konformation als pentagonales Antiprisma vorliegt. Später stellte sich heraus, daß diese gestaffelte Konformation durch Fehlordnung vorgetäuscht wird, und die Struktur tatsächlich um 9° von der ekliptischen Konformation abweicht.

3.2 Konstruktion von Molekül-Orbital-Diagrammen für Metallocen-Verbindungen

Zunächst werden die fünf p-Orbitale der Liganden betrachtet, aus denen sich fünf Molekül-Orbitale konstruieren lassen, von denen eine Kombination (a_1) stark bindend ist. Weiterhin erhält man zwei entartete schwach bindende (e_1) und zwei antibindende (e_2) Kombinationen. In einer Metallocen-Verbindung werden zwei dieser Cyclopentadienyl-Liganden paarweise als antisymmetrische beziehungsweise symmetrische Kombination zusammengeführt. Auf diese Weise erhält man für die gestaffelte Konformation mit D_{5d} -Symmetrie drei verschiedene Kombinationen von p-Orbitalen: ein tief-liegendes, besetztes Paar mit a_{1g} - und a_{2u} -Symmetrie, ein besetztes Paar mit e_{1g} - und e_{1u} -Symmetrie sowie ein nicht besetztes Paar antibindender Orbitale mit e_{2g} - und e_{2u} -Symmetrie bei höherer Energie.


 Schema 3-1: Qualitatives MO-Schema von Ferrocen (Punktgruppe D_{5d}).

Nun kann das Molekül-Orbital-Schema von Ferrocen durch Kombination dieser Liganden-Molekülorbitale mit passenden Metall-Atomorbitalen gleicher Symmetrie konstruiert werden. Für das Metallatom sind die in Betracht zu ziehenden Metallorbitale die fünf 3d-Orbitale, das 4s- sowie die drei 4p-Orbitale. In D_{5d} -Symmetrie transformieren diese Orbitale wie folgt: a_{1g} (4s, $3d_{z^2}$), e_{1g} ($3d_{xz}$, $3d_{yz}$), e_{2g} ($3d_{xy}$, $3d_{x^2-y^2}$), a_{2u} ($4p_z$) sowie e_{1u} ($4p_x$, $4p_y$) und bilden so mit entsprechend symmetrieäquivalenten Ligandenorbitalen Linearkombinationen wie Schema 3-1 zeigt.⁶⁷ Der daraus resultierende Closed-Shell-Grundzustand $^1A_{1g}$ ist mit dem diamagnetischen Verhalten von Ferrocen kompatibel. Diskutiert wird jedoch die Reihenfolge der höchsten besetzten Orbitale e_{2g} ($d_{x^2-y^2}$, d_{xy}) und a_{1g} (d_{z^2}). Mittels optischer Spektroskopie⁶⁸ wurde auf eine Abfolge $(e_{2g})^4 (a_{1g})^2$ geschlossen, die Metall-d-Orbitale liegen jedoch eng beieinander. Mittels Photoelektronenspektroskopie erhält man die Abfolge $(a_{1g})^2 (e_{2g})^4$.⁶⁹

Elektronische Struktur von Metallocen-Verbindungen

Neben der gestaffelten Konformation ist auch die ekliptische Anordnung der Cyclopentadienylringe zueinander möglich und beispielsweise im Ferrocen unterhalb 110 K und in einigen Ferrocenium-Salzen auch realisiert. Die daraus resultierende Punktgruppe ist D_{5h} . Die entsprechende Symmetrie und Nomenklatur der relevanten Molekülorbitale in D_{5d} und D_{5h} ist Tabelle 3-1 zu entnehmen.

Orbital	D_{5d}	D_{5h}
cpd_{xz}^* , cpd_{yz}^*	e_{1g}	e_1''
$d_{x^2-y^2}$, d_{xy}	e_{2g}	e_2'
d_{z^2}	a_{1g}	a_1'
cp	e_{1u}	e_1'
cpd_{xz} , cpd_{yz}	e_{1g}	e_1''

Tabelle 3-1: Symmetrie der relevanten Molekülorbitale im Ferrocen in den Punktgruppen D_{5d} und D_{5h} .

3.3 Molekülorbitalberechnungen von Ferrocen und Cobaltocenium-Ion (d^6 -Closed-Shell-Konfigurationen)

Theoretische Berechnungen an Cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen wurden aufgrund der interessanten Bindungsverhältnisse bereits früh mit Hilfe semiempirischer Methoden unternommen.^{70,71} Die technische Entwicklung ermöglichte schließlich die Verwendung von ab-initio-Methoden. Eine der aktuellsten Arbeiten auf diesem Gebiet ist die von Xu und Schäfer, in der die Metallocen-Verbindungen der ersten Übergangsmetallreihe unter Verwendung unterschiedlicher dichtefunktionaltheoretischer Methoden untersucht werden.⁶⁰ Die besten Ergebnisse für das Ferrocen werden unter Verwendung des B3LYP-Funktional mit einem double- ξ -plus-polarization Basissatz erhalten, der dann auch für die weiteren Verbindungen der ersten Übergangsmetallreihe verwendet wird. Bei diesen Untersuchungen wurde für die geometrische Struktur die D_{5h} Konfiguration als das globale Minimum ermittelt; die Energiedifferenz zwischen der D_{5d} und der D_{5h} Konformation wird (B3LYP/DZP) mit $\Delta E = 0.75$ kcal/mol bestimmt.

Experimentell wird für Ferrocen in kristalliner Phase eine leicht verdrehte Konformation mit der Punktgruppe D_5 ermittelt. In der Gasphase jedoch beobachtet man mit Hilfe von Elektronenbeugungsaufnahmen an Ferrocendampf^{72,73} die ekliptische Konformation mit der Punktgruppe D_{5h} . Hierbei wird für die Rotationsbarriere ein Wert von $\Delta E = 0.9 \pm 0.3$ kcal/mol

erhalten.⁷² Mit dieser Kenntnis wurden die Optimierungen ohne Vorgabe einer speziellen Punktgruppe der Moleküle durchgeführt, so daß die resultierenden optimierten Strukturen eben diese ekliptische Konformation aufweisen (siehe Abbildung 3-1). Tabelle 3-2 zeigt die experimentellen strukturellen Daten neben denen der, mit dem B3LYP- und dem BP86-Funktional erhaltenen, optimierten Strukturen. Beide Funktionale liefern zusammen mit dem LANL2DZ-Basissatz strukturelle Parameter in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die Ergebnisse zur elektronischen Struktur unterscheiden sich jedoch teilweise von den experimentellen Daten, wie im Folgenden gezeigt wird.

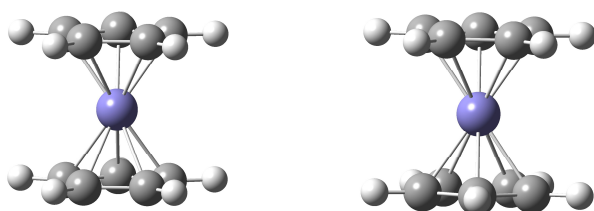


Abbildung 3-1: Optimierte Strukturen von Ferrocen ohne Vorgabe einer Symmetrie F_c (links) und in der gestaffelten Konformation (D_{5d} ; rechts).

Ferrocen			
	B3LYP	BP86	exp ^{72,74,75}
Fe-cp	1.73 Å	1.68 Å	1.660 Å
Fe-C	2.12 Å	2.09 Å	2.064 ± 0.003 Å
C-C	1.44 Å	1.45 Å	1.440 ± 0.002 Å
C-H	1.08 Å	1.09 Å	1.104 ± 0.006 Å
< cp,H	0.02°	0.07°	3.7 ± 0.9°

Tabelle 3-2: Ausgewählte berechnete und experimentelle strukturelle Daten (Elektronenbeugung in der Gasphase) für Ferrocen und F_c .

Abbildung 3-2 zeigt das aufgrund der optimierten Struktur erhaltene Molekülorbital-Schema der relevanten Grenzorbitale von Ferrocen unter Verwendung des B3LYP-Funktional. Die höchsten besetzten Orbitale sind das $d_{x^2-y^2}$ - sowie das d_{xy} -Orbital, welche bei gleicher Energie liegen. Etwas tiefer liegt das d_{z^2} -Orbital, gefolgt von den beiden entarteten cpe_1' -Liganden-Orbitalen. Die niedrigsten hier betrachteten Orbitale werden von dem entarteten Satz der bindenden Metall-Ligand-Kombinationen cpd_{xz} und cpd_{yz} gebildet. Die ebenfalls entarteten antibindenden Kombinationen hierzu, cpd_{xy}^* und cpd_{yz}^* , bilden das LUMO sowie das LUMO+1.

Elektronische Struktur von Metallocen-Verbindungen

Es sind damit gemäß einer d^6 -Closed-Shell-Konfiguration das d_{z^2} sowie die entarteten $d_{x^2-y^2}$ - und d_{xy} -Metall-d-Orbitale besetzt, während die höherliegenden antibindenden Metall-Ligand-Kombinationen cpd_{xz} und cpd_{yz} , die hauptsächlich Metallcharakter besitzen, unbesetzt sind.

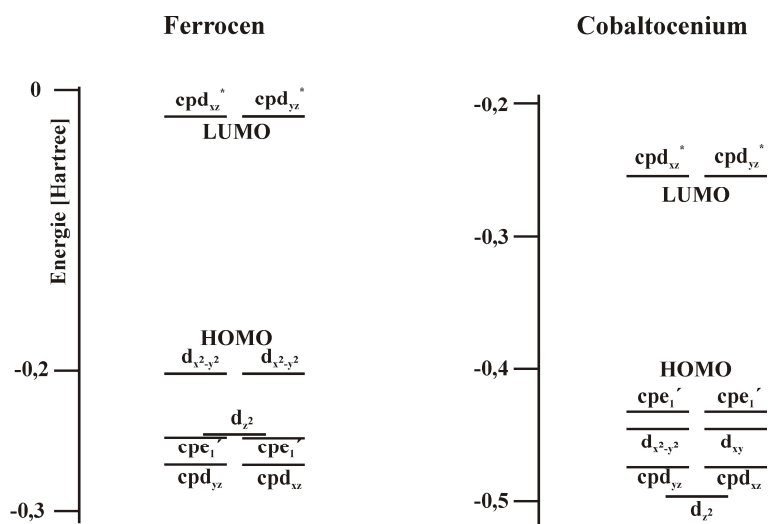


Abbildung 3-2: MO-Schemata (B3LYP/LANL2DZ) von Ferrocen und Cobaltocenium-Ion.

Für Salze des Cobaltocenium-Kation wurden sowohl die gestaffelte als auch die ekliptische Konformation mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse⁷⁶ gefunden, wie es auch für das Ferrocenium-Kation zutrifft. Abbildung 3-3 zeigt die optimierte Struktur des Cobaltocenium-Ions ohne die Vorgabe einer speziellen Punktgruppe für die Optimierung. Wie auch schon im Falle des Ferrocens resultiert für eine solche Optimierung die ekliptische Konformation der Ringe.

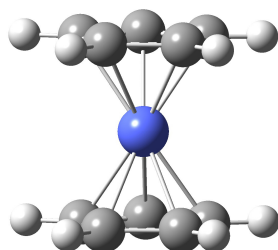


Abbildung 3-3: Optimierte Struktur (BP86, LANL2DZ) des Cobaltocenium-Kations.

Für das Cobaltocenium-Ion ist die Orbitalabfolge unter Verwendung des B3LYP-Funktional (siehe Abbildung 3-2) gegenüber der des isoelektronischen Ferrocens leicht verändert. Die höchsten besetzten Orbitale werden nunmehr durch den entarteten Satz von cpe_1' -Ligandenorbitalen (<42> und <43>) gebildet. Hierauf folgen dann die Orbitale mit Metall-d-Charakter, $d_{x^2-y^2}$ und d_{xy} (<40> und <41>). Das HOMO-5 und HOMO-6 werden durch den entarteten Satz der bindenden cpd_{xz} - und cpd_{yz} -Metall-Ligand Kombinationen (<38> und <39>) gebildet, welche hauptsächlich Ligandencharakter besitzen. Erst jetzt folgt das d_{z^2} -Orbital (<37>), das bei niedrigster Energie liegt. Das LUMO und LUMO+1 bilden wiederum die entarteten cpd_{xz}^* - und cpd_{yz}^* -Metall-Ligand antibindenden Kombinationen, die vornehmlich Metallcharakter besitzen. Auch diese Orbitalabfolge entspricht mit ihren drei voll besetzten Metall-d-Orbitalen einer d^6 -Closed-Shell-Konfiguration, jedoch sind alle Orbitale zu niedriger Energie verschoben, wobei der Shift um so ausgeprägter ist, je höher der Metallcharakter der Orbitale ist. Dadurch ist das HOMO nun nicht mehr ein Orbital mit Metallcharakter.

Im Ferrocen liegt der berechnete HOMO-LUMO-Abstand bei etwa 22000 cm^{-1} . Der entsprechende optische HOMO-LUMO-Übergang wäre ein Übergang aus dem entarteten Satz der $d_{x^2-y^2}$ - und d_{xy} -Orbitale in den ebenfalls entarteten Satz der antibindenden Metall-Ligand cpd_{xz}^* - und cpd_{yz}^* -Kombinationen, also ein Ligandenfeld-Übergang, und ist im Spektrum auch in diesem Bereich zu finden. Für das Cobaltocenium-Ion jedoch entspricht die HOMO-LUMO Anregung einem Charge-Transfer Übergang von den Ligandenorbitalen cpe_1' in den antibindenden cpd_{xz}^* - cpd_{yz}^* -Satz. Dies würde bedeuten, daß im optischen Spektrum von Ferrocen ein Ligandenfeld-Übergang der niederenergetischste wäre, für das Cobaltocenium-Salz jedoch ein Charge-Transfer-Übergang. Die optischen Spektren dieser Verbindungen zeigen jedoch beide bei niedrigster Energie Übergänge (siehe hierzu auch Abschnitt 4.1), die aufgrund ihrer Eigenschaften eindeutig Ligandenfeld-Übergängen zuzuordnen sind.⁶⁸ Die unter Verwendung des B3LYP-Funktional erhaltene energetische Abfolge der Orbitale kann also für das Cobaltocenium-Ion nicht richtig sein. Wohl ist es tendenziell korrekt, daß der intensive Charge-Transfer-Übergang im Cobaltocenium-Ion verglichen mit dem im Ferrocen bei niedriger Energie liegt (ca. 50000 cm^{-1} im Ferrocen und ca. 38000 cm^{-1} im Cobaltocenium-Hexafluorophosphat), die Metallorbitale also mit höherer Ladung stärker abgesenkt werden als die Ligandenorbitale, jedoch nicht so stark wie in der Rechnung vorausgesagt.

Cobaltocenium-Ion		
	B3LYP	exp ⁷⁶
Co-cp	1.70 Å	1.69 Å
Co-C	2.10 Å	2.03 Å
C-C	1.45 Å	1.41 Å

Tabelle 3-3: Ausgewählte berechnete und experimentelle strukturelle Daten des Cobaltocenium-Kations.

Xu et al.⁶⁰ haben gezeigt, daß neben dem B3LYP-Funktional auch das BP86-Funktional in der Lage ist, gute Ergebnisse für die geometrische Struktur von Ferrocen zu liefern. Die elektronische Struktur und damit die Abfolge der Orbitale unterscheidet sich jedoch für das Cobaltocenium-Ion in Abhängigkeit von dem in den DFT-Rechnungen verwendeten Funktional. Die optimierte Struktur hingegen weist nur geringe Differenzen auf (siehe auch Tabelle 3-3). Die unter Verwendung des BP86-Funktional erhaltenen elektronischen Struktur für Ferrocen entspricht in der Orbital-Abfolge und den energetischen Abständen den zuvor mit dem B3LYP-Funktional erhaltenen Ergebnissen.

Die BP86-Ergebnisse für das Cobaltocenium-Ion unterscheiden sich jedoch von den zuvor besprochenen B3LYP-Resultaten. So erhält man mit dem BP86-Funktional eine Orbitalabfolge, die der des Ferrocens entspricht (siehe Abbildung 3-4). HOMO und HOMO-1 werden durch den entarteten Satz von $d_{x^2-y^2}$ - und d_{xy} -Orbitalen gebildet, gefolgt vom d_{z^2} -Orbital. Bei etwas niedriger Energie folgen dann die Ligandenorbitale cpe_1' . Die bindenden Ligand-Metall-Kombinationen cpd_{xz} und cpd_{yz} liegen bei niedrigster Energie. Die entsprechenden antibindenden Kombinationen cpd_{xz}^* und cpd_{yz}^* , die einen größeren Metallanteil besitzen, bilden das LUMO und LUMO+1.

Unter Verwendung des BP86-Funktional ist der niederenergetischste zu erwartende Übergang für das Cobaltocenium-Ion daher ein Ligandenfeld-Übergang aus dem entarteten $d_{x^2-y^2}/d_{xy}$ -Satz in den ebenfalls entarteten cpd_{xz}^*/cpd_{yz}^* Satz. Der HOMO-LUMO-Abstand beträgt ca. 22000 cm^{-1} . Dies entspricht etwa der niederenergetischsten Bande im optischen Spektrum von Cobaltocenium-Hexafluorophosphat, die bei ca. 25000 cm^{-1} liegt. Der Abstand zwischen den cpe_1' -Ligandenorbitalen und dem cpd_{xz}^*/cpd_{yz}^* -LUMO beträgt etwa 28000 cm^{-1} .

Der Ligand-Metall Charge-Transfer-Übergang im optischen Spektrum des Cobaltocenium-Ions liegt bei ca. 38000 cm^{-1} ; der berechnete Orbitalabstand ist damit zwar auch unter Verwendung des BP86-Funktional geringer als der Übergang erwarten läßt, die Ergebnisse sind jedoch realistischer als mit dem B3LYP-Funktional berechnet.

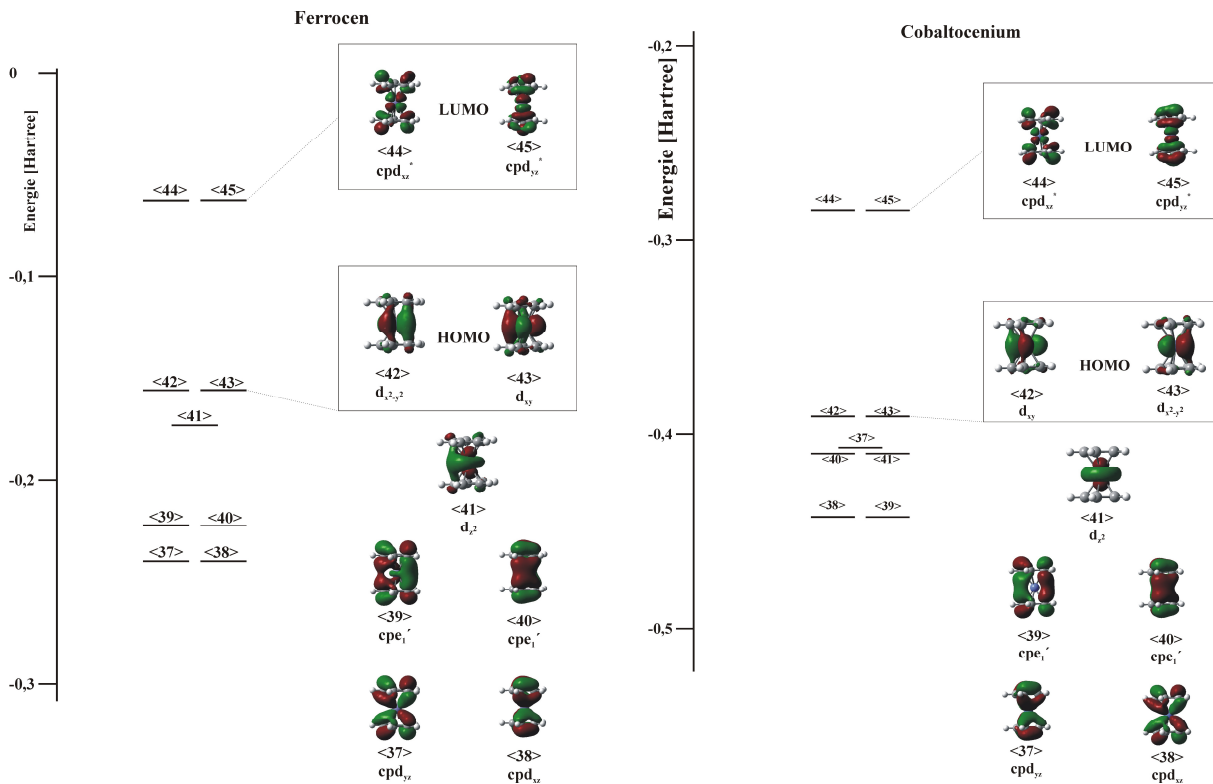


Abbildung 3-4: MO-Schemata (BP86/LANL2DZ) von Ferrocen (links) und Cobaltocenium-Ion (rechts).

Für das Ferrocen beträgt der HOMO-LUMO-Abstand unter Verwendung des B3LYP-Funktional ebenfalls etwa 22000 cm^{-1} , jedoch ist der Abstand zwischen den cpe_1' -Ligandenorbitalen und den niedrigsten unbesetzten Orbitalen im Vergleich zum Cobaltocenium-Ion mit etwa 35000 cm^{-1} etwas höher. Dieser Unterschied wird auch durch die Lage der Ligand-Metall Charge-Transfer-Bande im Ferrocen bei etwa 50000 cm^{-1} und im Cobaltocenium-Ion bei etwa 38000 cm^{-1} experimentell bestätigt.

Es zeigt sich also, daß sowohl die DFT-Rechnungen mit dem B3LYP- als auch mit dem BP86-Funktional in der Lage sind, die geometrische Struktur von Ferrocen und dem Cobaltocenium-Ion wiederzugeben, bei der elektronischen Struktur jedoch unterscheiden sich die Ergebnisse, wobei die mit dem BP86-Funktional erhaltenen beim Vergleich mit den experimentellen Befunden die deutlich besseren Ergebnisse liefern.

3.4 Die elektronische Struktur der heterometallischen Verbindungen FcCcPF_6 und BFFeCoPF_6

3.4.1 Die elektronische und geometrische Struktur von FcCcPF_6

Hilfe bei der Interpretation elektronischer Übergänge im optischen Spektrum der heterobimetallischen Verbindungen Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat liefert das auf der optimierten Struktur FcCc^+ basierende MO-Schema (siehe Abbildung 3-6). An dieser Stelle muß angemerkt werden, daß die Rechnungen der heterobimetallischen Verbindungen ausschließlich mit dem B3LYP-Funktional erfolgten, da erst später erkannt wurde, daß BP86 die elektronische Struktur besser wiedergibt.

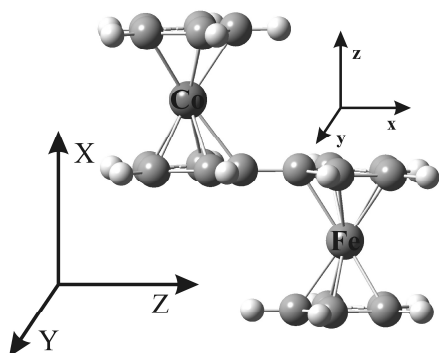


Abbildung 3-5: Optimierte Struktur FcCc^+ (B3LYP/LANL2DZ) mit Untereinheits- und molekularem Koordinatensystem.

Ferrocenyl-Cobaltocenium-Ion	
	B3LYP
Fe-cp	1.71 Å
Co-cp	1.72 Å
Fe-C	2.12 Å
Co-C	2.12 Å
C-C (cp)	1.44 Å
C-C (cp-cp)	1.44 Å
Fe-Co	5.28 Å

Tabelle 3-4: Ausgewählte berechnete strukturelle Daten von FcCc^+ .

Abbildung 3-6 zeigt die Molekülorbitale der optimierten Struktur FcCc^+ , die in dieser Betrachtung von Bedeutung sind. Das Koordinatensystem ist so orientiert, daß die x-Achse

entlang der zentralen C-C-Bindung des Fulvalenid-Liganden verläuft und die z-Achse rechtwinklig zu dieser Fläche verläuft (siehe Abbildung 3-5).

Die nahezu entarteten Orbitale $d_{x^2-y^2}$ und d_{xy} (<84> und <85>) mit vorwiegend Eisen-Metallcharakter bilden das HOMO und HOMO-1. Hierauf folgt ein Satz von Ligandenorbitalen cpe_1' sowie das Eisen d_{z^2} -Orbital. Die niedrigsten auf der Eisen-Seite betrachteten Orbitale sind die Metall-Ligand antibindenden Kombinationen cpd_{xz} (<80>) und cpd_{yz} (<79>).

Unterhalb dieser Orbitale, die alle auf der Ferrocen-Untereinheit lokalisiert sind, liegen die Cobaltocenium-zentrierten Orbitale. Auf dieser Seite ist das höchste besetzte Orbital eines der cpe_1' -Ligandenorbitale. Bei etwas niedrigerer Energie liegen die nahezu entarteten Co- $d_{x^2-y^2}$ - und d_{xy} -Orbitale. Komplettiert durch ein weiteres Orbital vom cpe_1' -Typ unterscheiden sich diese vier Orbitale energetisch nur wenig. Der ebenfalls nahezu entartete Satz der cpd_{xz} - und cpd_{yz} -Metall-Ligand bindenden Kombinationen sowie das Co- d_{z^2} -Orbital bilden die niedrigsten betrachteten besetzten Orbitale. Die Abfolge der auf der Ferrocen-Seite des $FcCc^+$ besetzten Molekülorbitale ist also verglichen mit den Ergebnissen für das monomere Ferrocen leicht verändert. So liegt das d_{z^2} -Orbital unterhalb der Ligandenfunktionen cpe_1' , was wohl auf die Beimischung von Cobaltocenium-Anteilen zurückzuführen ist, wodurch die effektive Kernladung erhöht wird.

Das niedrigste unbesetzte Molekülorbital bildet die Metall-Ligand antibindende Kombination cpd_{xz}^* (<86>) dicht gefolgt vom LUMO+1, dem $cpdyz^*$ -Orbital (<87>). Beide Orbitale sind im Wesentlichen auf der Cobaltocenium-Untereinheit lokalisiert. Auf der Ferrocen-Seite bilden die analogen Kombinationen das LUMO+2 und LUMO+3 (<88> und <89>).

Insgesamt kann das Molekülorbital-Schema des Ferrocenyl-Cobaltocenium-Dimers als eine Zusammensetzung der Molekülorbitale von Ferrocen und Cobaltocenium-Ion betrachtet werden, wobei die auf der Cobaltocenium-Seite lokalisierten besetzten und unbesetzten Orbitale aufgrund der höheren effektiven Kernladung zu niedriger Energie verschoben sind. Hierbei ist die Absenkung um so größer, je ausgeprägter der Metallcharakter der Orbitale ist. In abgeschwächter Weise ist dies auch auf der Ferrocen-Seite zu beobachten. Die Energien dieser Orbitale sind relativ zu den Ergebnissen des monomeren Ferrocens zu etwas niedrigeren Werten verschoben.

Elektronische Struktur von Metallocen-Verbindungen

Entsprechend einer d^6-d^6 -Low-Spin-Konfiguration sind auf beiden Untereinheiten drei Metall-d-Orbitale besetzt (d_{z^2} , d_{xy} sowie $d_{x^2-y^2}$) und zwei (d_{xz} und d_{yz}) unbesetzt. Dieses Ergebnis stimmt mit den experimentellen Ergebnissen dieser Fe(II)-Co(III)-Verbindung in jeder Hinsicht überein.

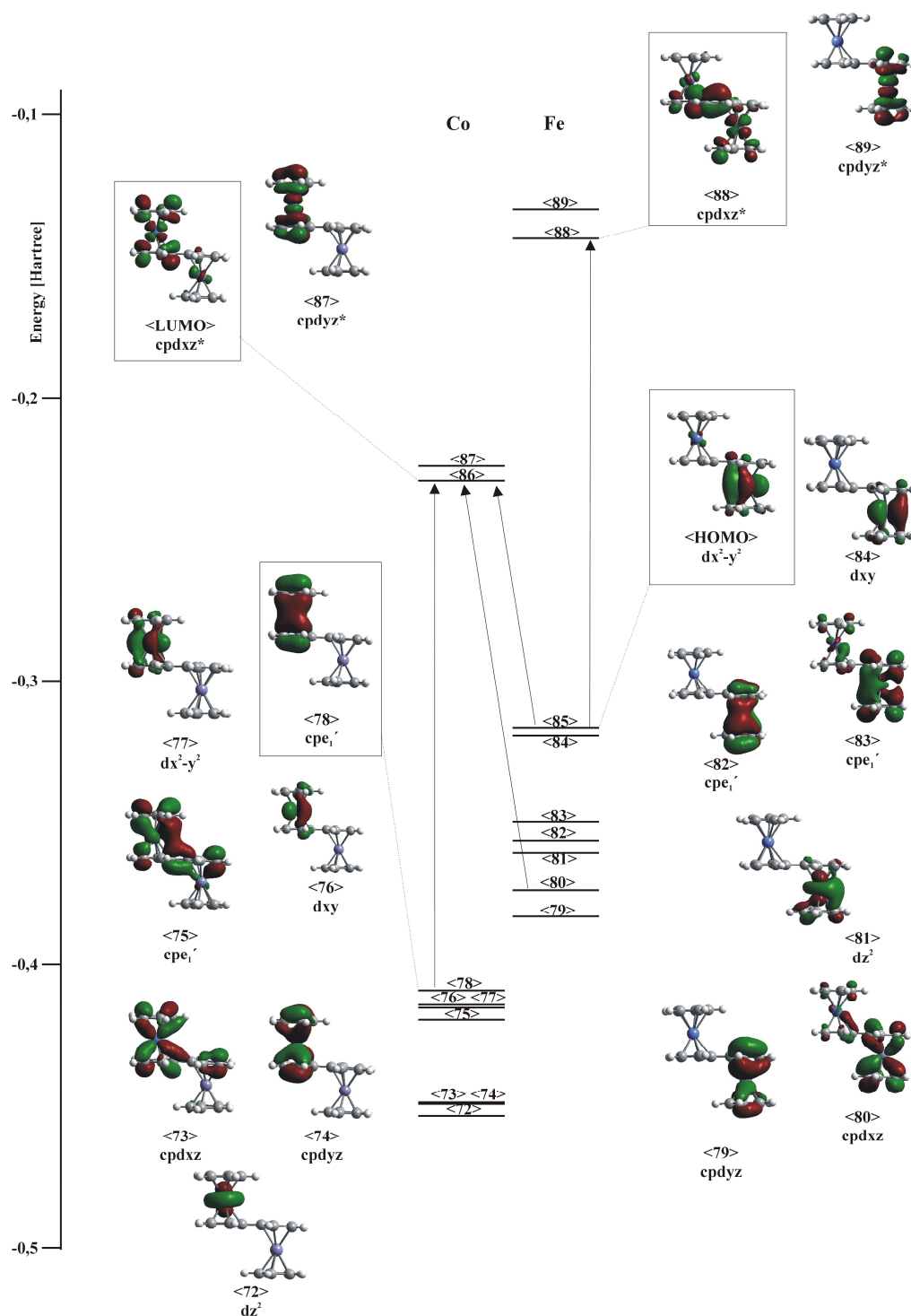


Abbildung 3-6: MO-Schema des Ferrocenyl-Cobaltocenium-Ions basierend auf der optimierten Struktur FcC^+ (B3LYP/LANL2DZ).

3.4.2 Die elektronische und geometrische Struktur von BFFeCoPF_6

Das Molekülorbital-Schema vom Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat basierend auf der optimierten Struktur BFFeCo^+ zeigt, daß das Hinzufügen einer weiteren Bindung auf das Gesamtbild der Orbitalabfolge im Dimer der gekoppelten Ferrocen- und Cobaltocenium-Untereinheiten nur geringen Einfluß hat. Die Orientierung der x-, y- und z-Achsen ist analog zu der im FeC^+ . Zur weiteren Referenzierung wird ein molekulares Achsensystem eingeführt, wobei die X-Achse in Fulvalenid-Fulvalenid Richtung zeigt und die Z-Achse in Metall-Metall Richtung (Abbildung 3-7).

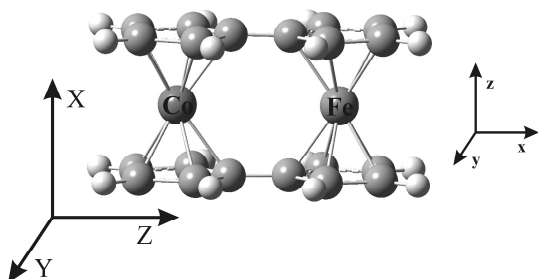


Abbildung 3-7: Optimierte Struktur BFFeCo^+ (B3LYP/LANL2DZ) mit Untereinheits- und molekularem Koordinatensystem.

Ferrocenylen-Cobaltocenium-Ion		
	B3LYP	exp.
Fe-cp	1.73 Å	1.71 Å
Co-cp	1.72 Å	1.70 Å
Fe-C	2.11 Å	2.04 Å
Co-C	2.10 Å	2.03 Å
C-C (cp)	1.44 Å	1.45 Å
C-C (cp-cp)	1.46 Å	1.45 Å
Fe-Co	3.96 Å	3.88 Å

Tabelle 3-5: Ausgewählte strukturelle Daten von Ferrocenylen-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat und BFFeCo^+ .

Das HOMO und HOMO-1 bilden wieder die Eisen-zentrierten Orbitale $d_{x^2-y^2}$ ($<84>$) und d_{xy} ($<83>$), welche nahezu entartet sind. Bei niedrigerer Energie sind die Ferrocen cpe_1' -Orbitale (HOMO-2 und HOMO-3), gefolgt von dem d_{z^2} -Orbital, zu finden. Die Metall-Ligand bindenden Kombinationen cpd_{xz} und cpd_{yz} bilden -nahezu entartet- das HOMO-5 und HOMO-6. Unterhalb von diesen, vornehmlich Ferrocen-Charakter besitzenden, Orbitalen

Elektronische Struktur von Metallocen-Verbindungen

folgen die Cobaltocenium-Orbitale deren Sequenz sich leicht unterscheidet. So sind die Co-d-Orbitale zu niedrigeren Energien verschoben, so daß auf dieser Seite ein Orbital vom cpe_1' -Typ bei höchster Energie liegt. Erst darauf folgen die $d_{x^2-y^2}$ - und d_{xy} -Funktionen. Weiterhin liegt das d_{z^2} -Orbital unter dem Paar der Metall-Ligand bindenden Kombinationen cpd_{xz} und cpd_{yz} .

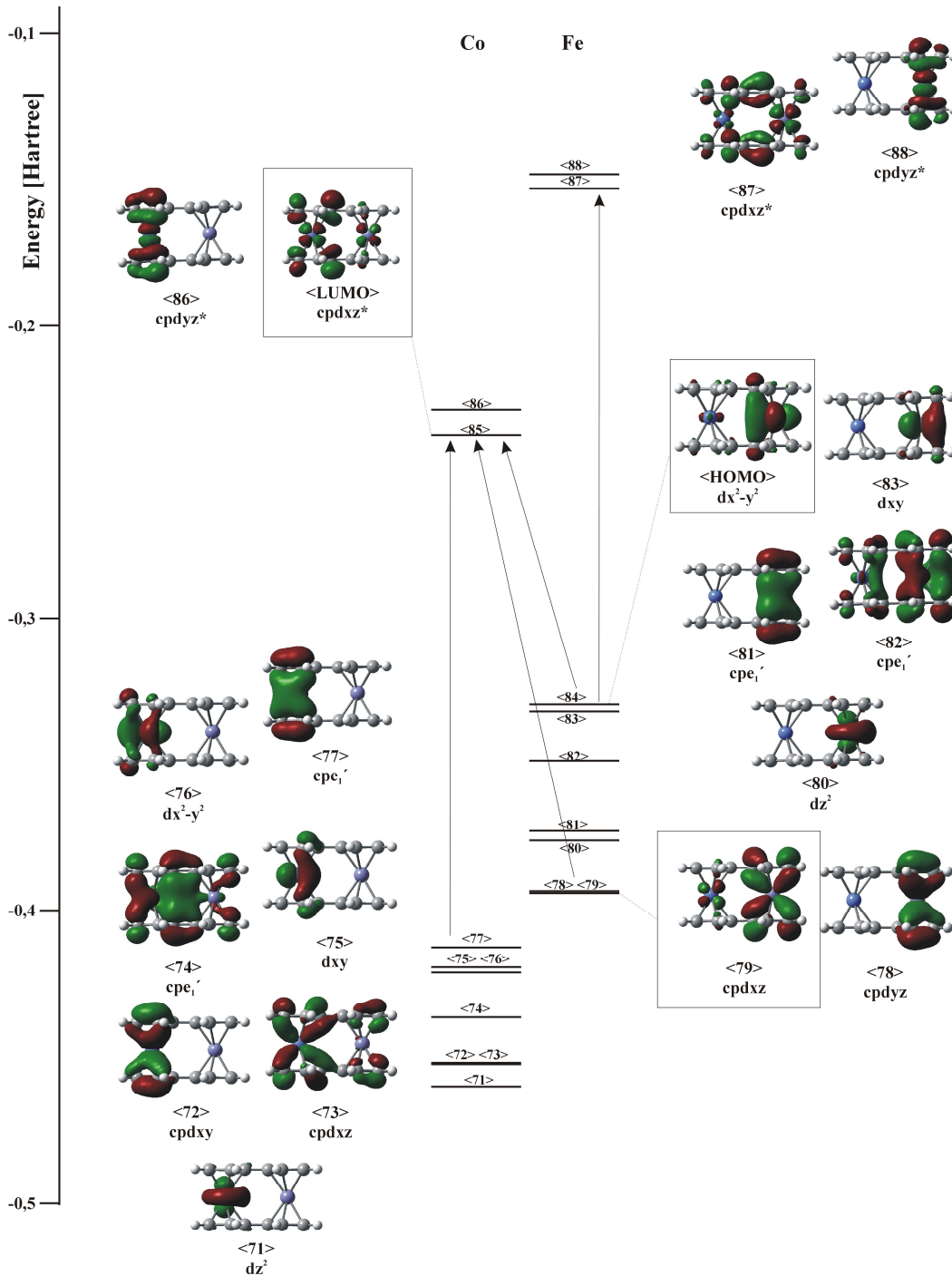


Abbildung 3-8: MO-Schema von $BFFeCo^+$ (B3LYP/LANL2DZ).

Das LUMO und LUMO+1 bilden die Metall-Ligand antibindenden Kombinationen cpd_{xz}^* und cpd_{yz}^* . Wie die bindenden Pendanten sind auch diese nahezu entartet, was ebenfalls auf das, auf der Ferrocen-Seite lokalisierte cpd_{xz}^* - und cpd_{yz}^* -Paar zutrifft.

Zusammengefaßt sind also drei Metall-Orbitale (d_{z^2} , d_{xy} und $d_{x^2-y^2}$) auf der Ferrocen- sowie der Cobaltocenium-Untereinheit besetzt. Die d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale wechselwirken mit den Ligandenorbitalen und bilden so einen Satz besetzter Orbitale (cpd_{xz} und cpd_{yz}), die hauptsächlich Ligandencharakter besitzen sowie einen weiteren, unbesetzten Satz mit Metallcharakter (cpd_{xz}^* , cpd_{yz}^*). Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat kann daher in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten als Fe(II)-Co(III)- d^6 - d^6 -Low-Spin-Verbindung beschrieben werden.

3.5 Die elektronische und geometrische Struktur der neutralen dimeren Verbindungen Biferrocen und Biferrocenylen

Im vorangegangenen Abschnitt wurden die elektronischen Strukturen der heterobimetallischen Verbindungen FcCePF_6 und BFFeCoPF_6 besprochen, deren Molekülorbital-Schemata sich im Prinzip aus denen der entsprechenden Untereinheiten zusammensetzen lassen. Werden zwei identische Untereinheiten miteinander über eine (Fc_2) oder zwei Brücken (BFFe_2) gekoppelt, so sind die Orbitale auf den Untereinheiten zunächst entartet, werden jedoch durch Wechselwirkungen im Dimer teilweise aufspalten.

3.5.1 Die geometrische und elektronische Struktur von Biferrocen

In kristalliner Phase stehen die beiden Ferrocen-Einheiten im Biferrocen *trans* zueinander, wobei die Cyclopentadienyl-Ringe der Untereinheiten mit einem Winkel von etwa 17° annähernd mittig zwischen gestaffelter und ekliptischer Konformation zueinander stehen.⁷⁷ In der geometrieoptimierten Struktur Fc_2 erhält man, wie schon für reines Ferrocen, die ekliptische Konformation der Cyclopentadienyl-Ringe.

Elektronische Struktur von Metallocen-Verbindungen

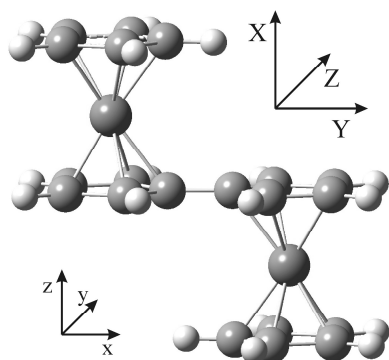


Abbildung 3-9: Optimierte Struktur Fc_2 (BP86/LANL2DZ) von Biferrocen mit Untereinheits- und molekularem Koordinatensystem.

Biferrocen			
	B3LYP	BP86	exp⁷⁷
Fe-cp	1.72 Å	1.68 Å	1.66 Å
Fe-C	2.12 Å	2.09 Å	2.04 Å
C-C (cp)	1.44 Å	1.45 Å	1.40 Å
C-C (cp-cp)	1.46 Å	1.46 Å	1.48 Å
Fe-Fe	5.27 Å	5.23 Å	5.14 Å

Tabelle 3-6: Ausgewählte berechnete und experimentelle geometrische Daten von Biferrocen und Fc_2 .

Abbildung 3-10 zeigt das MO-Schema von Biferrocen. Wie zu erwarten spalten die Ferrocen-Orbitale gleicher Symmetrie in der dimeren Verbindung mehr oder weniger stark in eine symmetrische und eine antisymmetrische Kombination (bezüglich des Inversionszentrums in der Punktgruppe C_{2h}) auf.

Höchstes besetztes Orbital ist die symmetrische Kombination ($\langle 85 \rangle / A_g$ in der Punktgruppe C_{2h}) der beiden $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale der Ferrocen-Untereinheiten. Darunter folgen die antisymmetrische und symmetrische Kombination der d_{xy} -Orbitale ($\langle 83 \rangle / A_u$ und $\langle 84 \rangle / B_g$) sowie die antisymmetrische $d_{x^2-y^2}$ -Kombination. Die beiden d_{z^2} -Kombinationen sind nahezu entartet und bilden das HOMO-4 und HOMO-5 ($\langle 80 \rangle / B_u$ und $\langle 81 \rangle / A_g$). Abhängig von der Symmetrie der Orbitale bezüglich der σ_h -Spiegelebene liefert die Kombination der Ligandenorbitale einen stark aufgespaltenen und einen weniger stark aufgespaltenen Satz. Ähnliches gilt für die Kombinationen der cpd_{xz} - und cpd_{yz} -Orbitale, bei denen die Aufspaltung der, bezüglich der Spiegelebene symmetrischen, Kombination cpd_{xz} größer ist.

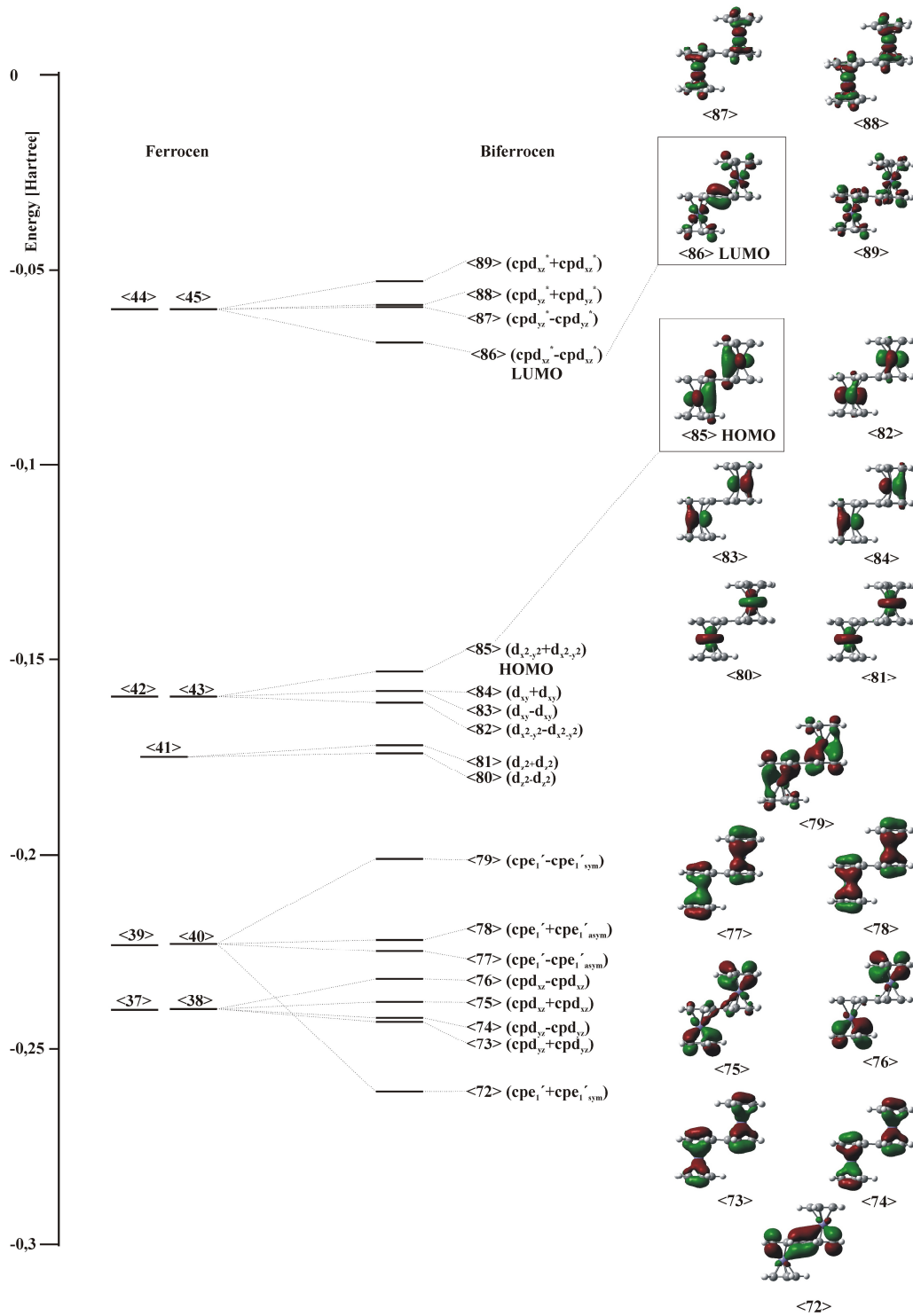


Abbildung 3-10: MO-Schema von Biferrocen (BP86/LANL2DZ).

Bei höchster Energie dieser Gruppe von Orbitalen liegt die cpe₁'-cpe₁'_{sym}-Kombination (<79>/A_g, symmetrisch bezüglich σ_h) gefolgt von den beiden bezüglich der Spiegelebene antisymmetrischen Ligandenkombinationen (<78>/A_u, <77>/B_g). Darunter liegen die antisymmetrische (<76>/B_u) und symmetrische (<75>/A_g) cpd_{xz}- sowie die entsprechenden

Elektronische Struktur von Metallocen-Verbindungen

cpd_{yz} -Kombination $\langle 73 \rangle$ (B_g) und $\langle 74 \rangle$ (A_u). Die spiegelsymmetrische (σ_h) Ligandenkombination $\langle 72 \rangle$ (B_u) liegt bei niedrigster Energie der betrachteten Orbitale.

Niedrigstes unbesetztes Orbital ist die $cpd_{xz}^* - cpd_{xz}^*$ -Kombination $\langle 86 \rangle$ (B_u) gefolgt von den cpd_{yz}^* -Orbitalen ($\langle 87 \rangle/A_u$, $\langle 88 \rangle/B_g$) sowie der symmetrischen cpd_{xz}^* - ($\langle 89 \rangle/A_g$) Kombination.

3.5.2 Die elektronische und geomerische Struktur von Biferrocenylen

Werden die beiden Ferrocen-Einheiten wie im Biferrocenylen über zwei Brücken miteinander verbunden, so entsteht ein konformationell sehr stabiles System, in dem die Rotation der beiden Cyclopentadienyl-Ringe vollkommen unterbunden ist. Die beiden Metallzentren sind in diesem System in einem Abstand von etwa 4 Å fixiert, wobei beide Eisenatome symmetrisch zwischen den Cp-Ringen der Untereinheiten positioniert sind. Damit scheint es also in dieser Verbindung nicht zu einer Metall-Metall-Wechselwirkung zu kommen.⁷⁸ Beide Ferrocen-Einheiten sind gegeneinander leicht im Winkel von 2° verdreht, die Fulvalenid-Liganden sind also nahezu planar.

Biferrocenylen			
	B3LYP	BP86	exp⁷⁸
Fe-cp	1.72 Å	1.68 Å	1.65 Å
Fe-C	2.11 Å	2.09 Å	2.053 Å
C-C (cp)	1.44 Å	1.45 Å	1.436 Å
C-C (cp-cp)	1.47 Å	1.47 Å	1.47 Å
Fe-Fe	3.98 Å	4.00 Å	3.984 Å

Tabelle 3-7: Ausgewählte berechnete und experimentelle (Kristallstruktur) geometrische Daten von Biferrocenylen und **BFFe₂**.

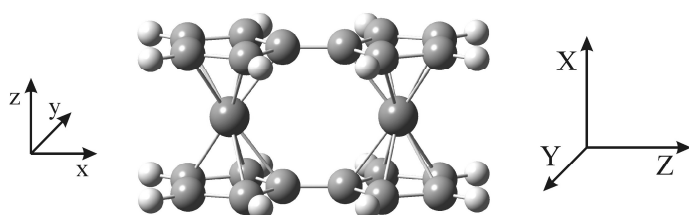


Abbildung 3-11: Optimierte Struktur (BP86/LANL2DZ) von Biferrocenylen **BFFe₂**.

Sowohl die Kristallstruktur als auch die optimierte Struktur **BFFe₂** weichen nur wenig von der D_{2h}-Symmetrie ab, die Nomenklatur der Orbitale erfolgt daher gemäß dieser Punktgruppe. Tabelle 3-7 zeigt eine Gegenüberstellung ausgewählter Parameter der optimierten Strukturen mit denen der Kristallstruktur.

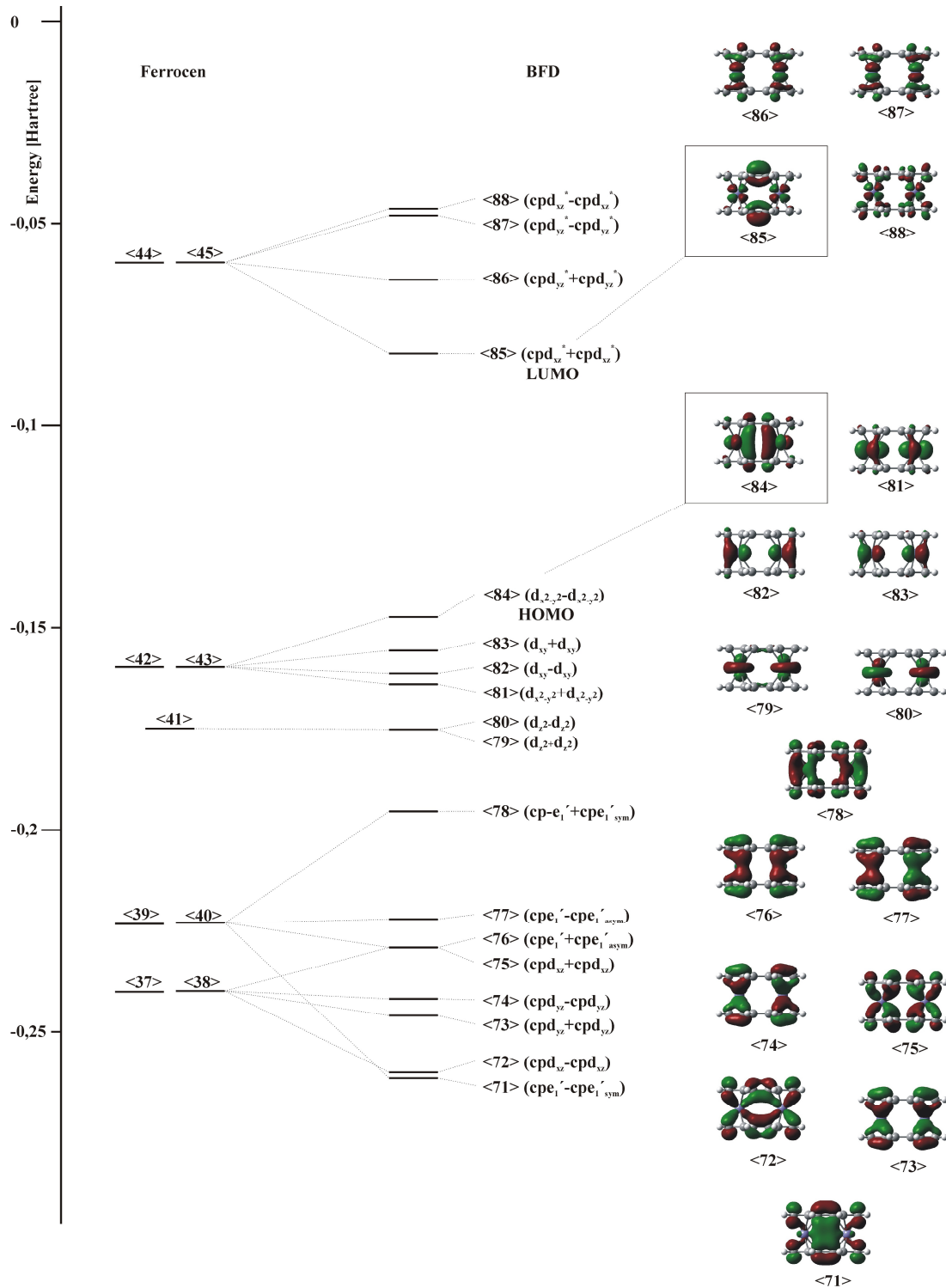


Abbildung 3-12: MO-Schema (BP86/LANL2DZ) von Biferrocenylen.

Elektronische Struktur von Metallocen-Verbindungen

Wie Abbildung 3-12 zu entnehmen ist, ändert das Hinzufügen der zweiten Brücke am Molekülorbital-Schema gegenüber dem der einfach-verbrückten Verbindung quantitativ nur wenig. Die Abfolge der Orbitale ist jedoch teilweise unterschiedlich, die Aufspaltung der Orbitale unterscheidet sich in der höhersymmetrischen Punktgruppe D_{2h} . So ist das höchste besetzte Orbital die antisymmetrische (bezüglich des Inversionszentrums) Kombination der $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale $\langle 84 \rangle / B_{1u}$. Etwas darunter liegen die beiden Kombinationen der d_{xy} -Orbitale $\langle 83 \rangle / B_{3g}$ und $\langle 82 \rangle / B_{2u}$ sowie dann die symmetrische $d_{x^2-y^2}$ -Kombination $\langle 81 \rangle / A_g$.

Darunter liegt der entartete Satz der d_z -Orbitale $\langle 80 \rangle / B_{1u}$ und $\langle 79 \rangle / A_g$. Eine der bezüglich der Spiegelebene symmetrischen Kombinationen der $cp_{e_1'}$ -Orbitale bildet das HOMO-6 ($\langle 78 \rangle / B_{1u}$), während die antisymmetrischen Kombinationen $\langle 77 \rangle / B_{3g}$ und $\langle 76 \rangle / B_{2u}$ darunter liegen. Bei gleicher Energie findet sich die symmetrische Kombination der Metall-Ligand bindenden Orbitale $cp_{d_{xz}} + cp_{d_{xz}}$ $\langle 75 \rangle / B_{2g}$. Die entsprechenden $cp_{d_{yz}}$ -Orbitale bilden das HOMO-10 und HOMO-11 ($\langle 74 \rangle / B_{2u}$ und $\langle 73 \rangle / B_{3g}$) gefolgt von der antisymmetrischen $cp_{d_{xz}}$ ($\langle 72 \rangle / B_{1u}$) und der symmetrischen (Spiegelebene und Inversionszentrum) $cp_{e_1'}$ -Ligandenkombination $\langle 71 \rangle / A_g$.

3.6 Die elektronische und geometrische Struktur des Ferrocenium-Ions

Frühe Einkristallstrukturuntersuchungen am Ferrocenium-Triiodid konnten nicht klären, ob das Kation in der gestaffelten oder der ekliptischen Konformation vorliegt, da dieses verzerrt ist, wobei diese Verzerrung sowohl dynamischer als auch statischer Natur sein kann. Der Eisen-Ring-Abstand ist jedoch etwas größer als für die Neutralverbindung.⁷⁹ Neuere Untersuchungen ergaben unterschiedliche Ergebnisse der Konformation abhängig vom Gegenion.⁸⁰ So wird beispielsweise für das Pikrat die ekliptische, für das Hexafluorophosphat jedoch die gestaffelte Konformation gefunden. Der Eisen-Ring-Abstand ist in allen untersuchten Verbindungen geringfügig gegenüber dem im Ferrocen verlängert, wobei dieser Effekt für die gestaffelte Konformation stärker ausgeprägt ist.

Ferrocenium-Kation			
	B3LYP	BP86	exp ⁸⁰
Fe-cp	1.74 Å	1.73 Å	1.68 Å
Fe-C	2.12 Å	2.18 Å	2.048 Å
C-C	1.44 Å	1.45 Å	1.38 Å

Tabelle 3-8: Ausgewählte berechnete und experimentelle geometrische Daten (Kristallstruktur des Hexafluorophosphats) für das Ferrocenium-Kation und Fc^+ .

Abbildung 3-13 zeigt das Molekülorbital-Schema auf Basis der DFT-Rechnungen unter Verwendung des BP86-Funktional für die optimierte Struktur des Ferrocenium-Kations Fc^+ . Die Elektronenkonfiguration der oxidierten Form ist jedoch im Gegensatz zu derjenigen der Neutralverbindung Ferrocen in der Literatur unstrittig und wird aufgrund der experimentellen Befunde mittels ESR-Spektroskopie zu $(a_{1g})^2 (e_{2g})^3$ mit dem dazugehörigen Grundterm ${}^2E_{2g}$ bestimmt.⁸¹

Aufgrund der Spinpolarisation der Open-Shell-Konfiguration sind α - und β -Spin nicht mehr energetisch entartet. Die höchsten besetzten Orbitale sind die d_{z^2} - α - und $-\beta$ -Spin-Orbitale $\langle 43a \rangle$ und $\langle 42b \rangle$, die energetisch etwa vergleichbar mit dem d_{xy} -Satz sind ($\langle 42a \rangle$, $\langle 41b \rangle$). Hierauf folgen die cpe_1' -Ligandenorbitale ($\langle 40a \rangle$, $\langle 39b \rangle$, $\langle 41a \rangle$, $\langle 40b \rangle$) deren Entartung nicht aufgehoben ist. Bei niedrigster Energie liegen wiederum die Metall-Ligand bindenden Kombinationen cpd_{xz} und cpd_{yz} ($\langle 37a \rangle$, $\langle 37b \rangle$, $\langle 38a \rangle$, $\langle 38b \rangle$). Nur einfach besetzt (SOMO) ist das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital, das damit auch die größte Spinpolarisation zeigt. Das unbesetzte β -Spin Orbital $\langle 43b \rangle$ bildet dabei das LUMO, das besetzte α -Spin-Orbital liegt energetisch zwischen den Ligandenorbitalen cpe_1' und den Metall-Ligand-Kombinationen. Weiterhin sind die Metall-Ligand antibindenden Kombinationen cpd_{xz}^* und cpd_{yz}^* unbesetzt.

In den optischen Spektren des Ferrocenium-Ions werden vier Banden im Bereich zwischen 17000 cm^{-1} und 20000 cm^{-1} beobachtet, die Ligandenfeldübergängen zugeordnet werden.⁶⁸ Bei niedrigster Energie (etwa 16000 cm^{-1}) liegt jedoch ein intensiverer Übergang, der einem Charge-Transfer von den Ligandenorbitalen in das SOMO zugeordnet wird. Weiterhin wird angenommen, daß der niedrigste d-d-Übergang (${}^2A_{1g}$), also der Übergang aus dem d_{z^2} -Orbital in das SOMO, im IR-Bereich liegt, jedoch nicht beobachtet wird.⁶⁸

Elektronische Struktur von Metallocen-Verbindungen

Diese Beobachtungen sind vereinbar mit dem aus den DFT-Rechnungen erhaltenen MO-Schema. Der HOMO-LUMO-Abstand (d_{z^2} - cpd_{xz}^*/cpd_{yz}^*) beträgt etwa 22000 cm^{-1} , der Abstand zwischen den $cpe_{1'}$ -Ligandenorbitalen und dem $d_{x^2-y^2}$ -SOMO liegt bei 16000 cm^{-1} , in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden.

Die resultierende Elektronenkonfiguration $a_{1g}^2 e_{2g}^3 e_{1g}^0$ wird auch von anderen experimentellen Daten wie beispielsweise EPR-Messungen⁸² sowie Photoelektronen-Spektroskopie bestätigt.⁸³ Für die ebenfalls diskutierte Konfiguration $a_{1g}^1 e_{2g}^4 e_{1g}^0$ werden Mößbauer-Parameter mit einer deutlich größeren Quadrupolaufspaltung, als der experimentell ermittelten, berechnet.^{52,62}

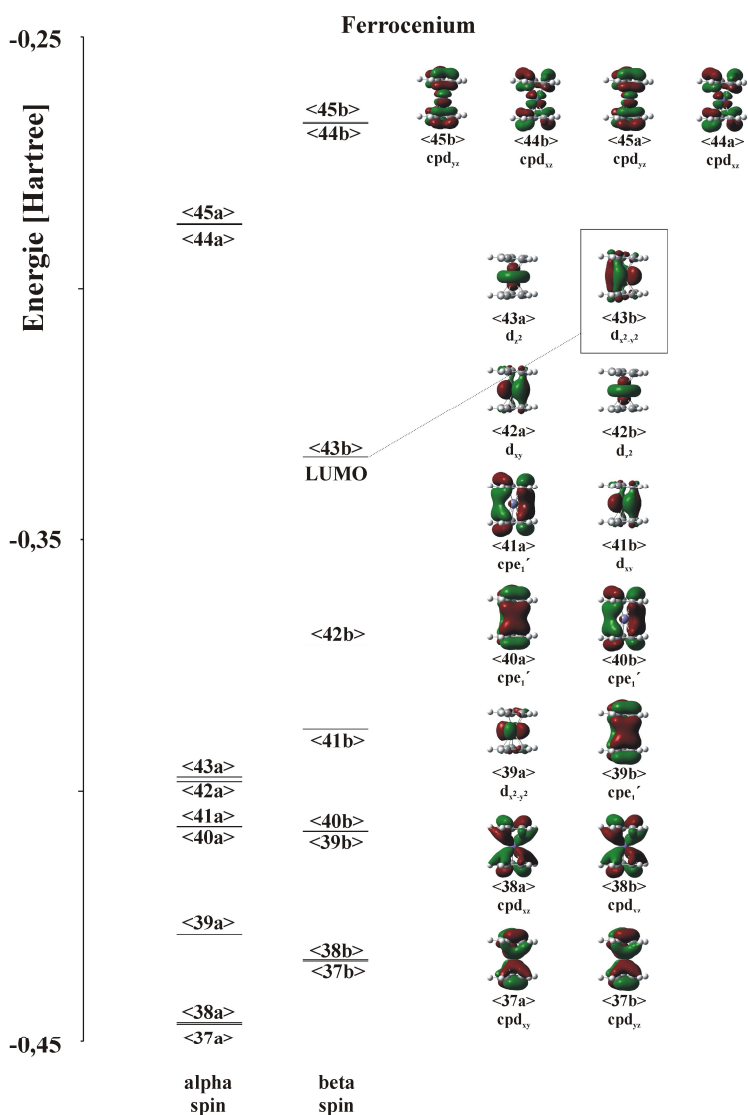


Abbildung 3-13: Molekülorbital-Schema des Ferrocenium-Ions (BP86/LANL2DZ).

Mit dem B3LYP-Basissatz wird wie bereits für das Cobaltocenium-Kation eine Orbitalabfolge erhalten, die nicht den experimentellen Befunden entspricht. Die Spinpolarisation ist ebenso wie die Absenkung der Metallorbitale zu stark ausgeprägt.

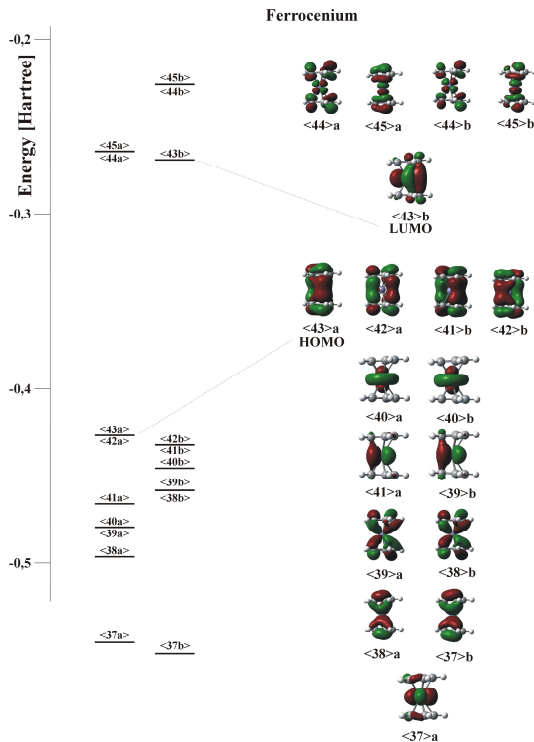


Abbildung 3-14 MO-Schema des Ferrocenium-Ions (B3LYP/LANL2DZ).

3.7 Die elektronische Struktur der kationischen dimeren Verbindungen Fc_2^+ und BFFe_2^+

In den vorangegangenen Abschnitten konnte gezeigt werden, daß dichtefunktionaltheoretische Rechnungen für die monomeren Verbindungen Ferrocen, das Ferrocenium- und Cobaltocenium-Ion, sowie die verbrückten hetero- und homobimetallischen dimeren Verbindungen Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit experimentellen Befunden liefern. Im Folgenden werden nun auch die kationischen gemischtvalenten Biferrocenium-Verbindungen mit dichtefunktionaltheoretischen Methoden untersucht.

3.7.1 Die elektronische Struktur des Biferrocenium-Kations

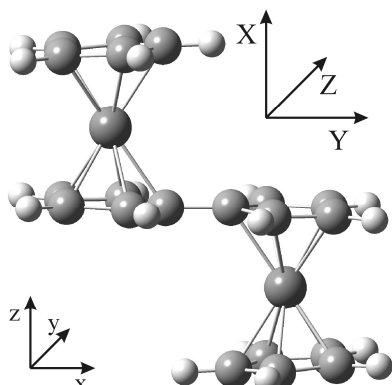


Abbildung 3-15: Optimierte Struktur (BP86/LANL2DZ) des Biferrocenium-Ions Fc_2^+ mit Untereinheits- und molekularem Koordinatensystem.

Wie auch die Neutralverbindung liegt das Biferrocenium-Kation im Kristall des Triiodid-Salzes in der *trans* Konformation vor, wobei im Falle der unsubstituierten Stammverbindung dieses auf einem Symmetriezentrum sitzt, die Ringe also ekliptisch stehen und die Verbindung C_{2h} -Symmetrie besitzt.²⁴

Biferrocenium-Ion			
	B3LYP	BP86	exp ²⁴
Fe-cp	1.72 ²⁺ Å, 1.76 ³⁺ Å	1.68 Å	1.65 Å
Fe-C	2.13 ²⁺ Å, 2.15 ³⁺ Å	2.09 Å	2.06 Å
C-C (cp)	1.45 Å	1.45 Å	1.44 Å
C-C (cp-cp)	1.44 Å	1.46 Å	1.43 Å
Fe-Fe	5.35 Å	5.23 Å	5.17 Å

Tabelle 3-9: Ausgewählte berechnete und experimentelle (Kristallstruktur des Triiodids) geometrische Daten des Biferrocenium-Kations und Fc_2^+ .

Abbildung 3-16 zeigt das Molekülorbital-Schema für die optimierte Struktur (BP86) des Biferrocenium-Kations. Verglichen mit der Neutralverbindung sind aufgrund der höheren Ladung wiederum alle Orbitale, insbesondere die mit höherem Metallcharakter, zu niedrigeren Energien verschoben. Höchstes besetztes Orbital ist die antisymmetrische $d_{x^2-y^2}$ - β -Spin-Kombination $\langle 84b \rangle / B_u$. Die symmetrische Kombination dieser Orbitale hingegen ist nicht besetzt und bildet das LUMO $\langle 85b \rangle / A_g$. Die Kombination der $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale bildet damit das SOMO.

Bei niedriger Energie folgen auf der β -Spin-Seite bei nahezu gleicher Energie die d_{z^2} - und d_{xy} -Kombinationen ($\langle 83b \rangle / A_g$, $\langle 82b \rangle / B_g$, $\langle 81b \rangle / A_u$, $\langle 80b \rangle / B_u$). Die weitere Abfolge entspricht der des neutralen Biferrocens: Entsprechend ihrer Symmetrie bezüglich der Spiegelebene spalten die Ligandenorbitale unterschiedlich stark auf, wobei die antisymmetrische $cp_{e_1'}$ - $cp_{e_1'}$ -Kombination $\langle 79b \rangle / A_g$ bei höchster Energie dieser Orbitale liegt. Darunter folgen die beiden σ_h -antisymmetrischen Ligandenkombinationen $\langle 78b \rangle / A_u$ und $\langle 77b \rangle / B_g$ sowie die $cp_{d_{xz}}$ -Metall-Ligand-Orbitale $\langle 76b \rangle / B_u$ und $\langle 75b \rangle / A_g$. Die entsprechenden $cp_{d_{xy}}$ -Orbitale $\langle 74b \rangle / A_u$ und $\langle 73b \rangle / B_g$ liegen energetisch unter diesen Orbitalen. Die bezüglich der Spiegelebene symmetrische und dem Inversionszentrum antisymmetrische Ligandenkombination $\langle 72b \rangle / B_u$ liegt bei niedrigster Energie.

Auf der α -Spin-Seite ist diese Abfolge leicht verändert. So liegen hier die d_{xy} -Orbitale $\langle 85a \rangle$ und $\langle 84a \rangle$ entartet bei höchster Energie und die $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale mischen mit den d_{z^2} -Orbitalen, so daß die $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale $\langle 81a \rangle$ und $\langle 80a \rangle$ jetzt unter den d_{z^2} -Orbitalen $\langle 83a \rangle$ und $\langle 82a \rangle$ sowie auch unterhalb der d_{xy} -Funktionen liegen. Die restliche Orbitalabfolge entspricht derjenigen der β -Spin-Orbitale sowie der Neutralverbindung Biferrocen. Oberhalb des $d_{x^2-y^2}$ -SOMO liegen die Metall-Ligand antibindenden $cp_{d_{xz}}^*$ - und $cp_{d_{yz}}^*$ -Orbitale, die unbesetzt sind.

Der niederenergetischste Übergang in diesem Molekülorbital-Schema ist somit der Übergang aus der besetzten $d_{x^2-y^2}$ -Kombination $\langle 84b \rangle$ in die unbesetzte Kombination, das LUMO $\langle 85b \rangle$ und entspricht dem in Abschnitt 6 untersuchten intervalenten Charge-Transfer-Übergang (IVCT-1). Die Energiedifferenz zwischen beiden Orbitalen wird auf Basis dieser Berechnungen mit etwa 2600 cm^{-1} bestimmt. Mit einer Energiedifferenz von etwa 6000 cm^{-1} zum LUMO folgen dann bei etwa gleicher Energie die d_{z^2} und d_{xy} -Orbitale, von denen nur zwei Übergänge elektrisch-Dipol erlaubt sind. Von diesen erlaubten Übergängen $\langle 80b \rangle \rightarrow \langle 85b \rangle$ sowie $\langle 81b \rangle \rightarrow \langle 85b \rangle$ ist der zweite in Z-Richtung, also in Richtung der Liganden, polarisiert, so daß nur ein Übergang entsprechend dem IVCT-2 resultiert (siehe Abschnitt 6).

Elektronische Struktur von Metallocen-Verbindungen

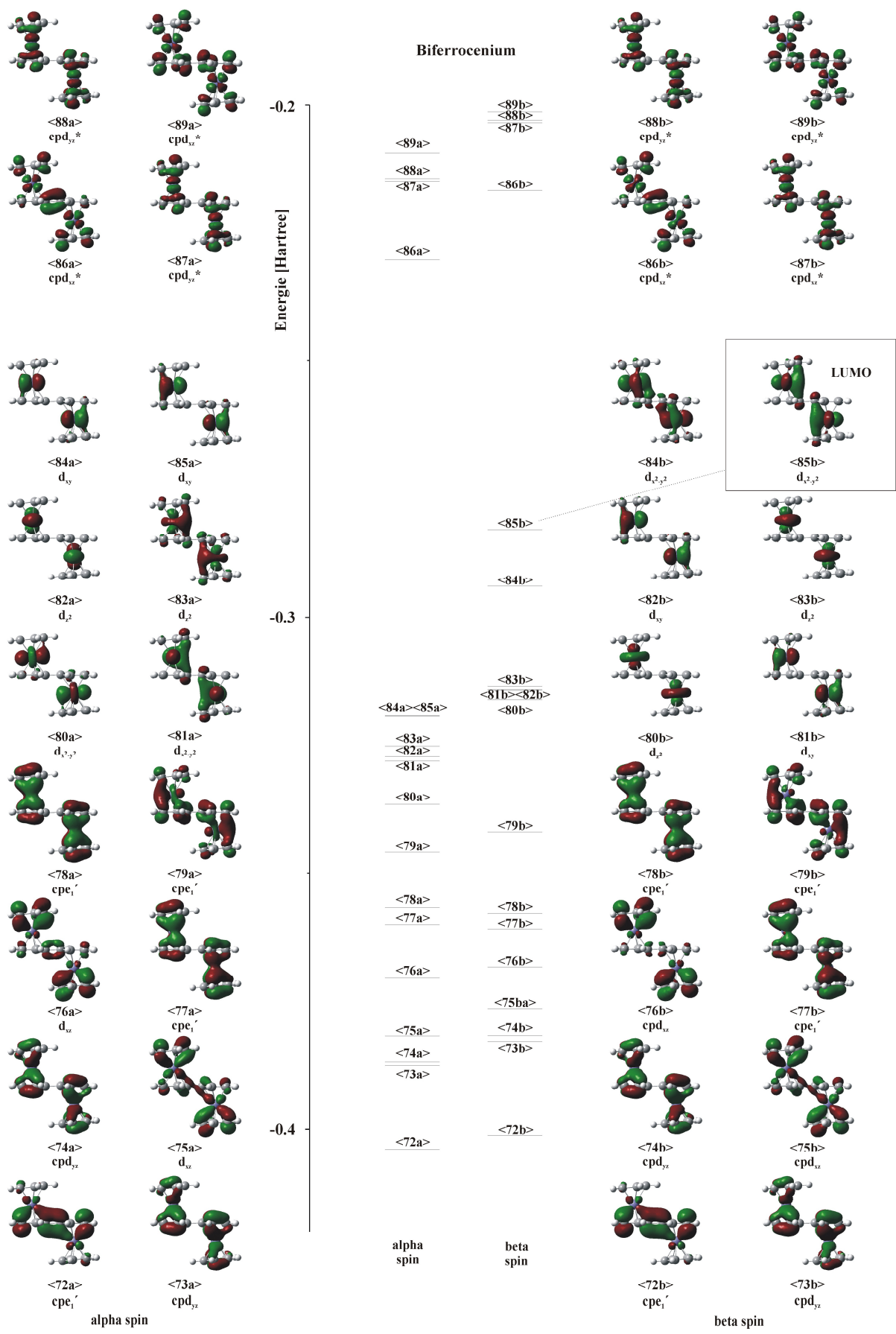


Abbildung 3-16: MO-Schema des Biferrocenium-Ions (BP86/LANL2DZ).

3.7.2 Die elektronische Struktur des Biferrocenylenium-Kations

Die Oxidation des doppelt-verbrückten Biferrocenylen wirkt sich in der geometrischen Struktur wesentlich auf den Metall-Metall-Abstand aus. Beträgt dieser in der Neutralverbindung noch 3.98 Å, so ist er im Kation des Hexafluorophosphats³⁹ nur noch 3.68 Å, im Pikrat-Hemihydrochinon sogar nur 3.63 Å. Dies ist bereits ein Hinweis auf eine Metall-Metall-Wechselwirkung. In der optimierten Struktur reduziert sich der Abstand von etwa 4.00 Å im neutralen BFFe_2 auf 3.78 Å im BFFe_2^+ . Tendenziell wird dieser Trend also korrekt wiedergegeben, wobei das BP86-Funktional die geometrische Struktur deutlich besser beschreibt als B3LYP. Die beiden Metallocen-Untereinheiten sind in der Kristallstruktur nicht gegeneinander verdreht. Die Fulvalenid-Flächen sind jedoch nicht planar, da die Cyclopentadienid-Ringe leicht im Winkel von 9.6° gegeneinander verkippt sind. Das Molekül ist daher in der Mitte leicht geöffnet,⁸⁴ wie es auch in der optimierten Struktur (Abbildung 3-17) der Fall ist.

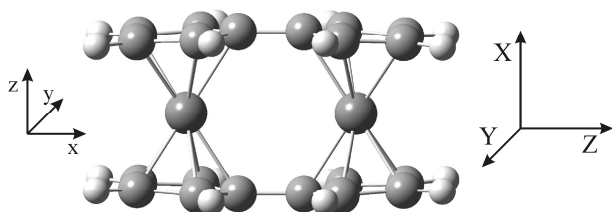


Abbildung 3-17: Optimierte Struktur (BP86) des Biferrocenylenium-Ions BFFe_2^+ mit Untereinheits- und molekularem Koordinatensystem.

Elektronische Struktur von Metallocen-Verbindungen

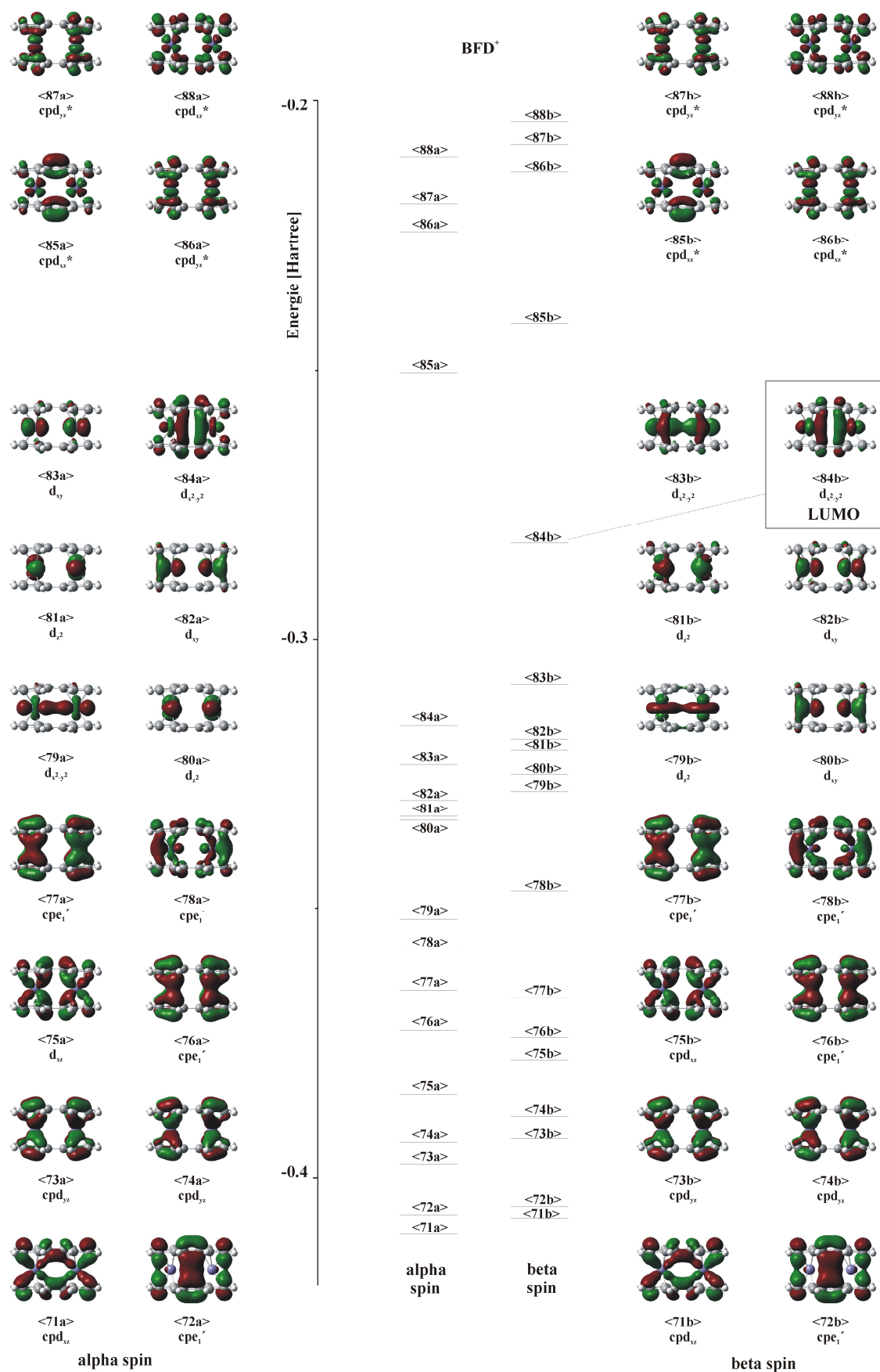


Abbildung 3-18: MO-Schema des Biferrocenylium-Kations (BP86/LANL2DZ).

Biferrocenylenium-Kation			
	B3LYP	BP86	exp⁸⁴
Fe-cp	1.77 Å	1.72 Å	1.665 Å
Fe-C	2.14 Å	2.12 Å	2.06 Å
C-C (cp)	1.44 Å	1.45 Å	1.43 Å
C-C (cp-cp)	1.46 Å	1.46 Å	1.448 Å
Fe-Fe	3.91 Å	3.78 Å	3.636 Å

Tabelle 3-10: Ausgewählte berechnete und experimentelle geometrische Daten des Biferrocenylenium-Kations (Kristallstruktur des Pikrat-Hemihydrochinons) sowie BFFe_2^+ .

Das höchste besetzte Molekülorbital der β -Spin-Orbitale bildet die symmetrische Kombination der $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale der Untereinheiten $\langle 83 \rangle$, die in der Punktgruppe D_{2h} A_g -Symmetrie besitzt. Die antisymmetrische Kombination $\langle 84 \rangle/B_{1u}$ dieser Orbitale ist nicht besetzt und stellt das LUMO dar. Unter dem HOMO liegen jeweils die symmetrischen und antisymmetrischen Metall d_{xy} - ($\langle 82b \rangle/B_{3g}$, $\langle 80b \rangle/B_{2u}$) und d_{z^2} -Kombinationen ($\langle 81b \rangle/B_{1u}$, $\langle 79b \rangle/A_g$). Die zur Spiegelebene σ_h symmetrischen Ligandenorbitale spalten stark auf, und die daraus resultierende B_{1u} -Kombination $\langle 78b \rangle$ bildet das HOMO-5. Hierauf folgen die Ligandenorbitale $\langle 77b \rangle$ und $\langle 76b \rangle$ mit B_{3g} - und B_{2u} -Symmetrie. Die antibindende Metall- d_{xz} -Ligand-Kombination $\langle 75b \rangle$ und die beiden d_{yz} -Kombination $\langle 74b \rangle$ und $\langle 73b \rangle$ transformieren nach B_{2g} sowie B_{1u} und B_{1g} und bilden das HOMO-8 bis HOMO-10. Darunter folgt die symmetrische Ligandenkombination $\text{cpe}_1' - \text{cpe}_1' \langle 72b \rangle/A_g$. Niedrigstes Orbital ist in diesem Falle eine der cpd_{xz} -Kombinationen $\langle 71b \rangle/B_{3u}$. Die weiteren unbesetzten Orbitale werden wiederum durch die antibindenden Kombinationen der cpd_{xz}^* - und cpd_{yz}^* -Funktionen gebildet.

Bei höchster Energie der α -Spin-Orbitale liegt ebenfalls die antisymmetrische $d_{x^2-y^2}$ -Kombination, darunter liegen die beiden d_{xy} - und d_{z^2} -Kombinationen, dann folgt die symmetrische $d_{x^2-y^2}$ -Kombination. Die weitere Abfolge der Orbitale entspricht der auf der β -Spin-Seite. Die Metall-Ligand antibindenden Kombinationen cpdxz^* und cpdyz^* sind nicht besetzt.

Elektronische Struktur von Metallocen-Verbindungen

Der niedrigste mögliche Übergang ist demzufolge der aus der symmetrischen $d_{x^2-y^2}$ - in die antisymmetrische Kombination. Die Energiedifferenz dieser beiden Orbitale beträgt etwa 5700 cm^{-1} , ist also größer als im Biferrocenium-Kation. Der Grund hierfür ist die stärkere Aufspaltung der Linearkombinationen der $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale, die sich in der doppelt-verbrückten Verbindung direkt gegenüberstehen. Dieser Übergang wird daher dem intervalenten Charge-Transfer zugeordnet (IVCT-1), der im optischen Spektrum dieser Verbindung bei ca. 6100 cm^{-1} zu finden ist (siehe Abschnitt 4.3 und 6.7.4). Etwa 2000 cm^{-1} größer ist die Energiedifferenz zu dem Satz der d_{xy} - und d_{z^2} -Orbitale. Dies entspricht der zweiten IVCT-Bande im optischen Spektrum dieser Verbindung, die bei 8200 cm^{-1} lokalisiert ist. Daher wird diese Bande des Spektrums dem IVCT-2 zugeordnet. Beide niederenergetischen Dimer-Übergänge werden in Abschnitt 6.7.4 analysiert.

4 Optische Spektroskopie von Metallocen-Verbindungen

Die Robin-und-Day-Klassifizierung³ teilt gemischtvalente Systeme entsprechend der elektronischen Wechselwirkung zwischen der reduzierten und der oxidierten Seite in die Klassen I bis III ein. Die Wechselwirkung reicht hierbei von sehr geringer Wechselwirkung (Class I) über mäßig (Class II) zu stark gekoppelten Systemen (Class III). Die Eigenschaften von Class I Systemen sind dabei im Wesentlichen die der separierten Untereinheiten. Class II Systeme zeigen zusätzliche optische und elektronische Eigenschaften, die auf diese Wechselwirkungen zurückzuführen sind. Insbesondere sind hier sogenannte intervalente Charge-Transfer-Übergänge zu nennen, die einer Anregung eines Elektrons von der einen Seite des Dimers auf die andere Seite zuzuordnen sind. Diese Übergänge finden sich bei relativ niedrigen Energien des elektromagnetischen Spektrums im VIS- oder NIR-Bereich. Übergangsenergien und Intensitäten sowie die Analyse der Form der Absorptionsbanden liefern Informationen zum Ausmaß der intermolekularen Wechselwirkungen.

4.1 UV-Vis-Spektroskopie von Eisen-Cobalt Bimetallocenen

Die in Kapitel 3 diskutierten Molekülorbital-Schemata der optimierten Strukturen **FcCc⁺** und **BFFeCo⁺** sowie die optischen Spektren der enthaltenen monomeren Metallocene Ferrocen und Cobaltocenium-Hexafluorophosphat liefern die Basis einer detaillierten Analyse der elektronischen Übergänge von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat (FcCcPF₆) und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat (BFFeCoPF₆). Abbildung 4-1 zeigt die Absorptions-Spektren dieser Verbindungen zusammen mit denen der monomeren Untereinheiten. Der niederenergetische Bereich ist in Abbildung 4-4 ausschnittsweise dargestellt. Die resultierenden Parameter zeigt Tabelle 4-1.

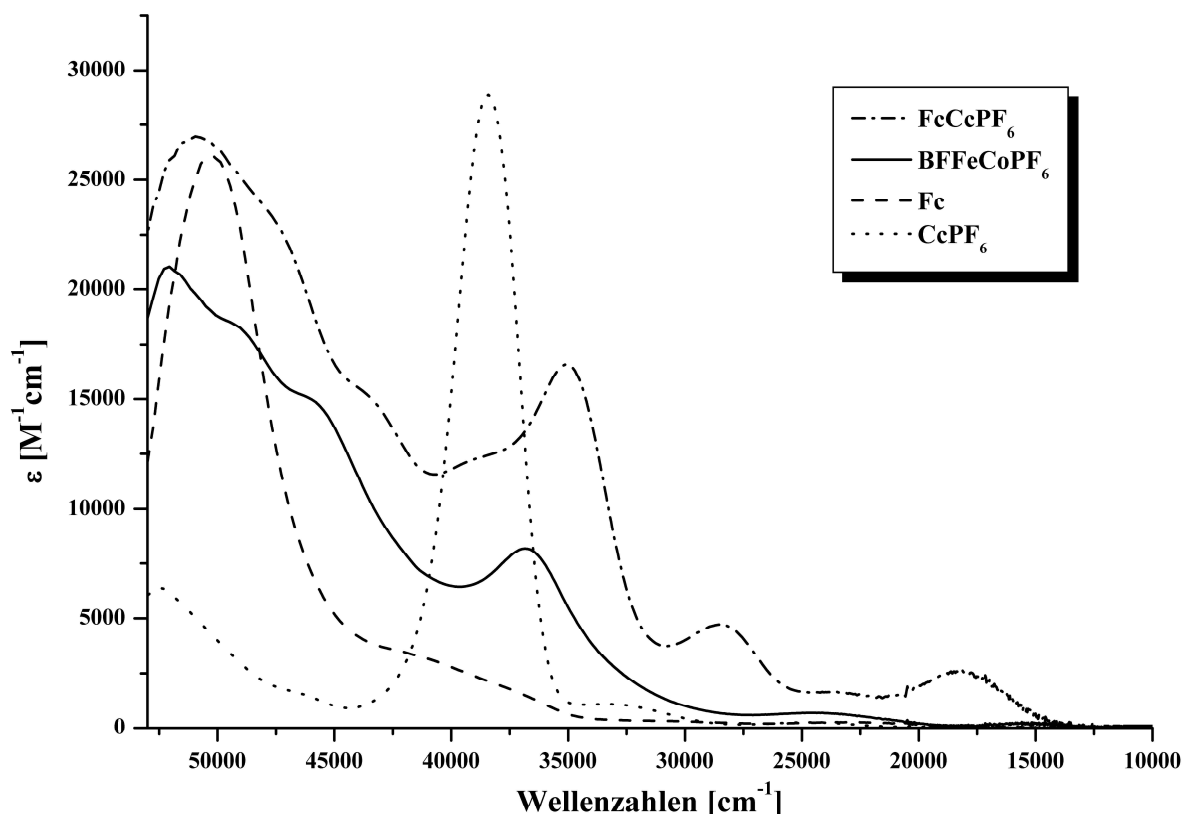


Abbildung 4-1: UV-VIS-Spektrum von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat ($FcCpPF_6$) und Ferrocenylen-Cobaltocenylum-Hexafluorophosphat ($BFFeCoPF_6$) sowie deren monomere Bestandteile Ferrocen (Fc) und Cobaltocenium-Hexafluorophosphat ($CpPF_6$) jeweils in Acetonitril.

Da die einzelnen Übergänge der Spektren nicht ohne weiteres offensichtlich sind, wurden diese mit Hilfe einer Peak-Fit-Analyse aufgeschlüsselt. Zusammen mit den Ergebnissen der zeitabhängigen dichtefunktionaltheoretischen Berechnungen, deren Ergebnisse in Tabelle 4-2 zusammen gezeigt werden, lassen sich diese Übergänge vollständig zuordnen.

Die einfach-verbrückte Verbindung Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat weist charakteristisch intensiv gefärbte Lösungen auf. Der Solvatochromismus dieser Verbindung zeigt sich bereits aufgrund der Farbänderung ins Violette bei der Zugabe eines weniger polaren Lösungsmittels zu der in Dichlormethan blauen Lösung.

Verbindung	$\lambda_{\max}[\text{nm}] (\epsilon_{\max} [\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}])$	
	Acetonitril	Dichlormethan
FcCcPF₆	192 (33000), 210 (25000), 230 (15500), 255 (1300), 284 (15600), 347 (4650), 424 (1270), 552 (2480)	354 (4570), 425 (1200), 580 (2440)
BFFeCoPF₆	192 (21000), 206 (18000), 220 (14500), 272 (8200), 412 (1000), 659 (420)	274 (8700), 405 (780), 691 (320)
Fc	199 (26000), 237 (3550), 326 (70), 442 (90)	327(68), 442 (88)
CcPF₆	192 (6550), 217 (1674), 263 (30000), 301 (1000), 404 (210)	302 (910), 405 (200)

Tabelle 4-1: UV-VIS Daten von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat sowie für Ferrocen und Cobaltocenium-Hexafluorophosphat in Acetonitril und Dichlormethan.

Verglichen mit den enthaltenen Untereinheiten Ferrocen und Cobaltocenium-Hexafluorophosphat erscheinen zwei neue Übergänge bei 18115 cm^{-1} (552 nm; Bande I) sowie 28782 cm^{-1} (347 nm; Bande III, jeweils in Acetonitril) im Spektrum des einfach-verbrückten Dimers, die beide solvatochromes Verhalten (siehe auch Abbildung 4-5 und Abbildung 4-6) aufweisen.

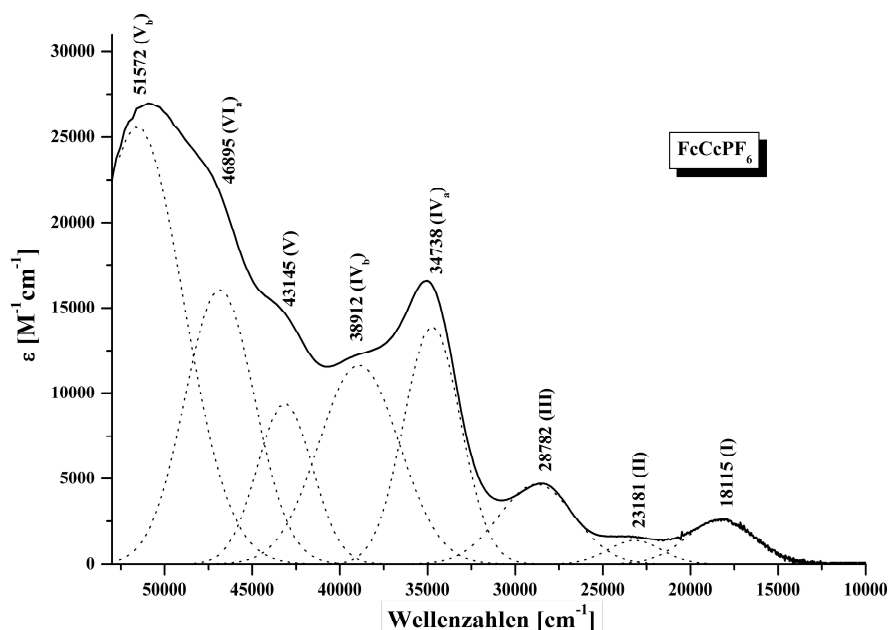


Abbildung 4-2: Peak-Fit-Analysen der optischen Spektren von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat (FcCcPF₆).

Optische Spektroskopie von Metallocen-Verbindungen

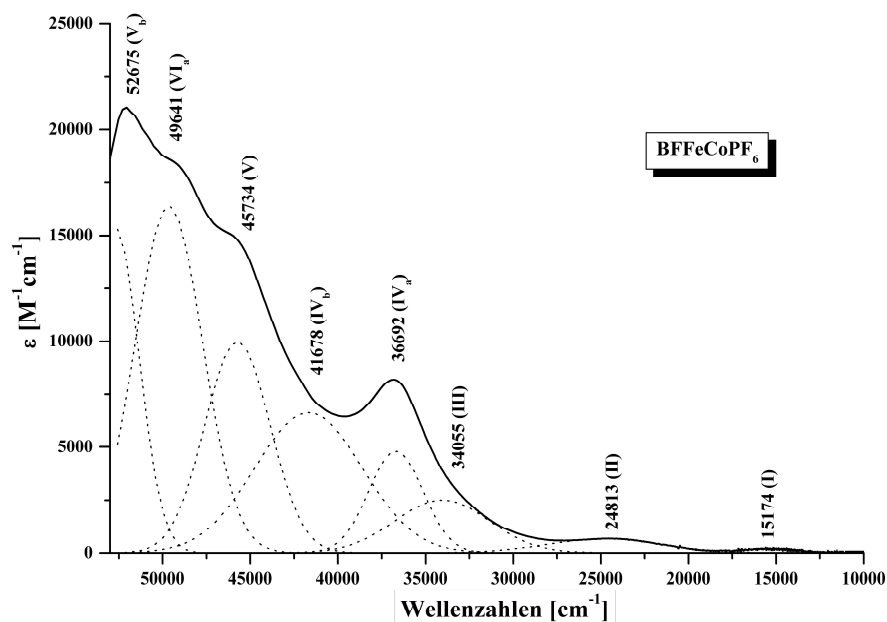


Abbildung 4-3: Peak-Fit-Analysen der optischen Spektren von Ferrocenylen-Cobaltocenylum-Hexafluorophosphat (BFFeCoPF₆).

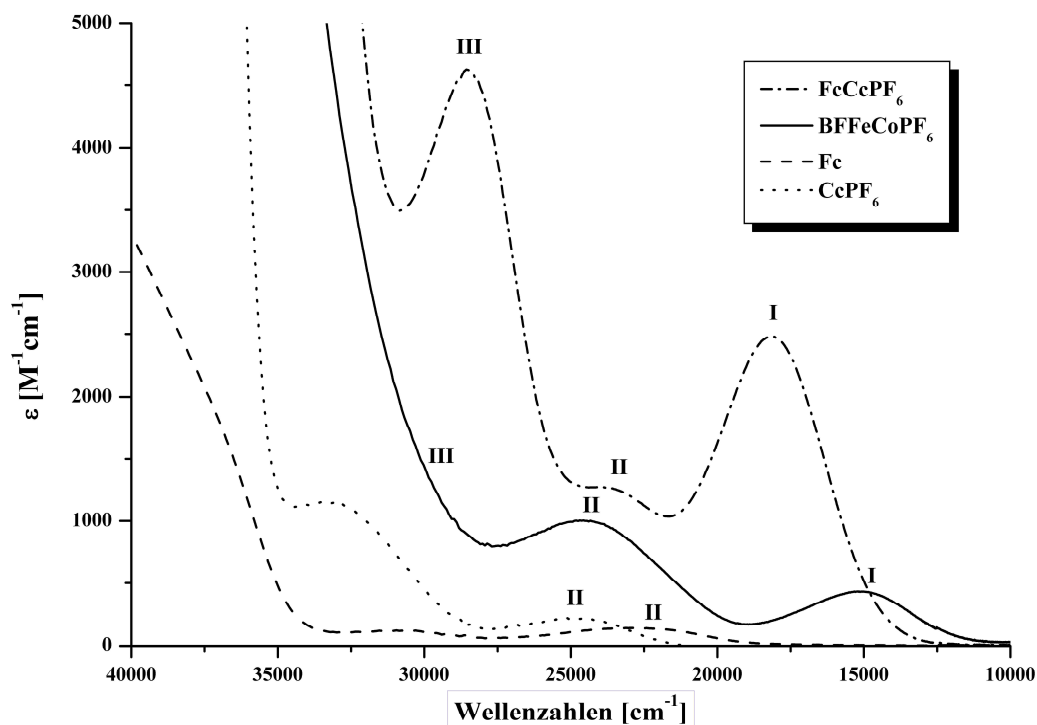


Abbildung 4-4: Detaillierte Darstellung der niederenergetischen Region der optischen Spektren von Ferrocenyl-Cobaltocenylum-Hexafluorophosphat (FcCcPF₆) und Ferrocenylen-Cobaltocenylum-Hexafluorophosphat (BFFeCoPF₆) sowie deren monomere Bestandteile Ferrocen (Fc) und Cobaltocenylum-Hexafluorophosphat (CcPF₆) jeweils in Acetonitril.

Im Gegensatz dazu gibt es auch Banden, die kein solvatochromes Verhalten zeigen, wie beispielsweise Bande II, die offensichtlich zu Übergängen innerhalb der enthaltenen Untereinheiten gehört.

Die monomeren Verbindungen zeigen intensive Übergänge bei etwa 50000 cm^{-1} (Ferrocen; mit zwei Schultern bei 41700 und 37700 cm^{-1}) sowie 38000 cm^{-1} (Cobaltocenium-Hexafluorophosphat, ebenfalls mit einer Schulter bei 32500 cm^{-1}). Diese wurden aufgrund ihrer Intensität und der Lage in unterschiedlichen Metallocen-Verbindungen⁶⁸ Übergängen von den Metall-Ligand nichtbindenden Orbitalen cpe_1' , die hauptsächlich Ligandencharakter besitzen (siehe Abschnitt 3.4.1), in die Metall-Ligand antibindenden Orbitale d_{xz} und d_{yx} zugeordnet,⁶⁸ welche Metallcharakter besitzen; es sind also Ligand-Metall Charge-Transfer-Übergänge (LMCT).

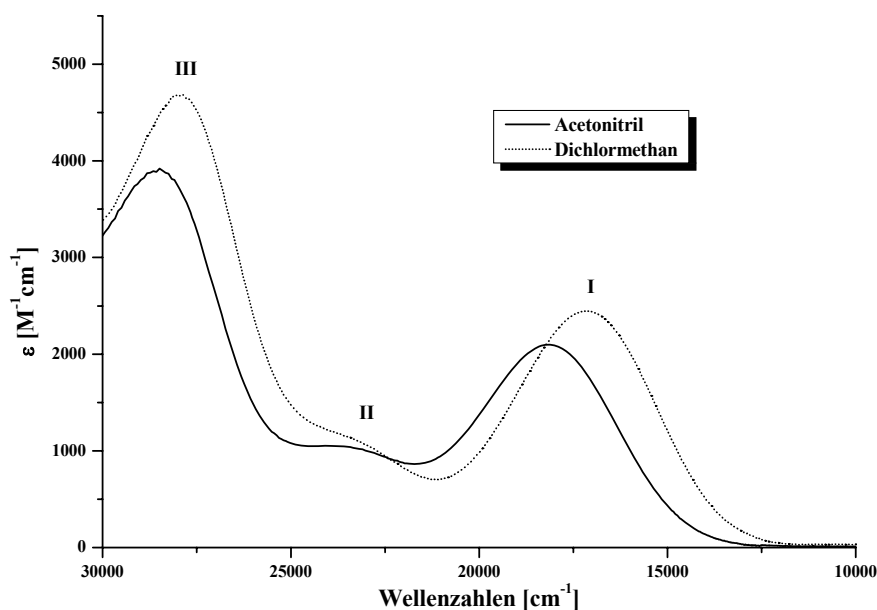


Abbildung 4-5: Lösungsmittelabhängigkeit der Banden I und III von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat.

Diese Übergänge sind bei vergleichbarer Energie auch im Spektrum der dimeren Verbindung FcC_cPF_6 zu finden, in Übereinstimmung mit dem Molekülorbital-Schema (siehe auch Abbildung 3-6 sowie Tabelle 4-2), welches eine Energiedifferenz von etwa 40000 cm^{-1} (etwas weniger auf der auf der Cobaltocenium-Seite und etwas mehr auf der Ferrocen-Seite) liefert. Im Spektrum sind diese Banden jedoch aufgrund der Symmetrierniedrigung (D_{5d} bzw. D_{5h} für die monomeren Verbindungen, C_s für die dimere Verbindung) aufgespalten.

Optische Spektroskopie von Metallocen-Verbindungen

Es wird daher angenommen, daß die Bande IV_a bei 34740 cm⁻¹ (vgl. Abbildung 4-2) die niederenergetischste dieser Reihe von Übergängen darstellt. Diese Bande und das höherenergetische Pendant IV_b bei 38910 cm⁻¹ werden den aufgespaltenen LMCT-Übergängen der Cobaltocenium-Untereinheit zugeordnet. Dementsprechend werden die Banden VI_a und VI_b bei 46900 cm⁻¹ und 51572 cm⁻¹ den Ligand-Metall Charge-Transfer-Übergängen der Ferrocen-Untereinheit zugeordnet. Zwischen diesen Banden der monomeren Untereinheiten gibt es bei 42130 cm⁻¹ eine weitere Bande (V), die eine zusätzliche Eigenschaft der dimeren Verbindung ist. Vor dem Hintergrund des Molekülorbital-Schemas (Abbildung 3-6) sowie der TD-DFT-Ergebnisse (Tabelle 4-2) wird dieser Übergang einer inter-Metalocen-(interMc) Anregung vom besetzten cpd_{xz}^{Fe}-Orbital in das unbesetzte cpd_{xz}^{Co}-Orbital zugeordnet, also einem Metall-Metall Charge-Transfer eines besetzten Ferrocen-Metallorbitals in das LUMO des Dimers (interMc MMCT).

Einen weiteren inter-Metalocen Übergang stellt Bande III dar, die vor dem Hintergrund der MO-Betrachtungen und TD-DFT-Berechnungen einem Übergang aus den cpe₁^{Fe}-Ligandenorbitalen in das Cobaltocenium-LUMO zugeordnet wird. Der Charge-Transfer-Charakter dieser Bande wird ebenfalls aus der Lösungsmittelabhängigkeit dieser Bande deutlich, wie Abbildung 4-5 zeigt.

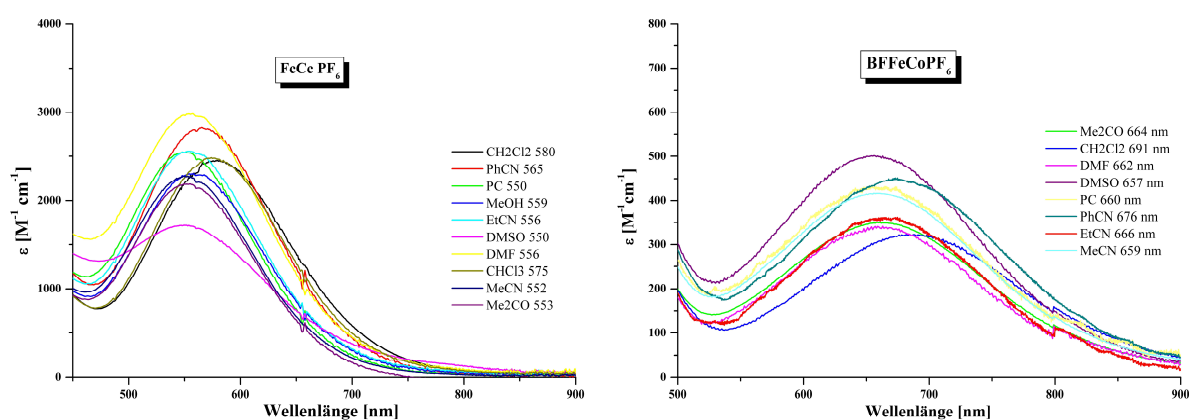


Abbildung 4-6: Lösungsmittelabhängigkeit der niederenergetischen Bande I von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat (FcCcPF₆) und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat (BFFeCoPF₆).

Solvatochromie wird, wie bereits erwähnt, insbesondere für den niederenergetischsten Übergang, Bande I, beobachtet. Abbildung 4-6 verdeutlicht diese Eigenschaft und charakterisiert diese Bande damit eindeutig als einen Charge-Transfer Übergang. Diese Bande wird dem MMCT-Übergang aus dem (Ferrocen) HOMO in das (Cobaltocenium) LUMO zugeordnet, entspricht damit der intervalenten Charge-Transfer-Bande homobimetallischer gemischtvalenter Verbindungen.

Schließlich kann Bande II, die auch in den monomeren Verbindungen auftritt, den Ligandenfeldübergängen der Untereinheiten zugeordnet werden, die durch die Dimerbildung nur wenig beeinflusst werden. Entsprechend ihrem Charakter zeigt diese Bande im Gegensatz zu den zuvor besprochenen Banden I und III kein solvatochromes Verhalten.

Bande	FcCc ⁺			BFFeCo ⁺		
	exp. Energie (cm ⁻¹)	Zuordnung	TD-DFT-Energie (cm ⁻¹) (Oszillator-Stärke)	exp. Energie (cm ⁻¹)	Zuordnung	TD-DFT-Energie (cm ⁻¹) (Oszillator-Stärke)
I	18115	MMCT HOMO-LUMO	12674 (0.0015)	15174	MMCT HOMO-LUMO	~10000 (0)
II	23181	intraMc-LF- Übergänge	~16500 (0.0010); Fc ~17400-20900 (0.0002-0.0034); Cc ⁺	24813	intraMc-LF- Übergänge	~16100 (0.0001); Fc ~18000-22000 (0.0004); Cc ⁺
III	28782	interMc-LMCT cpe ₁ ^{Fe} →LUMO	23000 (0.0114)	34055	interMc-LMCT cpe ₁ ^{Fe} →LUMO	18900 (0.0003)
VI _a VI _b	34738 38912	} intraMc-LMCT cpe ₁ ^{Co} →LUMO	~18000 (0)	36692 41678	} intraMc LMCT cpe ₁ ^{Co} →LUMO	~21000 (0)
V	43145	MMCT cpd _{xz} ^{Fe} →LUMO	26000 (0.0030)	45734	MMCT cpd _{xz} ^{Fe} →LUMO	28900 (0.0078)
VI _a VI _b	46895 51572	} intraMc-LMCT cpe ₁ ^{Fe} →LUMO+2	nicht berechnet	49641 52675	} intraMc-LMCT cpe ₁ ^{Fe} →LUMO+2	nicht berechnet

Tabelle 4-2: Bandenzuordnung sowie TD-DFT-Voraussagen der optimierten Strukturen FcCc⁺ und BFFeCo⁺.

Optische Spektroskopie von Metallocen-Verbindungen

Das Absorptions-Spektrum der zweifach verbrückten Verbindung (siehe Abbildung 4-1 sowie Abbildung 4-3 für die Peak-Zuordnung) Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat kann in einer ähnlichen Weise interpretiert werden. Auch hier erscheint als neuer Übergang bei 15174 cm^{-1} (659 nm, Acetonitril) eine Bande, die aufgrund ihrer Lage und Eigenschaften gleichen Ursprungs sein wird wie Bande I im einfach-verbrückten Dimer und dementsprechend ebenfalls so bezeichnet wird. Bereits die intensiv blau bis violette Färbung der Lösungen dieser Verbindung lassen auf diese niederenergetische Bande schließen, denn Ferrocen zeigt orange bis gelbe Lösungen und Cobaltocenium-Hexafluorophosphat gelbe. Weiterhin zeigt diese Bande ebenfalls solvatochromes Verhalten, wenn auch nicht so ausgeprägt wie die entsprechende Bande I im einfach-verbrückten Dimer; auch ist sie von geringerer Intensität. So wird eine Rotverschiebung von etwa 700 cm^{-1} beim Wechsel des Lösungsmittels Dichlormethan zu Acetonitril beobachtet.

Bande II ist auch in den Untereinheiten zu beobachten und im Vergleich zu diesen Übergängen nur gering verschoben. Die Peak-Fit-Analyse zeigt die Anwesenheit einer weiteren Bande bei etwa 34500 cm^{-1} , die entsprechend Bande III im einfach-verbrückten Dimer dem interMc LMCT-Übergang vom Ferrocen (cpe_1) zur Cobaltocenium-Untereinheit (cpd_{xz}^* ; LUMO) zugeordnet wird. Die weiteren Banden bei 36700 und 41680 cm^{-1} werden den aufgespaltenen Cobaltocenium-(interMc) Ligand-Metall Charge-Transfer Übergängen zugeordnet (Bande IV_a und IV_b). Gleiches gilt auch für die Banden VI_a und VI_b, die zu den entsprechenden Übergängen auf der Ferrocen-Untereinheit gehören. Bande V ist wiederum eine neue Eigenschaft im Dimer und wird analog zum FcCcPF_6 dem $\text{cpd}_{\text{xz}}^{\text{Fe}} \rightarrow \text{cpd}_{\text{xz}}^{\text{Co}}$ Übergang zugeordnet.

Zusammenfassend kann also auf Basis der Molekülorbitalbetrachtungen und den TD-DFT-Berechnungen sowie der Eigenschaften der monomeren Untereinheiten das gesamte optische Spektrum von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat interpretiert und zugeordnet werden. Neben den intra-Metallocen Ligandenfeldübergängen II sowie den aufgespaltenen LMCT-Übergängen IV und VI werden in beiden Verbindungen weitere Übergänge beobachtet, die neuen inter-Metallocen-Anregungen I, III und V zugeordnet werden können. Diese besitzen sowohl MMCT- (Bande I und V) als auch LMCT-Charakter (Bande III) und können nun verwendet werden, um entsprechende Orbitalwechselwirkungen zu untersuchen, wie es für die niederenergetischen Banden I exemplarisch in Abschnitt 5 gezeigt wird.

4.2 Optische Spektroskopie an den homobimetallischen Verbindungen

Abbildung 4-7 zeigt die Absorptions-Spektren des Biferrocenium-Hexafluorophosphats im Spektralbereich zwischen 50000 und 2500 cm^{-1} zusammen mit denen der formal im Dimer enthaltenen Untereinheiten Ferrocen und Ferrocenium-Hexafluorophosphat sowie der neutralen Stammverbindung Biferrocen.

Das neutrale Biferrocen zeigt zwei intensive Absorptionen bei 49261 cm^{-1} sowie 45454 cm^{-1} . Diese Übergänge sind in Lage und Intensität vergleichbar mit der intensiven Bande bei 50000 cm^{-1} im Ferrocen. Hier wird diese Bande dem Ligand-Metall Charge-Transfer von den besetzten Ligandenorbitalen cpe_1' in das HOMO, den entarteten Satz von Metall-Ligand antibindenden Orbitalen cpd_{xz}^* und cpd_{yz}^* zugeordnet.⁶⁸ Vor dem Hintergrund der dichtefunktionaltheoretischen Rechnungen sowie der Bandenlage und Intensität ist es sehr wahrscheinlich, daß beide im Dimer auftretenden Banden auf diesen Charge-Transfer Übergang zurückzuführen sind und dieser im Biferrocen durch Symmetrierniedrigung aufspaltet, wie es auch schon im heterometallischen Pendant Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat beobachtet werden konnte. Weiterhin ist eine schwächere Bande bei 38461 cm^{-1} zu beobachten, die im Ferrocen den Schultern bei etwa 37000 cm^{-1} und 41000 cm^{-1} entspricht. Eine weitere, im Dimer zusätzlich auftretende Bande, ist die bei 33783 cm^{-1} .

Die oxidierte dimere Verbindung Biferrocenium-Hexafluorophosphat zeigt im höherenergetischen Bereich ähnliche optische Spektren. So findet man zwei Banden bei 49261 cm^{-1} und 45454 cm^{-1} , die auch hier den Ligand-Metall Charge-Transfer-Übergängen der Untereinheiten zuzuordnen werden. Diese besitzen jedoch verglichen mit der Neutralverbindung deutlich geringere Intensität. Weisen diese Übergänge im Biferrocen noch Extinktionskoeffizienten von 40000 bis 50000 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ auf, so liegen diese im Hexafluorophosphat-Salz nur noch bei etwa 15000 bis 25000 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Der starke Intensitätsverlust der Charge-Transfer-Bande ist auch bei der Oxidation des monomeren Ferrocens zu beobachten, wo dieser Effekt noch ausgeprägter ist. Die beiden weiteren Banden bei 39682 cm^{-1} und 34129 cm^{-1} können ebenfalls schon in der Neutralverbindung beobachtet werden. Gleiches gilt für die Bande bei 27322 cm^{-1} .

Optische Spektroskopie von Metallocen-Verbindungen

Neu im Spektrum der oxidierten Verbindung ist die Bande um 18000 cm^{-1} . In diesem Bereich (16000 cm^{-1} , siehe Abbildung 4-8) zeigt auch das oxidierte Ferrocen eine Absorption, die dort aber deutlich schwächer ist ($\epsilon \sim 400\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Im Ferrocenium-Ion zeigt diese Bande eine Schwingungsstruktur, die mit etwa 300 cm^{-1} der symmetrischen Metall-Ring-Schwingung entspricht. Dies sowie die Temperaturabhängigkeit der Bande sprechen nicht für einen Ligandenfeldübergang, und diese Bande wird daher dem Ligand-Metall Charge-Transfer aus den bindenden Ligandenorbitalen in das Loch im Satz der im Wesentlichen nichtbindenden Metallorbitale $d_{x^2-y^2}$ und d_{xy} zugeordnet.⁶⁸ Diese Bande wird daher auch im Dimer diesem Loch-Übergang zugeordnet, ist jedoch hier wiederum aufgespalten, wie insbesondere auch das Spektrum der diethylierten Verbindung in Dichlormethan zeigt (Abbildung 4-10). Hierbei ist anzumerken, daß die nicht alkylierte Stammverbindung im Prinzip identische Spektren zeigt, jedoch aufgrund der schlechteren Löslichkeit nicht in so geringen Schichtdicken gemessen werden kann und somit im Bereich unterhalb 2500 cm^{-1} in Lösung schlechter zugänglich war.

Abbildung 4-10 zeigt ein weiteres Merkmal der oxidierten Spezies im IR-Bereich unterhalb von 10000 cm^{-1} . Hier sind zwei Banden zu finden, deren Maxima bei etwa 3900 cm^{-1} und 5000 cm^{-1} liegen. Die Lösungsmittelabhängigkeit zeigt eindeutig, daß es sich hierbei um *zwei* Banden handelt, deren Maxima je nach Lösungsmittel bei etwa 3700 bis 4000 cm^{-1} und 4900 bis 5500 cm^{-1} liegen. Die Lösungsmittelabhängigkeit der niederenergetischen Bande ist mit einer Verschiebung (Dichlormethan-Acetonitril) von etwa 300 cm^{-1} deutlich schwächer ausgeprägt als die der höherenergetischen mit etwa 600 cm^{-1} . Weiterhin ist auffällig, daß die Intensität der niederenergetischen Bande in allen nicht-halogenierten Lösungsmitteln deutlich geringer ist als in Dichlormethan oder Chloroform. Die Analyse der Banden zeigt (siehe Abbildung 4-11), daß eine zufriedenstellende Beschreibung dieses Absorptionsprofils mit zwei Banden nur unter Verwendung eines sehr asymmetrischen Profils für die höherenergetische Bande bei etwa 5300 cm^{-1} möglich ist.

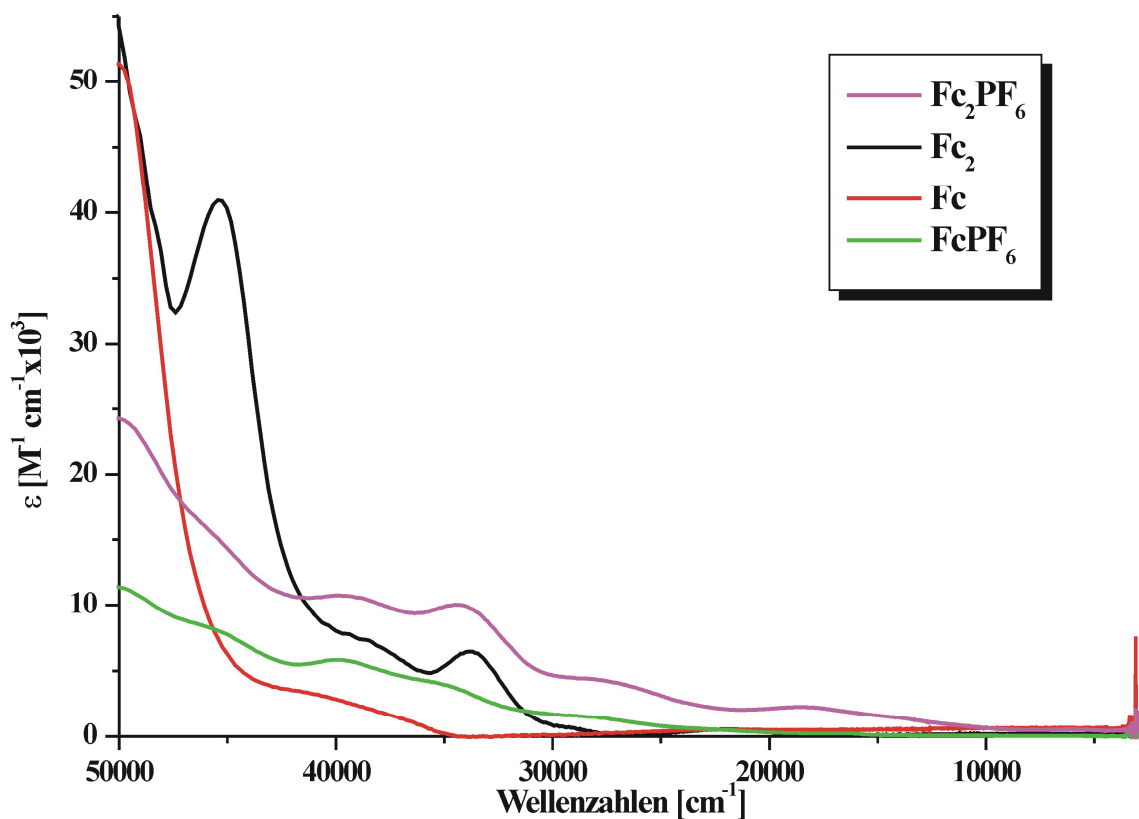


Abbildung 4-7: UV-VIS-NIR-MIR-Spektrum von Biferrocenium-Hexafluorophosphat (Fc_2PF_6) zusammen mit denen der formal enthaltenen Untereinheiten Ferrocen (Fc) und Ferrocenium-Hexafluorophosphat (FcPF_6) sowie der neutralen Stammverbindung Biferrocen (Fc_2) in Acetonitril- d_3 .

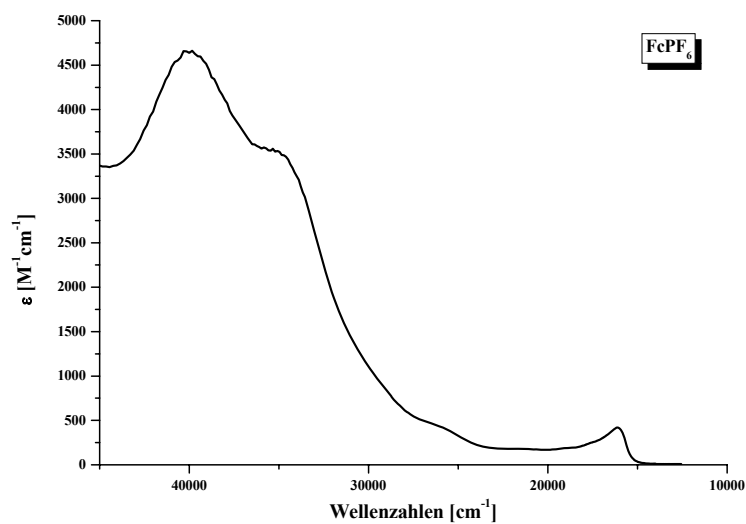


Abbildung 4-8: UV-VIS-NIR-Spektrum von Ferrocenium-Hexafluorophosphat, 300 K, KBr-Pressling.

Optische Spektroskopie von Metallocen-Verbindungen

Verbindung	$h\nu_{\max}[\text{cm}^{-1}]$ ($\epsilon_{\max} [\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}]$)
Fc₂PF₆	49500 (23800), 45660 (15425), 39682 (10700), 34129 (9970), 27322 (4190), 18248 (2240), 14137 (1520)
Fc₂	49261 (47303), 45454 (40900), 38461 (7310), 33783 (6470), 22271 (531)
Fc	50000 (52000), 41152 (3280), 37700 (1690), 22000 (23)
FcPF₆	49500 (11130), 45248 (7790), 39680 (5830), 35460 (4140), 29154 (1590), 22400 (530), 19200 (299), 19200 (389)

Abbildung 4-9: UV-VIS-NIR-MIR-Daten von Biferrocenium-Hexafluorophosphat (Fc₂PF₆), Ferrocen (Fc) und Ferrocenium-Hexafluorophosphat (FcPF₆) sowie Biferrocen (Fc₂) in Acetonitril-d₃.

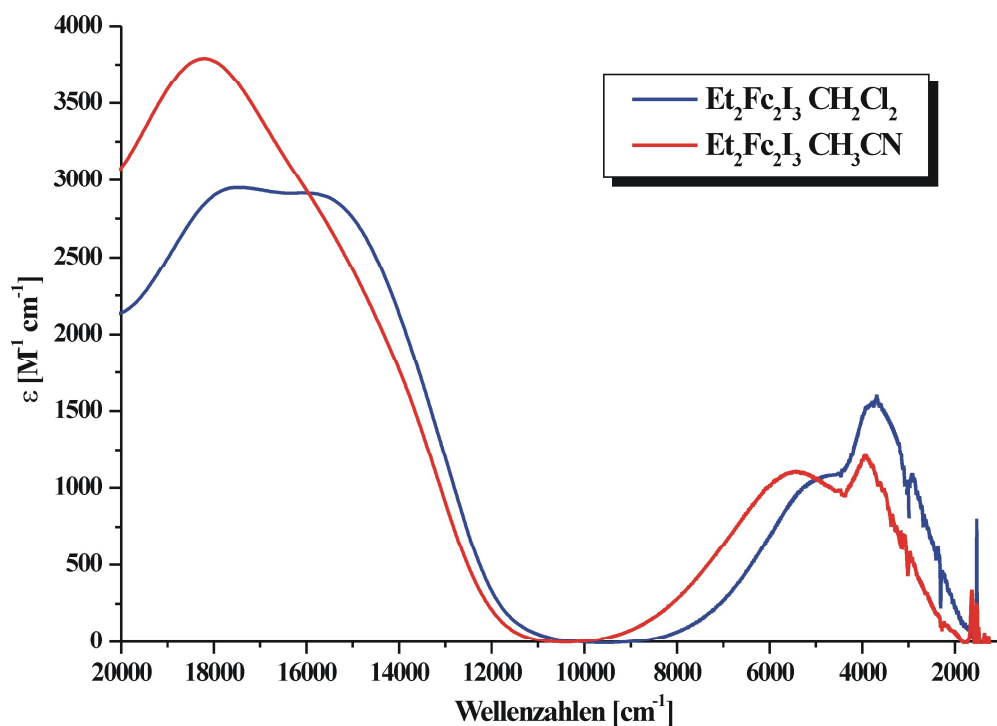


Abbildung 4-10: Niederenergetischer Bereich der optischen Spektren von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid in Dichlormethan und Acetonitril, CaF₂-Zelle (300 K).

1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid		
Lösungsmittel	$h\nu_{\max}$ Bande II	$h\nu_{\max}$ Bande I
Acetonitril-d ₃	5437 cm ⁻¹	3931 cm ⁻¹
Dichlormethan-d ₂	4863 cm ⁻¹	3715 cm ⁻¹
Tetrahydrofuran-d ₈	5284 cm ⁻¹	3908 cm ⁻¹
Aceton-d ₆	5496 cm ⁻¹	3615 cm ⁻¹
Chloroform-d ₃	4880 cm ⁻¹	3730 cm ⁻¹

Tabelle 4-3: Lösungsmittelabhängigkeit der niederenergetischen Banden von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid.

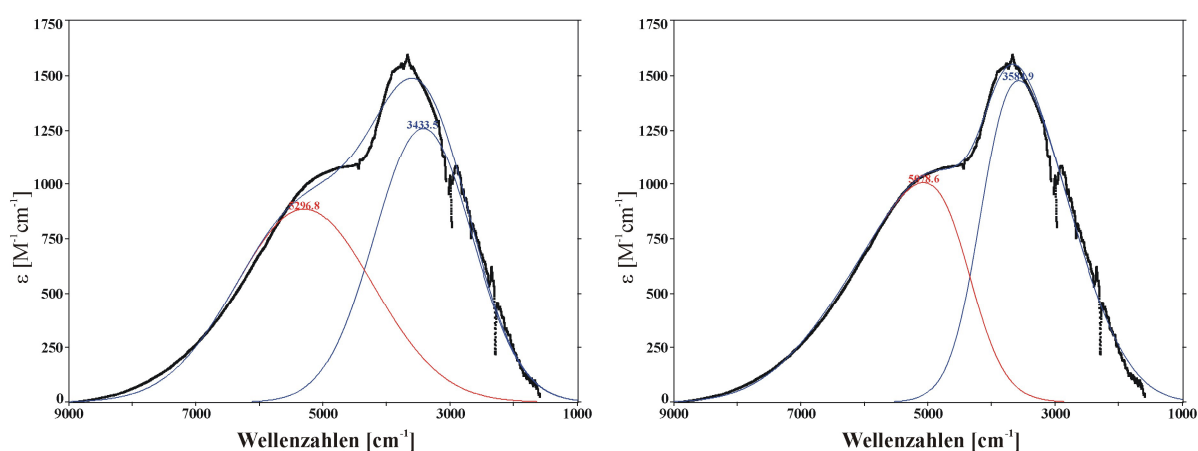


Abbildung 4-11: Peak-Fit-Analyse der niederenergetischen Übergänge im 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid, links mit Gauß- Linienprofilen, rechts mit asymmetrischen Linienformfunktionen beschrieben.

Interessanterweise unterscheiden sich die Spektren dieser Verbindung in KBr-Presslingen im niederenergetischen Bereich etwas von denen in Lösung. Während die Extinktion in Lösung im Bereich um 10000 cm^{-1} Null ist, hat man in den KBr-Presslingen neben den Banden bei etwa 15000 und 18000 cm^{-1} sowie den niederenergetischen Banden bei etwa 5000 und 3700 cm^{-1} (in den Festkörperspektren sind diese Banden zu etwas kleineren Wellenzahlen verschoben) eine weitere Bande bei etwa 9000 cm^{-1} , die in den Lösungsmittelspektren entweder stark verschoben und von vernachlässigbarer Intensität oder gar nicht zu beobachten ist. Diese Bande ist auch in den Festkörperspektren des Hexafluorophosphats zu beobachten; das Triiodid-Gegenion, das in KBr-Presslingen über den gesamten Vis-Bereich eine breite Absorption zeigt, in Lösung jedoch deutlich schmalere Banden zeigt, scheidet somit als Ursache für diese Bande aus. Die Tatsache, daß diese Bande nur in den Festkörperspektren der KBr-Presslinge zu beobachten ist, nicht jedoch in den Lösungsmittelspektren und in den Spektren der Polystyrolfilme des 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodids, führt zu dem

Optische Spektroskopie von Metallocen-Verbindungen

Schluß, daß es sich dabei um einen intermolekularen (inter-Dimer-) Charge-Transfer im Kristall handelt. Ähnliches ist auch schon am Trichloracetat-Salz des monomeren Ferrocenium-Kations beobachtet worden, wo an Einkristallen eine zusätzlich Bande beobachtet wurde, die in Lösung nicht vorhanden ist, oder nur geringe Intensität besitzt. Als mögliche Ursache dieser Bande wird hier ebenfalls ein intermolekularer Charge-Transfer genannt.⁶⁸

Die Bande um 5000 cm^{-1} wird in der Literatur als intervalente Charge-Transfer-Bande (IVCT) interpretiert, die Existenz der niederenergetischsten Bande bei etwa 3500 cm^{-1} wurde trotz zahlreicher Untersuchungen der optischen Eigenschaften dieser Substanzfamilie bisher nicht erwähnt.^{85,86,87,88,89,90,91,92,93,94} Aufgrund des in 3.7.1 erläuterten Molekülorbital-Schemas werden beide Banden dem intervalenten Charge-Transfer zugeordnet und als solche in Abschnitt 6 analysiert.

Abbildung 4-14 zeigt die Temperaturabhängigkeit der niederenergetischen Banden in KBr-Presslingen. Auffällig ist hier, daß beide Banden bei tieferen Temperaturen eine höhere maximale Extinktion zeigen, die Bande bei 3000 cm^{-1} zeigt die Intensitätszunahme hierbei etwa im Zentrum, die höherenergetische Bande bei etwa 5000 cm^{-1} jedoch auf der niederenergetischen Flanke.

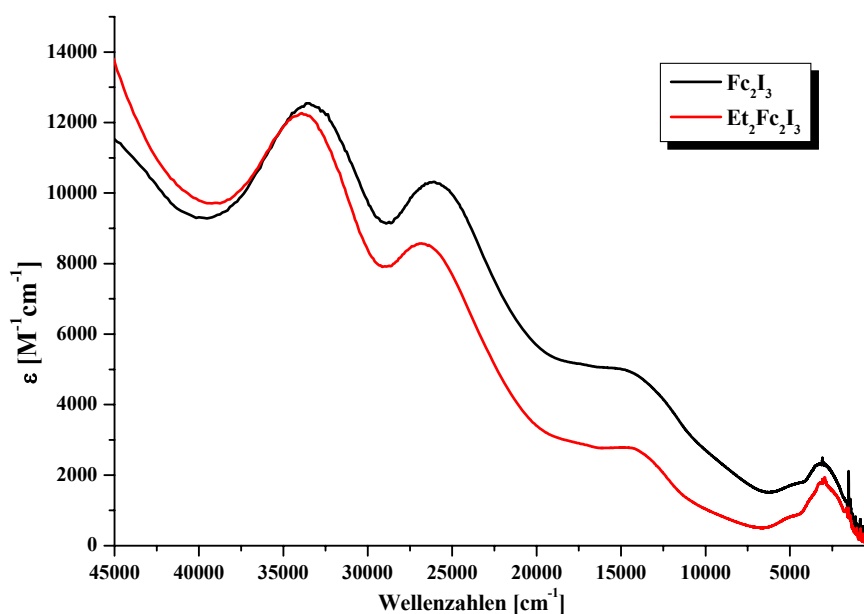


Abbildung 4-12: VIS-NIR-MIR-Spektren von Biferrocenium-Triiodid (Fc_2I_3) und 1'-1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid ($\text{Et}_2\text{Fc}_2\text{I}_3$) in KBr-Presslingen (300 K).

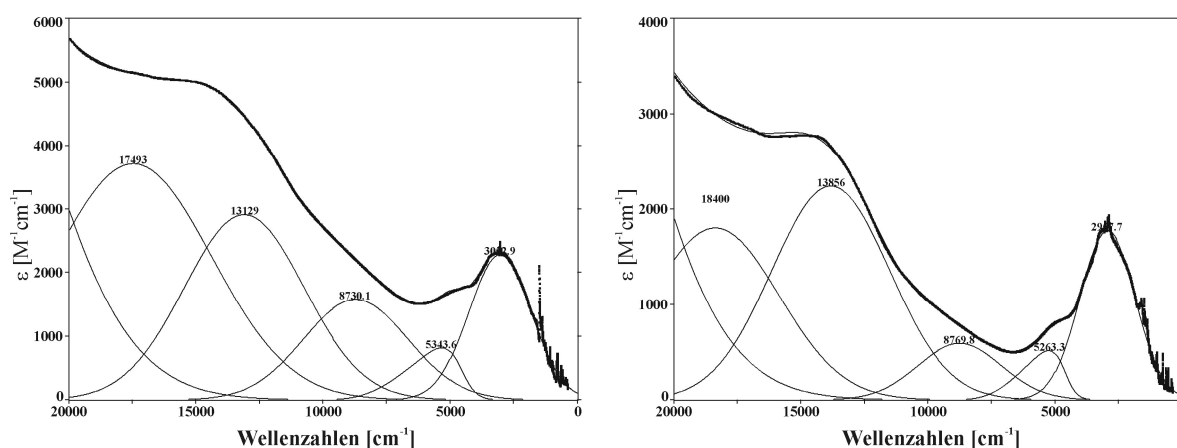


Abbildung 4-13: Peak-Fit-Analyse der KBr Spektren von Biferrocenium-Triiodid (links) und Diethylbiferrocenium-Triiodid (rechts).

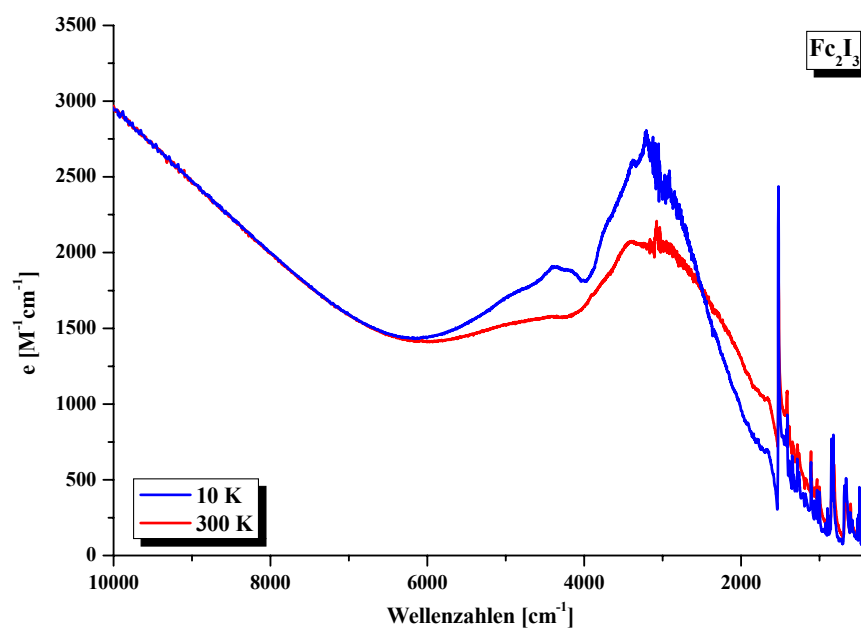


Abbildung 4-14: Temperaturabhängigkeit der Festkörperspektren (KBr) von Biferrocenium-Triiodid (Fc_2I_3).

Im Gegensatz zu den Festkörperspektren zeigt das in Abbildung 4-16 gezeigte Absorptionsspektrum in einer Polystyrolmatrix keine bemerkenswerte Temperaturabhängigkeit. Weiterhin ist dieses Spektrum eher mit dem Lösungsmittel-Spektrum in Dichlormethan zu vergleichen.

Optische Spektroskopie von Metallocen-Verbindungen

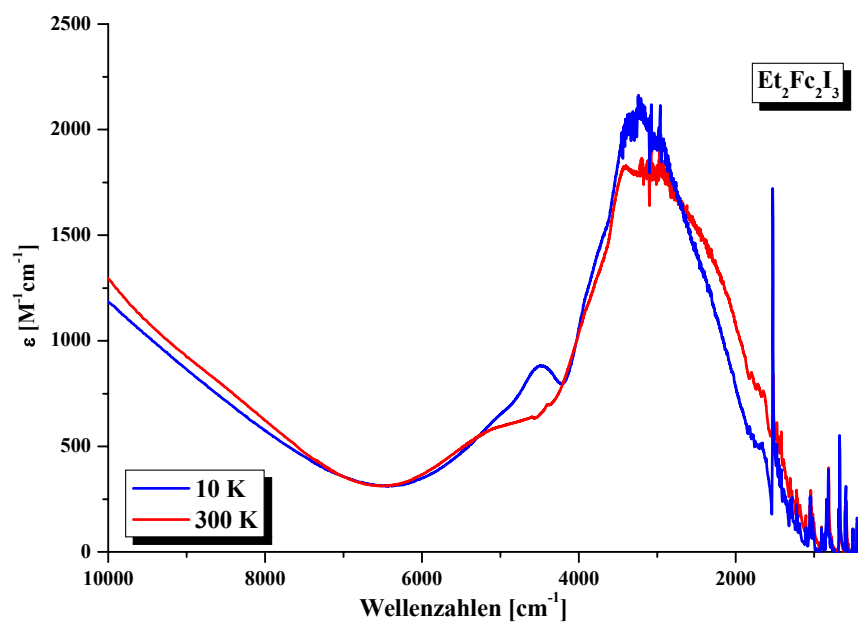


Abbildung 4-15: Temperaturabhängigkeit der Festkörperspektren (KBr) von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid ($\text{Et}_2\text{Fc}_2\text{I}_3$).

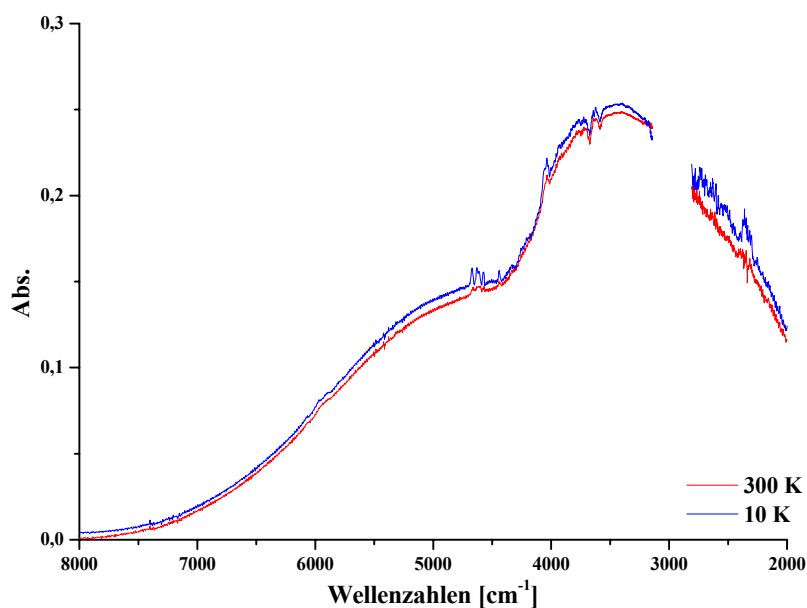


Abbildung 4-16: MIR-NIR-Absorptions-Spektrum von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid in einer Polystyrolmatrix.

Die niederenergetischen Banden bei etwa 3500 cm^{-1} und 5000 cm^{-1} werden vor dem Hintergrund des im Abschnitt 3.7.1 diskutierten Molekülorbital-Schemas den intervalenten Charge-Transfer-Banden IVCT-1 und IVCT-2 zugeordnet und in Abschnitt 6.7 weiter analysiert.

4.3 Optische Spektroskopie der Biferrocenylen-Verbindungen

Abbildung 4-17 zeigt die Absorptions-Spektren der doppelt-verbrückten Verbindung Biferrocenylen sowie des entsprechenden gemischtvalenten Kations Biferrocenylenium-Hexafluorophosphat zusammen mit denen der formal enthaltenen Untereinheiten Ferrocen und Ferrocenium-Hexafluorophosphat. Wie schon im einfach-verbrückten Biferrocen beobachtet, führt die Kopplung der Metallocen-Einheiten zu einer neuen Bande im ultravioletten Bereich. Jedoch ist hier die Intensität dieser zusätzlichen Bande bei 44840 cm^{-1} mit einem Extinktionskoeffizienten von $9500\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ geringer als es beim Biferrocen der Fall ist. Dennoch wird auch hier diese neue Bande der Aufspaltung des Ligand-Metall Charge-Transfer innerhalb der Ferrocen-Untereinheiten zugeordnet. In der oxidierten Verbindung nimmt jedoch im Gegensatz zu den beim Biferrocen beobachteten Ergebnissen die Intensität der optischen Banden zu. So zeigt das Spektrum vom BFFe_2PF_6 eine breite, intensive Bande oberhalb 45000 cm^{-1} sowie weitere Banden bei 41490 cm^{-1} , 36900 cm^{-1} und 30300 cm^{-1} .

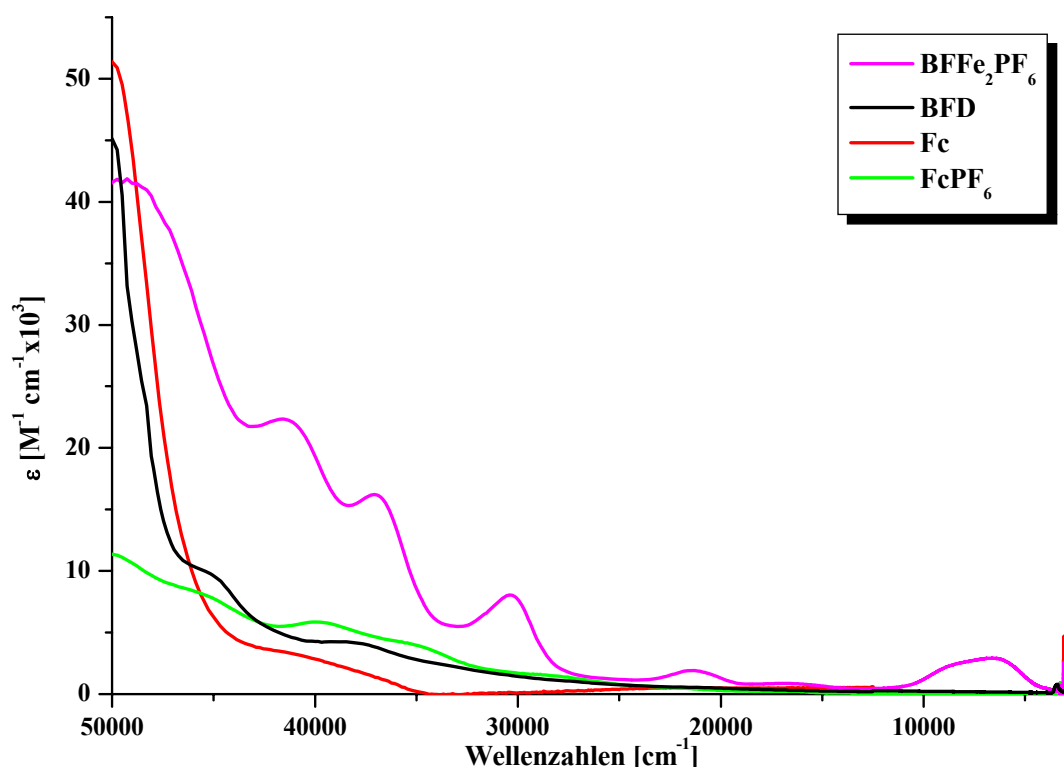


Abbildung 4-17: UV-VIS-NIR-MIR-Spektren von Biferrocenylenium-Hexafluorophosphat (BFFe_2PF_6) zusammen mit denen der formal enthaltenen Untereinheiten Ferrocen (Fc) und Ferrocenium-Hexafluorophosphat (FcPF_6) in Acetonitril sowie der neutralen Stammverbindung Biferrocenylenium (BFFe_2) in KBr, 300 K.

Optische Spektroskopie von Metallocen-Verbindungen

Bei etwa 17000 cm^{-1} , also in dem Bereich, in dem der Loch-Übergang im Ferrocenium-Kation zu finden ist, liegt eine breite Bande, die auch hier dem Übergang von den Ligandenorbitalen in das SOMO zugeordnet wird. Wesentliches neues Merkmal der oxidierten Verbindung ist die intensive Bande bei 8400 cm^{-1} mit einer Schulter bei 6493 cm^{-1} . Dieser Übergang wird im Biferrocenylen-Kation dem intervalenten Charge-Transfer zugeordnet und ist als solcher in der Literatur auch untersucht.⁹⁵

Im Gegensatz zu den in den einfach-verbrückten Verbindungen auftretenden niederenergetischen Banden zeigt die im Biferrocenylenium keine signifikante Lösungsmittelabhängigkeit. Die Lösungsmittelabhängigkeit der optischen Charge-Transfer-Banden beruht auf dem Stark-Effekt und kann beobachtet werden, wenn das Molekül im Grundzustand ein Dipolmoment aufweist und sich das Lösungsmittel entsprechend diesem Dipolmoment um das Molekül anordnet, so daß die Lage des Übergangs von den Donoreigenschaften und der Polarität des Lösungsmittels abhängig wird. Da hier keine Lösungsmittelabhängigkeit beobachtet wird, ist die Ladung im Biferrocenylenium Kation in Lösung scheinbar gleichmäßig über das Molekül verteilt, so daß kein Dipolmoment resultiert.

Verbindung	$h\nu_{\max}[\text{cm}^{-1}] (\epsilon_{\max} [\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}])$
BFFe₂PF₆	49500 (41500), 46270 (33700), 41493 (22300), 36900 (16150), 30300 (8010), 25800 (1240), 21370 (1900), 16920 (865), 8403 (2440), 6493 (2900)
BFFe₂	49500 (40500), 44840 (9500), 38910 (4300), 21230 (540)
Fc	50000 (52000), 41152 (3280), 37700 (1690), 22000 (23)
FcPF₆	49500 (11130), 45248 (7790), 39680 (5830), 35460 (4140), 29154 (1590), 22400 (530), 19200 (299)

Tabelle 4-4: UV-VIS-NIR-MIR-Daten von Biferrocenylenium-Hexafluorophosphat (BFFe₂PF₆), Ferrocen (Fc) und Ferrocenium-Hexafluorophosphat (FcPF₆) in Acetonitril sowie Biferrocenylenium (BFFe₂) in KBr, 300 K.

Die Temperaturabhängigkeit des niederenergetischen Übergangs zeigt Abbildung 4-18. Die Temperaturabhängigkeit dieser Bande ist weniger stark ausgeprägt als in den einfachverbrückten Biferrocenen und liefert keine Schwingungsstruktur, sondern führt hauptsächlich zu einer Verringerung der Linienbreite.

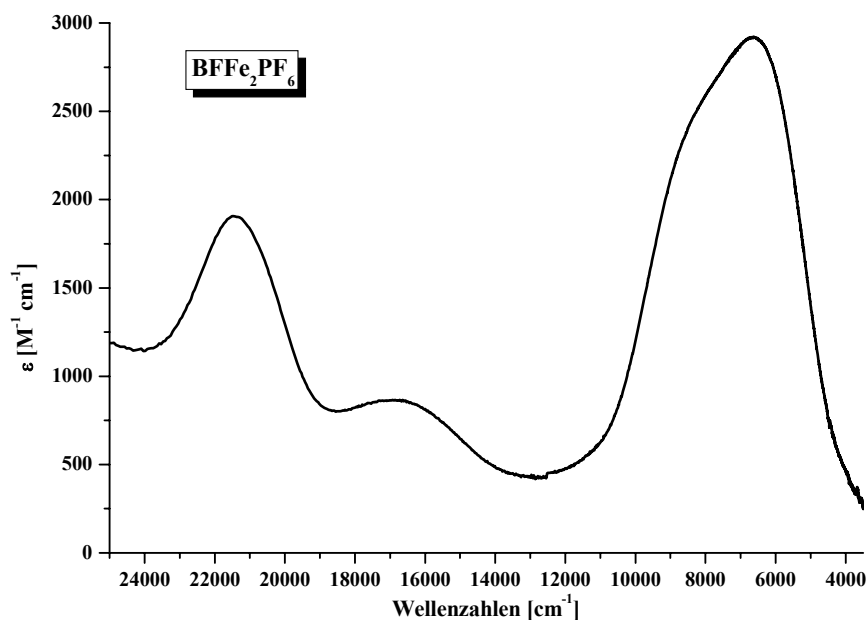


Abbildung 4-18: VIS-NIR-Spektrum von Biferrocenylenium-Hexafluorophosphat in Acetonitril.

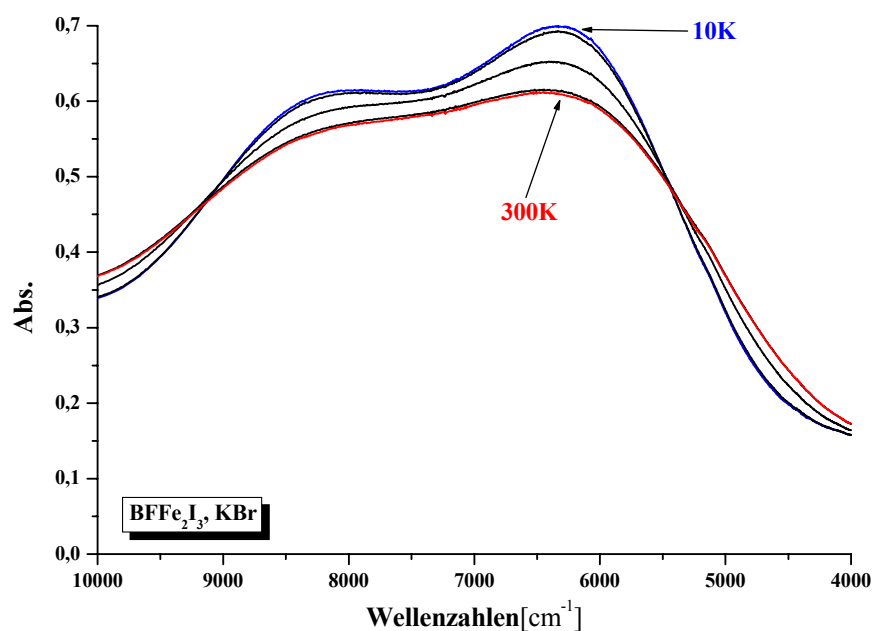


Abbildung 4-19: Temperaturabhängigkeit der Festkörperspektren (KBr) von Biferrocenylenium-Triiodid (BFe_2I_3).

Optische Spektroskopie von Metallocen-Verbindungen

Analog zu den niederenergetischen Banden der einfach-verbrückten Verbindungen Biferrocenium-Triiodid und 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid werden die Banden bei 6000 cm^{-1} und 8000 cm^{-1} im doppelt-verbrückten Biferrocenylenium-Triiodid den Übergängen IVCT-1 und IVCT-2 zugeordnet und in Abschnitt 6.7.4 analysiert.

5 Intermolekulare Wechselwirkungen der heterobimetallischen Verbindungen: Theoretische und spektroskopische Analyse

Gemischivalente Verbindungen zeigen häufig intensive Absorptionen im nahen Infrarot oder sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Die dazugehörigen Übergänge werden intervalenten Charge-Transfer-Anregungen (IVCT) zugeschrieben, bei denen ein Elektron vom Metallzentrum auf der einen Seite des Dimers auf die andere Seite angeregt wird. In den untersuchten Bimetalloccen-Verbindungen entspricht dies einer Anregung von einer $M_A^{2+} - M_B^{3+}$ - in eine $M_A^{3+} - M_B^{2+}$ - Konfiguration. Hush hat eine theoretische Beschreibung entwickelt, mit deren Hilfe sich solche Systeme analysieren lassen.² In diesem Modell ist die Energie des intervalenten Übergangs abhängig von der Änderung der Geometrie und der Bindungslängen der beiden „Donor-“ und „Akzeptor-“ Untereinheiten, jedoch relativ unabhängig von der Delokalisation des Grundzustandes. Weiterhin ist die Intensität der Bande mit dem Abstand der beiden Metallzentren voneinander sowie der Wechselwirkung zwischen beiden Untereinheiten korreliert. Jedoch sind einige Annahmen von Hush nur bei schwacher Wechselwirkung der Untereinheiten gültig.

Die heterobimetallischen Bimetalloccen-Verbindungen besitzen mit den Fe(II)- und Co(III)-Untereinheiten formal Edelgaskonfiguration und zeigen daher eine große Stabilität dieser Konfiguration, wie auch die Molekülorbital-Schemata dieser Verbindungen zeigen. Dennoch zeigen sich auch hier niederenergetische optische Übergänge (siehe Abschnitt 4.1), die im Folgenden auf Basis der Hush-Beziehungen analysiert werden.

5.1 Bestimmung des elektronischen Wechselwirkungsparameters (V_{ab}) sowie des orbitalen Mischungskoeffizienten α für FcCcPF_6

Exemplarisch wird hier die Bande I (siehe Abbildung 4-4) analysiert, die dem HOMO-LUMO Übergang zugeordnet wird. Die optimierte Struktur besitzt C_s -Symmetrie (siehe auch Tabelle 5-1) und die $d_{x^2-y^2}$ - und d_{xz} -Orbitale mischen in der Weise, daß das Fe- $d_{x^2-y^2}$ -HOMO (<85>) einen Anteil vom Co- d_{xz} -LUMO (<86>) hat.

	FcCcPF_6	BFFeCoPF_6	
	C_s	C_{2v}	C_2 (twisted)
HOMO	A'	A_1	A
LUMO	A'	B_1	B
HOMO-1	A''	B_2	B
LUMO+1	A''	A_2	A

Tabelle 5-1: Symmetrien der beteiligten Grenzorbitale der optimierten Strukturen von FcCcPF_6 (FcCc^+) und BFFeCoPF_6 (BFFeCo^+).

Weiterhin besitzt das Cobalt- d_{xz} -LUMO einen geringen Eisen- $d_{x^2-y^2}$ -HOMO-Anteil. Der Orbital-Mischungskoeffizient α ist definitionsgemäß positiv, die entsprechenden Phasen in den optimierten Strukturen FcCc^+ und BFFeCo^+ beruhen auf der Tatsache, daß die Metallocen-Einheiten über den Fulvalenid-Liganden verbunden sind und nicht über direkte Metall-Metall-Wechselwirkungen. Es wird angenommen, daß die Eisen- und Cobalt-d-Orbitale mit den Ligandenorbitalen (Cp) wie in Ferrocen und Cobaltocenium-Ion mischen, im Endeffekt werden Orbitale der Untereinheiten betrachtet:

$$\text{HOMO} = \sqrt{1-\alpha^2} d_{x^2-y^2}^{\text{Fe}} - \alpha d_{xz}^{\text{Co}} \quad 5-1$$

$$\text{LUMO} = \sqrt{1-\alpha^2} d_{xz}^{\text{Co}} + \alpha d_{x^2-y^2}^{\text{Fe}} \quad 5-2.$$

Das Dipol-Matrix-Übergangselement zwischen diesen beiden Orbitalen ist näherungsweise gegeben durch

$$\langle \text{HOMO} | \underline{\mu} | \text{LUMO} \rangle = \sqrt{1-\alpha^2} \alpha \left(\langle d_{x^2-y^2}^{\text{Fe}} | \underline{\mu} | d_{x^2-y^2}^{\text{Fe}} \rangle - \langle d_{xz}^{\text{Co}} | \underline{\mu} | d_{xz}^{\text{Co}} \rangle \right) \approx \alpha r \quad 5-3$$

mit r als Metall-Metall-Abstand. Das gleiche gilt für das HOMO-1 <84> und das LUMO+1 <87> (Fe- d_{xy} sowie Co- d_{yz}), die beide A'' -Symmetrie besitzen. In diesem Fall sind beide Orbitale jedoch vollständig auf den Untereinheiten lokalisiert, so daß das Übergangsdipolmatrixelement verschwindet. Der elektronische Grundzustand ist durch

$$\Psi^{\text{GS}} = \left| \text{HOMO}^+ \text{HOMO}^- \right| \quad 5-4$$

gegeben und der Singulett HOMO-LUMO angeregte Zustand durch

$$\Psi^{\text{ES}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left| \text{HOMO}^+ \text{LUMO}^- \right| - \left| \text{HOMO}^- \text{LUMO}^+ \right| \right\} \quad 5-5.$$

Also erhält man

$$\langle \Psi^{\text{GS}} | \underline{\mu} | \Psi^{\text{ES}} \rangle = \sqrt{2} \langle \text{HOMO} | \underline{\mu} | \text{LUMO} \rangle = \sqrt{2} \alpha r \quad 5-6.$$

Weiterhin ist die Intensität der Bande I unter Annahme einer Gauß-Linienform gegeben durch

$$\begin{aligned} I_{\text{Band I}}^{\text{Band I}} &= \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = 1.067 \varepsilon_{\text{max}} \Delta_{1/2} = \left| \langle \Psi^{\text{GS}} | \underline{\mu} | \Psi^{\text{ES}} \rangle \right|^2 2.511 \cdot 10^3 \tilde{\nu}_{\text{max}} \\ &= 2 \left| \langle \text{HOMO} | \underline{\mu} | \text{LUMO} \rangle \right|^2 2.511 \cdot 10^3 \tilde{\nu}_{\text{max}} = 2 \alpha^2 r^2 2.511 \cdot 10^3 \tilde{\nu}_{\text{max}} \quad 5-7 \end{aligned}$$

mit der Halbwertsbreite $\Delta_{1/2}$ (full width at half maximum; FWHM in Wellenzahlen), der Peaklage $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ (in Wellenzahlen) und der Intensität der Bande ε_{max} (in $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Die Kombination der Gleichungen 5-6 und 5-7 liefert durch Auflösen nach α :

$$\sqrt{2} \alpha = 2.05 \cdot 10^{-2} \sqrt{\frac{\varepsilon_{\text{max}} \Delta_{1/2}}{r^2 \tilde{\nu}_{\text{max}}}} \quad 5-8,$$

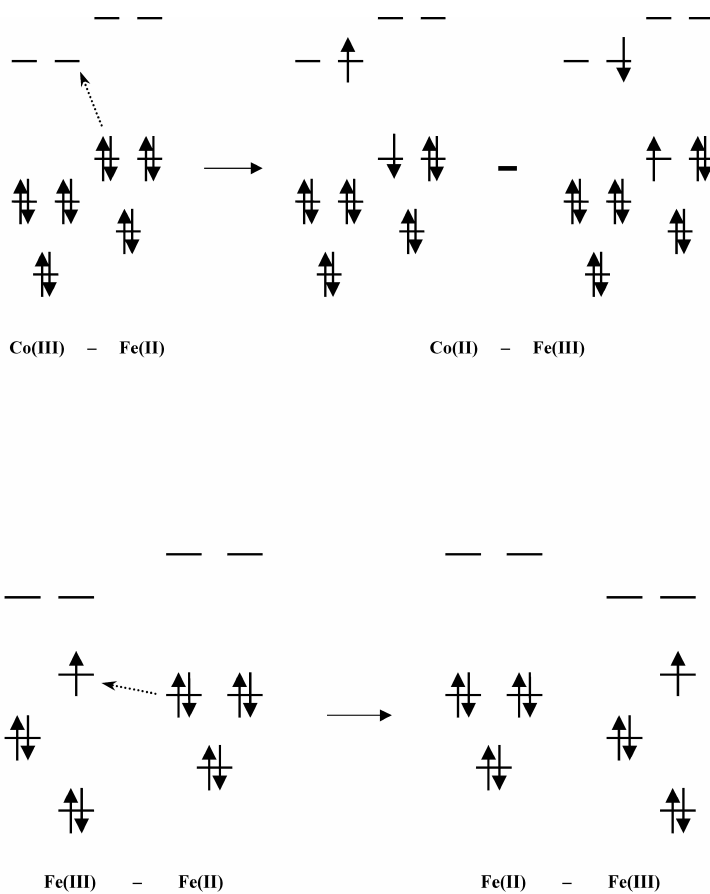
Analyse der Wechselwirkungen: heterobimetallische Verbindungen

oder mit dem elektronischen Kopplungs-Matrixelement V_{AB} zwischen $d_{x^2-y^2}^{\text{Fe}}$ und d_{xz}^{Co} , das wie folgt mit dem Orbitalmischungskoeffizienten α zusammenhängt:

$$\alpha = \frac{|V_{AB}|}{\tilde{\nu}_{\max}} = \frac{|H_{AB}|}{hc\tilde{\nu}_{\max}} = \frac{\left| \langle d_{x^2-y^2}^{\text{Fe}} | H | d_{xz}^{\text{Co}} \rangle \right|}{hc\tilde{\nu}_{\max}} \quad 5-9$$

$$\sqrt{2} V_{AB} = 2.05 \cdot 10^{-2} \sqrt{\frac{\epsilon_{\max} \Delta_{1/2} \tilde{\nu}_{\max}}{r}} \quad 5-10.$$

Diese Zusammenhänge unterscheiden sich von denen von Hush¹ gegebenen um den Faktor $\sqrt{2}$, der daher rührt, daß der angeregte Zustand sich aus der Kombination von zwei Slater-Determinanten zusammensetzt (siehe auch Gleichung 5-5 sowie Schema 5-1).



Schema 5-1: Schematische Darstellung der MO-Schemata in einem Closed- und Open-Shell M(II)-M(III)-gemischtvalenten Dimer.

In einem Open-Shell gemischtvalenten Dimer werden sowohl Grund- als auch angeregter Zustand durch einfache Determinanten beschrieben, wenn bei dem IVCT-Übergang die Lage des SOMO von einem Metallzentrum zum anderen übertragen wird. Ähnlich dem IVCT eines solchen homobimetallischen gemischtvalenten Dimers hat der HOMO-LUMO angeregte Zustand im Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat die gleiche Symmetrie wie der Grundzustand und mischt daher mit diesem.

In einer Valenzbindungs-Konfigurations-Wechselwirkungs-Formulierung^{96,97} mischt der (ungestörte) Fe(III)-Co(II)-Singulett angeregte Zustand mit dem Koeffizienten $\sqrt{2}\alpha$ in den (ungestörten) Fe(II)-Co(III)-Grundzustand, was deutlich wird, wenn man die MO's 5-1 und 5-2 in die Grundzustandswellenfunktion 5-4 einsetzt und die Slaterdeterminante expandiert:

$$\begin{aligned} \Psi^{\text{GS}} &= (1 - \alpha^2) \left| d_{x^2-y^2}^{+ \text{Fe}} d_{x^2-y^2}^{- \text{Fe}} \right| - \sqrt{2} \alpha \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left| d_{x^2-y^2}^{+ \text{Fe}} d_{xz}^{- \text{Co}} \right| - \left| d_{x^2-y^2}^{- \text{Fe}} d_{xz}^{+ \text{Co}} \right| \right\} + \alpha^2 \left| d_{xz}^{+ \text{Co}} d_{xz}^{- \text{Co}} \right| \\ &\approx \left| d_{x^2-y^2}^{+ \text{Fe}} d_{x^2-y^2}^{- \text{Fe}} \right| - \sqrt{2} \alpha \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left| d_{x^2-y^2}^{+ \text{Fe}} d_{xz}^{- \text{Co}} \right| - \left| d_{x^2-y^2}^{- \text{Fe}} d_{xz}^{+ \text{Co}} \right| \right\} \end{aligned} \quad 5-11.$$

5.2 Bestimmung von V_{AB} und α für BFFeCoPF_6

Die Anwendung der für das FcCcPF_6 entwickelten Zusammenhänge auf das BFFeCoPF_6 ist nicht ohne weiteres möglich und bedarf einer etwas umfangreicheren Betrachtung. Die Symmetrie der optimierten Struktur BFFeCo^+ ist annähernd C_{2v} . Wie auch für das Ferrocenyl-Cobaltocenium-Ion sind die für den MMCT-Übergang in Betracht zu ziehenden Grenzorbitale das HOMO und HOMO-1 sowie das LUMO und LUMO+1. Beide Paare von Orbitalen sind annähernd entartet und besitzen A_1 - (HOMO), B_2 - (HOMO-1), B_1 - (LUMO) und A_2 -Symmetrie (LUMO+1) (siehe Tabelle 5-1). Da eine Mischung von Zuständen nur zwischen Orbitalen gleicher Symmetrie erlaubt ist, ist eine Wechselwirkung von Grund- und angeregtem Zustand wie im FcCcPF_6 für das BFFeCoPF_6 in der Punktgruppe C_{2v} verboten, und die Möglichkeit eines intensiven, niederenergetischen MMCT-Übergangs für die Bande I in dieser hohen Symmetrie somit ausgeschlossen.

Analyse der Wechselwirkungen: heterobimetallische Verbindungen

Dennoch existieren zwei elektrisch-Dipol erlaubte Übergänge vom HOMO <84> in das LUMO <85> sowie vom HOMO-1 <83> in das LUMO+1 <86>, welche beide X-polarisiert (also in Fulvalenid-Fulvalenid Richtung) sind. Hiervon wird der HOMO-1 <83> → LUMO+1 <86> Übergang von verschwindender Intensität sein, da <83> nahezu vollständig auf der Eisen-Seite lokalisiert ist. Daher ist nur der HOMO-LUMO Übergang <84> → <85> für die Bande I heranzuziehen. Hierzu wird die Zusammensetzung des HOMO sowie des LUMO in Anteilen der Orbitale der Untereinheiten explizit formuliert, wobei wieder angenommen wird, daß die Eisen- und Cobalt-d-Orbitale mit den Ligandenorbitalen (cp) wie in Ferrocen und Cobaltocenium-Ion mischen (im Endeffekt werden wieder Orbitale der Untereinheiten betrachtet):

$$\text{HOMO} = \sqrt{1-\xi^2} d_{x^2-y^2}^{\text{Fe}} - \xi d_{x^2-y^2}^{\text{Co}} \quad 5-12$$

sowie

$$\text{LUMO} = \sqrt{1-\eta^2} d_{xz}^{\text{Co}} - \eta d_{xz}^{\text{Fe}} \quad 5-13.$$

Das Dipolmatrix-Übergangselement für den HOMO-LUMO-Übergang im Dimer kann also wie folgt formuliert werden:

$$\begin{aligned} \langle \text{HOMO} | \underline{\mu} | \text{LUMO} \rangle &= \sqrt{1-\xi^2} \sqrt{1-\eta^2} \langle d_{x^2-y^2}^{\text{Fe}} | \underline{\mu} | d_{xz}^{\text{Co}} \rangle \\ &\quad - \sqrt{1-\xi^2} \eta \langle d_{x^2-y^2}^{\text{Fe}} | \underline{\mu} | d_{xz}^{\text{Fe}} \rangle - \sqrt{1-\eta^2} \xi \langle d_{x^2-y^2}^{\text{Co}} | \underline{\mu} | d_{xz}^{\text{Co}} \rangle \\ &\quad + \xi \eta \langle d_{x^2-y^2}^{\text{Co}} | \underline{\mu} | d_{xz}^{\text{Fe}} \rangle \end{aligned} \quad 5-14.$$

Der erste und der letzte Term können vernachlässigt werden, da die entsprechend beteiligten Orbitale auf unterschiedlichen Metallzentren lokalisiert sind. Die Matrixelemente der beiden mittleren Terme sind nahezu gleich, also:

$$\langle d_{x^2-y^2}^{\text{Fe}} | \underline{\mu} | d_{xz}^{\text{Fe}} \rangle \approx \langle d_{x^2-y^2}^{\text{Co}} | \underline{\mu} | d_{xz}^{\text{Co}} \rangle \equiv \langle d_{x^2-y^2}^{\text{M}} | \underline{\mu} | d_{xz}^{\text{M}} \rangle \quad 5-15$$

(M = Fe, Co). Unter Vernachlässigung quadratischer Terme kann Gleichung 5-12 also wie folgt formuliert werden:

$$\langle \text{HOMO} | \underline{\mu} | \text{LUMO} \rangle \approx -(\xi + \eta) \langle d_{x^2-y^2}^M | \underline{\mu} | d_{xz}^M \rangle \quad 5-16$$

und daher ist (siehe auch Gleichung 5-7)

$$I^{\text{Band I}} = 2 \cdot 2.511 \cdot 10^3 \tilde{\nu}_{\text{max}}^{\text{I}} (\xi + \eta)^2 \left| \langle d_{x^2-y^2}^M | \underline{\mu} | d_{xz}^M \rangle \right|^2 \quad 5-17$$

Dieser Zusammenhang läßt sich durch Vergleich mit der Intensität der Bande II bewerten. Im voll symmetrischen Dimer ist diese Bande auf die intra-Metalloccen Ligandenfeldübergänge der Untereinheiten zurückzuführen, also die Übergänge vom $d_{x^2-y^2}/d_{xy}$ -Satz der höchsten besetzten Orbitale in den niedrigsten unbesetzten d_{xz}/d_{yz} -Satz der Ferrocen und Cobaltocenium-Untereinheiten ($\langle 83 \rangle, \langle 84 \rangle \rightarrow \langle 87 \rangle, \langle 88 \rangle$ auf der Ferrocen-Untereinheit und $\langle 75 \rangle, \langle 76 \rangle \rightarrow \langle 85 \rangle, \langle 86 \rangle$ auf der Cobaltocenium-Untereinheit). In C_{2v} -Symmetrie sind nur die $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xz}$ sowie $d_{xy} \rightarrow d_{yz}$ Übergänge elektrisch-Dipol erlaubt, so daß

$$\begin{aligned} I^{\text{Band II}} &= 2 \cdot 2.511 \cdot 10^3 \tilde{\nu}_{\text{max}}^{\text{II}} \left\{ \left| \langle d_{x^2-y^2}^{\text{Fe}} | \underline{\mu} | d_{xz}^{\text{Fe}} \rangle \right|^2 + \left| \langle d_{x^2-y^2}^{\text{Co}} | \underline{\mu} | d_{xz}^{\text{Co}} \rangle \right|^2 \right. \\ &\quad \left. + \left| \langle d_{xy}^{\text{Fe}} | \underline{\mu} | d_{yz}^{\text{Fe}} \rangle \right|^2 + \left| \langle d_{xy}^{\text{Co}} | \underline{\mu} | d_{yz}^{\text{Co}} \rangle \right|^2 \right\} \\ &= 2 \cdot 2.511 \cdot 10^3 \tilde{\nu}_{\text{max}}^{\text{II}} \cdot \left\{ 2 \left| \langle d_{x^2-y^2}^M | \underline{\mu} | d_{xz}^M \rangle \right|^2 + 2 \left| \langle d_{xy}^M | \underline{\mu} | d_{yz}^M \rangle \right|^2 \right\} \quad 5-18. \end{aligned}$$

Die relativen Intensitäten der $d_{xy} \rightarrow d_{yz}$ -Übergänge im Verhältnis zu den $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xz}$ -Übergängen sind nicht bekannt. Als obere Grenze der Intensität von Bande I kann jedoch (unter der Annahme, daß die Übergangsenergien $\tilde{\nu}_{\text{max}}^{\text{I}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{max}}^{\text{II}}$ gleich sind) folgender Ausdruck formuliert werden:

$$I^{\text{Band I}} \leq \frac{(\xi + \eta)^2}{2} I^{\text{Band II}} \quad 5-19.$$

Analyse der Wechselwirkungen: heterobimetallische Verbindungen

Die Werte für ξ und η können aus dem Verhältnis der Orbitalkoeffizienten (siehe hierzu Tabelle 5-2) der reinen Eisen- und Cobaltd-Orbitale aus der optimierten Struktur **BFFeCo**⁺ mit 0.12 und 0.34 bestimmt werden.

		<84> HOMO	<85> LUMO
Co	d0	-0.07070	-0.00002
	d+2	0.06353	0.00004
	d-2	0.00001	0.64150
Fe	d0	0.65126	0.00001
	d+2	-0.38194	-0.00001
	d-2	0.00003	-0.23342

Tabelle 5-2: Relevante Grenzorital Metall-Orbital-Beiträge der optimierten Struktur **BFFeCo**⁺.

In C_{2v} -Symmetrie sollte die elektrisch-Dipol erlaubte Intensität der Bande I im **BFFeCoPF**₆ also weniger als 10 % der Intensität von Bande II besitzen. Da die beobachtete Intensität deutlich über diesem Limit liegt, muß die restliche Intensität auf einen IVCT-ähnlichen Metall-Metall Charge-Transfer zurückzuführen sein, der nur in einer niedersymmetrischen Struktur ($<C_{2v}$) auftreten kann.

Die Kristallstruktur³⁹ von **BFFeCoPF**₆ läßt vermuten, daß in dieser niedersymmetrischen Struktur die beiden Metalloccen-Einheiten gegeneinander verdreht sind, was zu einer Reduktion der Symmetrie nach C_2 führt. In dieser Punktgruppe resultieren Symmetrien von A, B, B und A, für HOMO, HOMO-1, LUMO und LUMO+1, so daß totalsymmetrische angeregte Zustände aus den Übergängen HOMO \rightarrow LUMO+1 sowie HOMO-1 \rightarrow LUMO resultieren. (siehe auch Tabelle 5-1). Eine Betrachtung der unterschiedlichen Überlappung der beteiligten Orbitale führt zu dem Schluß, daß die HOMO-1 \leftrightarrow LUMO-Wechselwirkung stärker sein wird als die HOMO \leftrightarrow LUMO+1-Wechselwirkung und der erste IVCT-ähnliche MMCT-Übergang dementsprechend intensiver sein wird.

Im Gegensatz zum elektrisch-Dipol erlaubten HOMO \leftrightarrow LUMO Übergang, der X-polarisiert (also in Fulvalenid-Fulvalenid Richtung) ist, wird dieser Übergang Z-polarisiert sein, die Anregung erfolgt also entlang der Metall-Metall-Achse.

Es können daher sowohl für FcCcPF_6 als auch für BFFeCoPF_6 der elektronische Wechselwirkungsparameter V_{AB} und der Orbitalmischungskoeffizient α mit den Gleichungen 5-8 und 5-10 ermittelt werden, wobei anzumerken ist, daß die damit erhaltenen Werte für das BFFeCoPF_6 ein oberes Limit darstellen, da hier ein Teil der Intensität der Bande I dem X-polarisierten, elektrisch-Dipol erlaubtem HOMO-LUMO Übergang zuzuschreiben ist, dessen Anteil in dieser Betrachtung nicht berücksichtigt wird. Der für die Bestimmung der Koeffizienten benötigte Metall-Metall-Abstand r läßt sich für das sehr starre Bisfulvalen-System aus der Kristallstruktur³⁹ mit (3.879 Å) bestimmen. In der, mittels DFT-optimierten, Struktur BFFeCo^+ beträgt der Metall-Metall-Abstand 3.96 Å.

Für das FcCcPF_6 kann dieser Abstand nicht ohne weiteres aus Daten der Einkristallstrukturanalyse entnommen werden. Auch wenn für verschiedene Bimetalloccen-Verbindungen eine *trans*-Konfiguration im Kristall nachgewiesen wurde,⁷⁷ so ist es doch möglich, daß in Lösung eine *cis*-Konfiguration vorliegt oder daß beide Metalloccen-Untereinheiten um die verknüpfende C-C Bindung frei rotieren. In diesem Fall müßte eine Spanne von 3.9 Å bis 5.1 Å für die möglichen Abstände innerhalb der *cis*- und der *trans*-Konfiguration für r herangezogen werden. Aus der in Kapitel 4.1 besprochenen Solvatochromie der Bande I kann jedoch, wie unten gezeigt, auf eine *trans*-Konfiguration auch in Lösung geschlossen werden. Daher wird der, aufgrund der optischen Daten der Bande I in verschiedenen Lösungsmitteln für das FcCcPF_6 bestimmte, Abstand von 5.1 Å für die Bestimmung von α verwendet.

Die aus der Analyse der Bande I erhaltenen Daten sind in Tabelle 5-3 gezeigt. Die Werte für den Orbitalmischungskoeffizienten α zeigen eine kleine, aber signifikante Wechselwirkung der beiden Metalloccen-Untereinheiten, wobei für das doppelt-verbrückte BFFeCoPF_6 eine schwächere Wechselwirkung erhalten wird als für die einfach-verbrückte Verbindung FcCcPF_6 . Dennoch sind beide Verbindungen im Wesentlichen auf der Fe(II)-Co(III)-Seite lokalisiert, wie auch die NMR-, Mößbauer- und magnetischen Untersuchungen zeigen.

	Acetonitril		Dichlormethan	
	FeC ₂ PF ₆	BFeCoPF ₆	FeC ₂ PF ₆	BFeCoPF ₆
$\tilde{\nu}_{max} (\epsilon_{max})/\text{cm}^{-1}(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	18115 (2480)	15174 (420)	17241 (2440)	14471 (320)
$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}(\text{exp.})/\text{cm}^{-1}$	4670	5060	4550	4580
$\Delta G^\circ / \text{cm}^{-1}$	10564	10564	10644	10644
λ / cm^{-1}	7551	4610	6596	3826
$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}(\text{theo.})/\text{cm}^{-1}$	4176	3263	3903	2972
V_{AB}/cm^{-1}	1301	671	1243	543
α	0.07	0.04	0.07	0.04

Tabelle 5-3: Ergebnisse der Analyse der Banden I gemäß Gleichung 5-8 und 5-10 entsprechend eines niederenergetischen MMCT.

5.3 Bestimmung der Reorganisationsenergien λ_R

Nach Hush¹ ist die Energie des optischen Übergangs

$$E_{op} = hc\tilde{\nu}_{max} \equiv hc\lambda_R \quad 5-20$$

in einem symmetrischen, gemischtvalenten Dimer (siehe Abbildung 5-1) durch die Reorganisationsenergie λ_R gegeben. Bei Einführung einer Asymmetrie in den Koordinationsphären der Metallzentren erhält man den Zusammenhang

$$\tilde{\nu}_{max} = \lambda_R + \Delta G^\circ (\text{cm}^{-1}) \quad 5-21,$$

wobei ΔG° die Differenz der Nullpunktenergien beschreibt, wie Abbildung 5-1 zeigt. Diese Energiedifferenz kann aus der Differenz der Redoxpotentiale der Untereinheiten bestimmt werden. Sofern diese einander nicht beeinflussen kann direkt die Differenz der Halbstufenpotentiale der Fe(II)/Fe(III)- und Co(II)/Co(III)-Redoxpaare verwendet werden. Für die untersuchten direkt gekoppelten Metallocene ist nicht davon auszugehen, daß die Redoxpotentiale im Dimer einander nicht beeinflussen. Es kann jedoch die Potentialdifferenz der monomeren Untereinheiten verwendet werden, da angenommen werden kann, daß sich die bei der Kopplung der beiden Metallocene auftretenden Effekte gegeneinander aufheben.

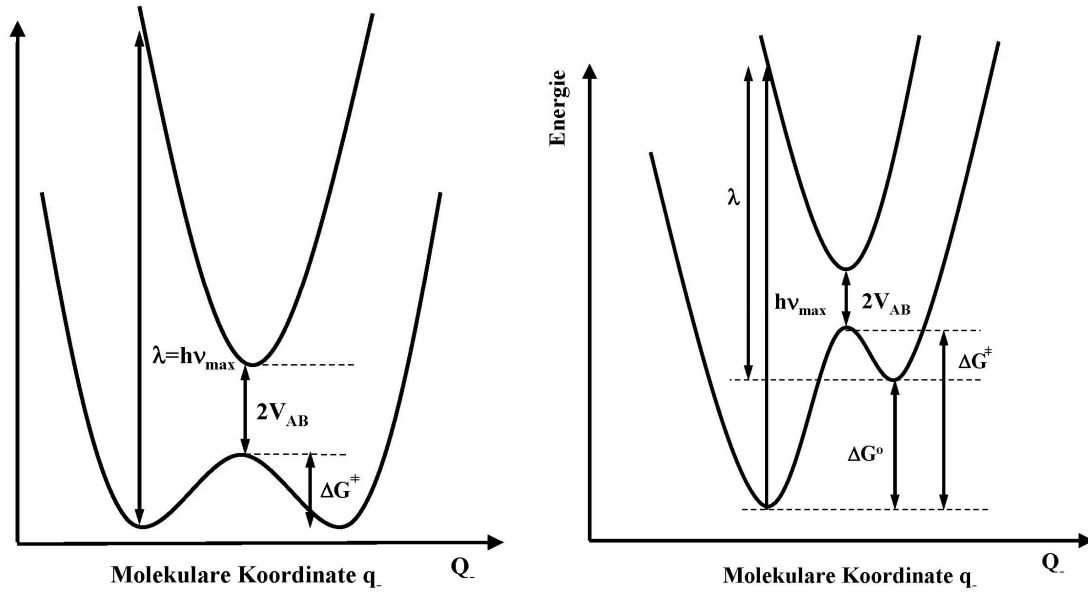


Abbildung 5-1: Potentialdiagramme eines symmetrischen (links) und asymmetrischen (rechts) Class II gemischtvalenten Dimers.

Für die unsubstituierten Untereinheiten Ferrocen und Cobaltocenium-Hexafluorophosphat ist diese Differenz 1.31 V in Acetonitril beziehungsweise 1.32 V in Dichlormethan.⁹⁸ Basierend auf diesen Werten erhält man Reorganisationsenergien λ_R von 7551 cm^{-1} und 4610 cm^{-1} (in Acetonitril) für FcCcPF_6 und BFFeCoPF_6 . In Dichlormethan werden λ_R Werte von 6596 cm^{-1} und 3826 cm^{-1} erhalten.

Die Reorganisationsenergie λ_R läßt sich in einen „outer-sphere“ und einen „inner-sphere“ Beitrag unterteilen:⁶

$$\lambda_R = \lambda_i + \lambda_o \quad 5-22.$$

Der „outer-sphere“ Anteil der Reorganisationsenergie kann unter Verwendung eines dielektrischen Kontinuum-Modells entsprechend Gleichung 5-23 bestimmt werden:

$$\lambda_o = e^2 \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} - \frac{1}{r} \right) \left(\frac{1}{\eta^2} - \frac{1}{D_s} \right) \quad 5-23,$$

Analyse der Wechselwirkungen: heterobimetallische Verbindungen

wobei a_1 und a_2 die Radien der beiden redox-aktiven Metallzentren sowie r deren Abstand repräsentieren; η und D_s sind der Brechungsindex und die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Entsprechend Gleichung 5-23 sollte ein linearer Zusammenhang der „outer-sphere“ Reorganisationsenergie mit der Lösungsmittelfunktion $(1/\eta^2 - 1/D_s)$ bestehen. Da die Lösungsmittelabhängigkeit von ΔG° nur gering ist,⁹⁹ wird für die Lösungsmittelabhängigkeit von $\tilde{\nu}_{max}$ mit $(1/\eta^2 - 1/D_s)$ ebenfalls ein linearer Zusammenhang erwartet, wobei der Achsenabschnitt dem Zusammenhang $\lambda_i + \Delta G^\circ$ entspricht (siehe Gleichung 5-21).

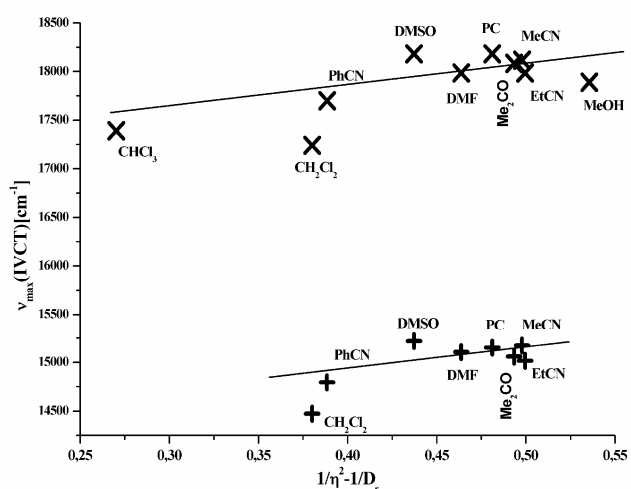


Abbildung 5-2: Solvenzabhängigkeit des Bandenmaximums der Banden I von FcCcPF₆ und BFFeCoPF₆.

Abbildung 5-2 zeigt die Abhängigkeit des Bandenmaximums ($\tilde{\nu}_{max}$) der Banden I von der Lösungsmittelfunktion¹⁰⁰ $(1/\eta^2 - 1/D_s)$ für FcCcPF₆ und BFFeCoPF₆. Mittels linearer Regression lassen sich daraus λ_i und λ_o bestimmen. Die für das Lösungsmittel Dichlormethan erhaltenen Werte wurden hierbei jedoch vernachlässigt. Sie stellen zwar ein Extrem der Bandenlage dar, jedoch haben verschiedene Untersuchungen gezeigt, daß die Eigenschaften von Metallocen-Verbindungen sich in Dichlormethan deutlich von denen in anderen Lösungsmitteln unterscheiden. Dafür kann nicht allein die Solvenzabhängigkeit nach Gleichung 5-23 verantwortlich gemacht werden, sondern beispielsweise die Koordination des Dichlormethans an das zentrale Metallatom.⁹⁸ Diese Analyse liefert für die „inner-sphere“ Reorganisationsenergie Werte von $\lambda_i = 6193 \text{ cm}^{-1}$ für FcCcPF₆ und 3562 cm^{-1} für BFFeCoPF₆ (zum Vergleich: für das Biferrocenium-Ion wurde ein Wert von 3530 cm^{-1} bestimmt⁹⁰ sowie 1358 cm^{-1} und 1048 cm^{-1} für die „outer-sphere“ Reorganisationsenergie λ_o).

Die Bestimmung der Radien der redox-aktiven Zentren a_1 und a_2 ist naturgemäß nicht ohne Probleme möglich, da hierbei sowohl die Ligandenhülle als auch die Solvathülle berücksichtigt werden muß. Innerhalb einer Reihe von Verbindungen mit identischen redox-aktiven Zentren kann jedoch die Steigung der Solvenzabhängigkeit mit dem Abstand der beiden Metall-Zentren ohne die Kenntnis der exakten Werte für a_1 und a_2 korreliert werden. Im Falle des sehr starren BFFeCoPF_6 kann der aus der Kristallstruktur bekannte Wert für den Metall-Metall-Abstand (3.879 \AA)³⁹ verwendet werden. Die lineare Regression liefert für die Steigung des BFFeCoPF_6 1959 cm^{-1} . Mit 2550 cm^{-1} ist die Steigung beim FcCcPF_6 etwa 1.3 mal größer. Daraus läßt sich für den Metall-Metall-Abstand ein Wert von 5.04 \AA ableiten. Dieser Wert liegt sehr nahe an dem für eine *trans*-Konformation erwarteten Wert und wurde daher auch in der Bestimmung des orbitalen Wechselwirkungsparameters α (siehe oben) verwendet.

Schließlich ist nach Hush die Reorganisationsenergie λ_R mit der theoretisch erwarteten Linienbreite korreliert:

$$\Delta\tilde{\nu}_{1/2(\text{theo})} = \sqrt{2310\lambda_R} \quad 5-24.$$

Die Peak-Fit-Analyse (siehe auch Abbildung 4-3) liefert für die Linienbreiten der Banden I Werte von 4670 cm^{-1} für das FcCcPF_6 und 5060 cm^{-1} für das BFFeCoPF_6 jeweils in Acetonitril; in Dichlormethan sind die Linienbreiten wesentlich größer. Die theoretisch nach 5-24 erwarteten Werte sind 4176 cm^{-1} sowie 3263 cm^{-1} . In beiden Fällen ist also die theoretische Linienbreite kleiner als die experimentelle (10% und 35%). Ein möglicher Grund für die größere Abweichung im BFFeCoPF_6 könnte möglicherweise die Tatsache sein, daß der Übergang der Bande I hier auf eine Symmetrierniedrigung zurückzuführen ist und somit eine Verteilung von Übergängen und daraus folgend eine inhomogene Verbreiterung der optischen Bande resultiert.

5.4 Diskussion

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die elektronische Struktur und spektroskopischen Eigenschaften von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat (FcCcPF_6) und Ferrocenylen-Cobaltocenylum-Hexafluorophosphat (BFFeCoPF_6) untersucht. Auf Basis der Mößbauer- und NMR-spektroskopischen Ergebnisse sowie magnetischer Messungen kann klar gefolgert werden, daß beide Verbindungen FcCcPF_6 und BFFeCoPF_6 diamagnetische Low-Spin Fe(II)-Co(III)- d^6-d^6 -Systeme darstellen. Dennoch existiert eine merkliche elektronische Wechselwirkung der beiden Untereinheiten, die aus der Anwesenheit von inter-Metallo-Übergängen (interMc) im Vis-NIR-Bereich der optischen Spektren dieser Verbindungen (Bande I, III und V) abgeleitet werden kann. Die niederenergetischsten dieser neuen optischen Übergänge, die Banden I, haben in beiden Fällen Metall-Metall Charge-Transfer-Charakter (MMCT) und entsprechen den intervalenten Charge-Transfer-Übergängen (IVCT) heteronuklearer gemischtvalenter Systeme. In diesem Abschnitt wurde gezeigt, daß die Banden der heterobimetallischen Verbindungen unter Verwendung einer theoretischen Grundlage, verwandt zu der von Hush,² in ähnlicher Weise analysiert werden können. Der resultierende orbitale Wechselwirkungsparameter α und das elektronische Kopplungs-Matrixelement V_{AB} sind mit individuellen Orbital-Wechselwirkungen im Dimer verbunden, analog zu den IVCT-Übergängen der gemischtvalenten homobimetallischen Systeme, in denen sie die HOMO-SOMO-Wechselwirkung widerspiegeln. Auf diese Weise werden für die heterobimetallischen Verbindungen α -Werte von 0.07 (FcCcPF_6) und 0.04 (BFFeCoPF_6) erhalten, die mit der HOMO-LUMO-Wechselwirkung in diesen Systemen korrelieren. Im Prinzip könnten die anderen Banden II und V in einer ähnlichen Weise interpretiert werden, wodurch Informationen über die Wechselwirkung anderer Orbitale erhalten würden.

Die α -Werte, die auf diese Weise aus der Analyse der Banden I von FcCcPF_6 und BFFeCoPF_6 erhalten werden, bewegen sich in derselben Größenordnung wie die bei der Verwendung des Hush-Modells für entsprechende homometallische Di-Eisen-Verbindungen (Fe(II)-Fe(III)) im Biferrocenium-Ion (FcFc^+ ; 0.09) und Biferrocenylum-Ion (BFFe_2^+ ; 0.09) gefundenen.¹⁰¹ Dies ist erstaunlich, da die Fe(II)-Co(III)-Verbindungen große Differenzen in den Nullpunktsenergien (ΔG°) besitzen, die in den homobimetallischen Verbindungen jedoch nahezu Null sind.

Ein vergleichbares elektronisches Kopplungsmatrixelement V_{AB} sollte also sehr viel größere α -Werte für die Fe(II)-Fe(III)-Verbindungen liefern als für die Fe(II)-Co(III)-analogen Verbindungen. Wie jedoch bereits erwähnt, liefert das Hush-Modell für diese stark gekoppelten Systeme keine korrekten Ergebnisse mehr, da vibronische Kopplung nicht berücksichtigt wird. In der Tat liefert die Verwendung des vibronischen PKS-Modells⁴⁵ bei der Analyse Ergebnisse, die, wenn sie in α umgerechnet werden, Delokalisationsparameter von 0.35 und 0.43 ergeben. Diese liegen damit um etwa eine Größenordnung über den mit der Hush-Theorie ermittelten.⁹¹ Die entsprechenden λ und ε Werte der PKS-Analyse lassen vermuten, daß das Biferrocen und Biferrocenylen-Kation an der Grenze zwischen Class II und Class III liegen und daß das Hush-Modell daher nicht mehr anwendbar ist. Hierbei ist anzumerken, daß die Analyse der optischen Bande sich auf den höherenergetischen NIR-Anteil beschränkte, das Maximum des optischen Übergangs tatsächlich jedoch im MIR-Bereich liegt (siehe Abschnitt 4.3). Weiterhin wird hier im Gegensatz zu der Hush-Analyse eine wesentlich größere Metall-Metall-Wechselwirkung für das doppelt-verbrückte im Vergleich zum einfach-verbrückten Fe(II)-Fe(III)-System erhalten.

Ähnliche Ergebnisse lieferten photoelektronenspektroskopische Untersuchungen der Kationen von Biferrocen und Biferrocenylen, aus denen geschlossen wurde, daß beide in der Gasphase als Class III-Systeme beschrieben werden sollten.¹⁰² Daher sind die auf dem Hush-Modell basierenden α Werte für stark gekoppelte Systeme scheinbar systematisch zu klein, und es sollten für Vergleiche mit den heterobimetallischen Verbindungen Werte herangezogen werden, die aus der PKS-Analyse stammen.

Für Bimetalloccen-Verbindungen mit gesättigten Brücken, die tendenziell weniger delokalisiert sind, ist dieser Trend der Überbewertung der Kopplung möglicherweise nicht so ausgeprägt. In diesem Fall sind die für ein heterobimetallisches System gefundenen α -Werte in der Tat in derselben Größenordnung wie für das vergleichbare homobimetallische Biferrocenium.^{23,98} Unabhängig vom angewendeten Modell scheint es aber so zu sein, daß die elektronische Wechselwirkung in Co(II)-Co(III)-Bimetalloccenen größer sind, als die in den entsprechenden Fe(II)-Fe(III)-Dimeren.¹⁰¹ Insgesamt sind die α -Werte für die Fe(II)-Co(III)-Dimere $FcCoPF_6$ und $BFFeCoPF_6$ somit kleiner als die der Fe(II)-Fe(III)- und Co(II)-Co(III)-Analoga.

Analyse der Wechselwirkungen: heterobimetallische Verbindungen

Interessanterweise sind die ermittelten α - und V_{AB} -Werte der Hush-Analyse für das einfach-verbrückte FcCcPF_6 größer als für das doppelt-verbrückte BFFeCoPF_6 (0.07 und 1200 cm^{-1} beziehungsweise 0.04 und $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$). Die eingehende Untersuchung der elektronischen Struktur beider Verbindungen liefert den Grund hierfür. Der Delokalisationsparameter α des einfach-verbrückten Dimers spiegelt die HOMO-LUMO-Wechselwirkung, also die Wechselwirkung zwischen den Orbitalen $d_{x^2-y^2}^{\text{Fe}}$ und d_{xz}^{Co} wieder, die in der C_s -Symmetrie der Verbindung erlaubt ist. Das BFFeCo -Kation besitzt eine höhere Symmetrie (C_{2v}) und die direkte Mischung von HOMO und LUMO ist daher verboten.

Die Mischung von Orbitalen kann im Falle der hochsymmetrischen Verbindung BFFeCoPF_6 nur in Anwesenheit einer symmetrierniedrigenden Verzerrung erfolgen. Vor dem Hintergrund der Kristallstruktur dieser Verbindung wird angenommen, daß es sich bei dieser Verzerrung um eine Verdrehung der Metallocen-Untereinheiten um die Metall-Metall-Verbindungsachse handelt, die zu einer Symmetrierniedrigung nach C_2 führt. Damit wird die Wechselwirkung zwischen dem besetzten d_{xy}^{Fe} - und dem unbesetzten d_{xz}^{Co} -Orbital möglich. Bande I im verzerrten BFFeCoPF_6 wird daher dem entsprechen Metall-Metall Charge-Transfer zugeordnet. Dies geschieht auch vor dem Hintergrund des solvatochromen Verhaltens dieser Bande im Gegensatz zu Ligandenfeldübergängen, die kein solvatochromes Verhalten zeigen. Bande III, die bei etwas höheren Energien liegt, zeigt ebenfalls solvatochromes Verhalten, spiegelt jedoch die Wechselwirkung zwischen anderen Orbitalen ($cp_{xz}^{\text{Fe}}-d_{xz}^{\text{Co}}$ im FcCcPF_6) wieder. Jede dieser Wechselwirkungen gehört zu einem angeregten MMCT-Zustand, der mit dem Grundzustand mit dem Koeffizienten $\sqrt{2}\alpha$ mischt und so der $\text{Fe(II)-Co(III)-Closed-Shell-Grundzustandskonfiguration}$ einen kleinen Anteil dieser $\text{Fe(III)-Co(II)-Open-Shell-Charakter}$ beimischt.

Häufig werden elektrochemische Daten herangezogen, um Informationen über die Größenordnung der Wechselwirkung zwischen Redoxzentren zu erhalten. Die homonuklearen Verbindungen Biferrocen und Biferrocenylen zeigen Differenzen von 0.33 V zwischen den Redoxpotentialen der ersten und zweiten Oxidation für die einfach-verbrückte Verbindung und 0.59 V in der doppelt-verbrückten Verbindung, was auf eine stärkere Stabilisierung des Monokations im letzteren schließen läßt.¹⁰³ Die Unterschiede der Redoxpotentiale der entsprechenden $\text{Fe(II)-Co(III)-heterobimetallischen}$ Verbindungen betragen 1.58 V und 1.64 V³⁸ gegenüber 1.31 V für die isolierten Untereinheiten. Diese Daten ließen auf eine

nahezu identische Wechselwirkung in der einfach und doppelt-verbrückten Fe(II)-Co(III)-Verbindung schließen. Allerdings sind die Halbstufenpotentiale von zahlreichen Faktoren abhängig. Hierbei sind als wesentliche Bestandteile zum einen die elektronische Wechselwirkung über die Brücke sowie mögliche direkte Metall-Metall-Wechselwirkungen zu nennen. Ein weiterer wesentlicher Einfluß ist durch die Ladung auf der benachbarten Metalloccen-Einheit gegeben. Da die Größe und auch die Richtung der Auswirkung nicht bekannt sind, kann dieser experimentelle Befund auch eine Kompensation verschieden gerichteter Effekte sein. Die optischen Absorptionsbanden, die in den vorangegangenen Abschnitten analysiert wurden, erlauben jedoch die direkte Bestimmung der Wechselwirkung individueller orbitaler Wechselwirkungen in bimetallicen Dimeren.

Reorganisationsenergien λ_R von 7600 cm^{-1} für das einfach-verbrückte FcCcPF_6 und 4600 cm^{-1} für das zweifach verbrückte BFFeCoPF_6 wurden mit der Hush-ähnlichen Analyse der optischen Banden ermittelt. Für die homobimetallischen gemischtvalenten Verbindungen Fc_2^+ und BFFe_2^+ wurden mit 5300 cm^{-1} und 6600 cm^{-1} ähnliche Werte erhalten.¹⁰⁴ Dasselbe gilt für die beiden Komponenten der Reorganisationsenergie, die sich aus einem „outer-sphere“ λ_i und „outer-sphere“ Anteil λ_o zusammensetzt, welche aus der Lösungsittelabhängigkeit der optischen Bande I ermittelt wurden. Damit erhält man für die „inner-sphere“ Reorganisationsenergie λ_i Werte von 6193 cm^{-1} und 3562 cm^{-1} für die einfach und doppelt-verbrückte Verbindung sowie 1358 cm^{-1} und 1048 cm^{-1} für den „outer-sphere“ Anteil λ_o . Zum Vergleich: Für die homobimetallischen Biferrocenium- und Biferrocenylenium-Kationen wurden Werte⁹⁰ von $\lambda_i = 3530\text{ cm}^{-1}$ und $\lambda_o = 1770\text{ cm}^{-1}$ sowie $\lambda_i \approx 6600\text{ cm}^{-1}$ und $\lambda_o \approx 0\text{ cm}^{-1}$ für das Biferrocenylenium-Kation erhalten. Letzteres zeigt im Prinzip keine Lösungsittelabhängigkeit, womit der „outer-sphere“ Anteil zu vernachlässigen, und allein der innersphärische Anteil für die Reorganisationsenergie verantwortlich ist.

Zusammengefaßt wurden also auf Basis der elektronischen Struktur die optischen Eigenschaften der heterobimetallischen Dimere FcCcPF_6 und BFFeCoPF_6 analysiert. Die optischen Spektren wurden vollständig zugeordnet und erlauben die Bestimmung spezieller orbitaler Wechselwirkungen der dimeren Verbindungen. Von besonderem Interesse ist die niederenergetischste Bande I, die zur Analyse der HOMO-LUMO-Wechselwirkung herangezogen wurde.

Analyse der Wechselwirkungen: heterobimetallische Verbindungen

Aufgrund dieser Wechselwirkung erhält der Fe(II)-Co(III)-Grundzustand in beiden Verbindungen Beimischungen von Fe(III)-Co(II)-MMCT angeregten Zuständen, die jedoch klein sind ($\alpha^2 < 1\%$ für die HOMO-LUMO-Wechselwirkung). Beide Dimere, Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat und die doppelt-verbrückte Verbindung Ferrocenyl-Cobaltocenyl-Hexafluorophosphat, zeigen eine große Stabilität der Fe(II)-Co(III)-Closed-Shell-Konfiguration in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der magnetischen Messungen sowie den NMR- und Mößbauer-Ergebnissen.

6 Intervallenter Charge-Transfer der Biferrocenium-Verbindungen: Theoretische und spektroskopische Analyse

Im vorangegangenen Kapitel wurden die stark lokalisierten Eisen-Cobalt-Bimetalloccen-Systeme unter Verwendung eines erweiterten Hush-Modells analysiert. Für stärker delokalisierte Systeme wie die Biferrocenium-Salze ist dieses Modell jedoch nicht mehr gültig, da vibronische Kopplung nicht explizit berücksichtigt wird.¹⁰⁵

Solche stärker gekoppelten beziehungsweise delokalisierten Systeme wie beispielsweise auch das Creutz-Taube-Ion zeigen ungewöhnlich asymmetrische Absorptionsbanden, die das Interesse an der Analyse dieser optischen Eigenschaften weckten. Ein weiterführendes Modell, das explizit die vibronische Kopplung der gemischtvalenten Zustände berücksichtigt, ist das von Piepho, Krausz und Schatz entwickelte sogenannte PKS-Modell.⁴⁵

Elektronische Übergänge sind in der Regel mit konformationellen Änderungen innerhalb des entsprechenden Systems verbunden. So reagieren Bindungsabstände innerhalb einer Verbindung empfindlich auf Oxidations- oder Reduktionsprozesse. Diese Prozesse spielen auch bei dem Ladungstransfer innerhalb eines Moleküls eine große Rolle. Starke vibronische Wechselwirkungen werden also in Schwingungsmoden auftreten, deren Koordinaten sich bei einem adiabatischen Elektronentransfer signifikant ändern. In den hier untersuchten gemischtvalenten Systemen sind solche Änderungen entsprechend zu berücksichtigen. Piepho, Krausz und Schatz⁴⁵ entwickelten basierend auf einem von Fulton und Gouterman^{43,44} eingeführten Formalismus ein Modell, das die vibronische Kopplung gemischtvalenter Systeme berücksichtigt und so die Möglichkeit liefert, die ungewöhnlichen Profile der optischen Absorptionsbanden auch stark gekoppelter Systeme zu beschreiben. Innerhalb des Modells können exakte Eigenwerte und Eigenfunktionen ermittelt werden. Somit können Übergänge und deren Intensitäten zwischen besetzten vibronischen Levels zu allen höheren berechnet und das Profil einer Absorptionsbande simuliert werden.

Im ursprünglichen PKS-Modell wurden nur lokale Schwingungsmoden, also solche auf den Untereinheiten, betrachtet. Später wurde das Modell dann von Piepho¹⁰⁶ auf molekulare Schwingungen wie beispielsweise die Streckschwingung der Untereinheiten erweitert, die bei

stärker delokalisierten Systemen relevanter werden.¹⁰⁷ Hierbei wird das Modell auf einen molekulorbitalen Formalismus erweitert. Gazyna *et al.* berücksichtigten weiterhin die Auswirkung einer Asymmetrie in Form einer Konfigurationswechselwirkung.¹⁰⁸ Eine weitere Möglichkeit, die Asymmetrie in das Modell der vibronischen Kopplung einzuführen, ist die bereits im ursprünglichen PKS-Modell verwendete Berücksichtigung eines Off-diagonalen Elements in der vibronischen Matrix und wird im Folgenden ebenfalls diskutiert.

6.1 Vibronische Kopplung: Das PKS Modell⁴⁵

Betrachtet wird das dimere, symmetrische gemischtvalente System (A-B), dessen Untereinheiten A und B unter einer Symmetrieoperation vertauscht werden können. Hierbei kann sich ein Elektron entweder auf der einen (A) oder der anderen Seite (B) des Dimers befinden. Die Wechselwirkung zwischen den Systemen wird als klein angenommen, so daß der Hamiltonoperator für ein solches System in der Form

$$H^T = H^A + H^B + V^{AB}(r, Q) + T_n^{AB} \quad 6-1$$

mit $H^A = T_n^A + T_e^A + V(r_A, Q_A)$ und $H^B = T_n^B + T_e^B + V(r_B, Q_B)$ formuliert werden kann. Hierbei sind T_n und T_e die (Kern und Elektron) Operatoren der kinetischen Energie und V der Operator der potentiellen Energie. Q_a und Q_b beschreiben die Kernkoordinaten totalsymmetrischer Schwingungen auf den Untereinheiten und r elektronische Koordinaten. $V^{AB}(r, Q)$ beschreibt damit alle Wechselwirkungen zwischen den Untereinheiten A und B, während T_n^{AB} den kinetischen Energieoperator ihrer Relativbewegung darstellt.

Zunächst werden die Kerne in ihrer Gleichgewichtsstellung unter der Annahme betrachtet, daß $V^{AB}(r, Q)$ klein genug ist, um zunächst vernachlässigt werden zu können. Damit läßt sich Gl. 6-1 in r_A und r_B separieren wobei die Lösungen dazu ein Produkt der H^A und H^B Lösungen

$$\psi_k(r, Q^0) = \psi_R^A(r_A, Q_A^0) \psi_S^B(r_B, Q_B^0) \quad 6-2$$

sind und ψ_R^A und ψ_S^B Eigenzustände von H^A und H^B darstellen.

Werden die unterschiedlichen Oxidationszahlen M und N berücksichtigt, resultieren zwei entartete Zustände

$$\psi_a(r, Q^0) = \psi_M^A \psi_N^B \quad \text{und} \quad \psi_b(r, Q^0) = \psi_N^A \psi_M^B \quad 6-3,$$

in denen sich das Elektron auf der Untereinheit A (ψ_a) oder B (ψ_b) befindet. Diese Zustände lassen sich durch Symmetrioperationen ineinander überführen und werden als elektronische Basis des Problems verwendet. Wechselwirkungen mit elektronischen Zuständen außerhalb dieser Basis werden vernachlässigt. Weiterhin wird angenommen, daß die Überlappung der auf A und B lokalisierten Orbitale zu vernachlässigen ist:

$$\langle \psi_a | \psi_b \rangle \approx 0 \quad 6-4.$$

Unter Verwendung einer harmonischen Näherung werden die ungestörten vibronischen Wellenfunktionen zu den Eigenfunktionen H^A und H^B erhalten:

$$\begin{aligned} &\psi_M^A(r, Q_A = 0) \chi'_{m_A}(Q_A) \\ &\psi_N^A(r, Q_A = 0) \chi_{n_A}(Q_A) \\ &\psi_M^B(r, Q_B = 0) \chi'_{m_A}(Q_B) \\ &\psi_N^B(r, Q_B = 0) \chi_{n_B}(Q_A) \end{aligned} \quad 6-5,$$

in denen $\chi_{n_A}(Q_A)$ und $\chi'_{m_A}(Q_A)$ die harmonischen Lösungen der Gleichungen

$$\left[\frac{P_A^2}{2M_A} + W_N^A(Q_A = 0) + \frac{1}{2} k_N^A Q_A^2 \right] \chi_{n_A}(Q_A) = E_{n_A} \chi_{n_A}(Q_A) \quad 6-6$$

und

Analyse der Wechselwirkungen: Biferrocenium-Verbindungen

$$\left[\frac{P_A^2}{2M_A} + W_M^A(Q_A = 0) + \frac{1}{2} \ell_M^A Q_A + \frac{1}{2} k_M^A Q_A^2 \right] \chi_{mA}'(Q_A) = E_{mA}' \chi_{mA}'(Q_A) \quad 6-7$$

sind. Es wird eine identische Kraftkonstante k für beide Oxidationsstufen M und N auf den Untereinheiten angenommen.

Nun kann nach Fulton und Gouterman^{43,44} die vibronische Matrix mit der elektronischen Basis (ψ_a) , (ψ_b) durch Entwicklung der $V^{AB}(r, Q)$ in eine Taylor Reihe um $Q = Q^0$ angenähert werden, wobei nur die Terme

$$W^{AB} \approx W^{AB}(q, Q^0) \equiv \langle \psi_a | V^{AB}(r, Q^0) | \psi_a \rangle = \langle \psi_b | V^{AB}(r, Q^0) | \psi_b \rangle \quad 6-8$$

und

$$W_s \approx W_s(q, Q^0) \equiv \langle \psi_a | V^{AB}(r, Q^0) | \psi_b \rangle = \langle \psi_b | V^{AB}(r, Q^0) | \psi_a \rangle \quad 6-9$$

berücksichtigt werden. Mit dieser Näherung ist W^{AB} ein konstanter Term entlang der Diagonalen und W_s ist ein reiner elektronischer Kopplungsparameter. Damit erhält man für den vibronischen Hamiltonoperator H^T :

$$\left[\begin{array}{cc} \frac{P_A^2}{2M_A} + W_M^A + \ell_M^A Q_A + \frac{1}{2} k_M^A Q_A^2 & \\ + \frac{P_B^2}{2M_B} + W_N^B + \frac{1}{2} k_N^B Q_B^2 & W_s \\ + T_n^{AB} + W^{AB} & \\ & \frac{P_A^2}{2M_A} + W_N^A + \frac{1}{2} k_N^A Q_A^2 \\ & + \frac{P_B^2}{2M_B} + W_M^B + \ell_M^B Q_B + \frac{1}{2} k_M^B Q_B^2 \\ W_s & + T_n^{AB} + W^{AB} \end{array} \right] \quad 6-10.$$

Die vibronische Kopplung erfolgt damit nur über die Elemente $\ell_M^A Q_A$ und $\ell_M^B Q_B$. Dabei sind, wie zuvor angenommen die Kraftkonstanten in den unterschiedlichen Oxidationsstufen gleich und damit auch $\ell = \ell_M^A = \ell_M^B$.

Unter Ausnutzung der Symmetrie des Moleküls wird dann in die Normalkoordinaten

$$Q_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_A \pm Q_B) \quad 6-11$$

mit dem neuen Satz elektronischer Funktionen

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_A \pm \psi_B) \quad 6-12$$

des Dimers transformiert.

Damit läßt sich der vibronische Hamiltonoperator in Gleichung 6-10 in der neuen ψ_+ , ψ_- Basis unter Eliminierung konstanter Terme entlang der Diagonalen aufstellen:

$$\left[\begin{array}{cc} \left\{ \frac{P_+^2}{2M} + \frac{\ell}{\sqrt{2}} Q_+ + \frac{1}{2} k Q_+^2 \right. & \frac{\ell}{\sqrt{2}} Q_- \\ \left. + \frac{P_-^2}{2M} + \frac{1}{2} k Q_-^2 \right\} + W_s & \\ \frac{\ell}{\sqrt{2}} Q_- & \left\{ \frac{P_+^2}{2M} + \frac{\ell}{\sqrt{2}} Q_+ + \frac{1}{2} k Q_+^2 \right. \\ & \left. + \frac{P_-^2}{2M} + \frac{1}{2} k Q_-^2 \right\} - W_s \end{array} \right] \quad 6-13.$$

Diese Matrix kann nun gelöst werden, um die vibronischen Eigenwerte für das Dimer zu erhalten. Zusammen mit Gl. 6-11 und 6-12 und der neuen vibronischen Basis $\chi_{n_+}(Q_+)$ und $\chi_{n_-}(Q_-)$ werden die harmonischen Oszillator-Funktionen

$$\left[\frac{P_+^2}{2M} + \frac{1}{2} k Q_+^2 \right] \chi_{n_+}(Q_+) = \left[\left(n_+ + \frac{1}{2} \right) h \nu_+ \right] \chi_{n_+}(Q_+) \quad 6-14$$

und

$$\left[\frac{P_-^2}{2M} + \frac{1}{2} k Q_-^2 \right] \chi_{n_-}(Q_-) = \left[\left(n_- + \frac{1}{2} \right) h \nu_- \right] \chi_{n_-}(Q_-) \quad 6-15$$

Analyse der Wechselwirkungen: Biferrocenium-Verbindungen

aufgelöst, wodurch sich das vibronische Problem stark vereinfacht, da es sich in die Q_+ - und Q_- -Lösungen separieren lässt. Die Q_+ -Lösungen sind einfach die eines verschobenen harmonischen Oszillators, da $(\ell/\sqrt{2})Q_+$ nur entlang der Diagonalen auftaucht. Wenn die Kraftkonstanten k_M und k_N gleich sind, koppelt Q_+ die elektronischen Basisfunktionen (Gl. 6-13) nicht und wird daher vernachlässigt. Dadurch bleibt nur noch die Q_- -Matrix übrig, die mit den dimensionslosen Variablen

$$q_- = 2\pi\sqrt{\frac{Mv_-}{h}} Q_-, \quad p_- = \frac{1}{\sqrt{Mv_-}} Q_-, \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{(8\pi Mv_-^3)}} \ell \quad \text{und} \quad \varepsilon = \frac{W_s}{hv_-} \quad 6-16$$

die Matrix H^T/hv in der ψ_+, ψ_- Basis ergibt:

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2}(p_-^2 + q_-^2) + \varepsilon & \lambda q_- \\ \lambda q_- & \frac{1}{2}(p_-^2 + q_-^2) - \varepsilon \end{bmatrix} \quad 6-17,$$

aus der die Matrix in der vibronischen Basis $\psi_{\pm}\chi_n(q_-)$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$ erhalten werden kann.

Die einzigen von Null verschiedenen Integrale zwischen den harmonischen Funktionen $\chi_n(q_-)$ für q_- sind

$$\langle \chi_n | q_- | \chi_{n+1} \rangle = \langle \chi_{n+1} | q_- | \chi_n \rangle = \sqrt{\frac{n+1}{2}} \quad 6-18$$

mit $n = 0, 1, 2, \dots$, da im Falle eines symmetrischen Dimers keine anderen Off-diagonalen Elemente resultieren. Die diagonalen Elemente lauten:

$$\langle \psi_{\pm}\chi_n(q_-) | \frac{H^T}{hv} | \psi_{\pm}\chi_n(q_-) \rangle = n + \frac{1}{2} \pm \varepsilon \quad 6-19,$$

wobei $+\varepsilon$ für die ψ_+ und $-\varepsilon$ für die ψ_- gilt.

Die Dimension dieser Matrix wird für die Berechnungen so reduziert, daß die Ergebnisse sich nicht von denen für $n = \infty$ unterscheiden, diese also innerhalb des Modells exakt sind.

Die Bandenform kann nun auf Basis dieser vibronischen Matrix berechnet werden. Die Eigenfunktionen zu den Φ^+ und Φ^- Blöcken lauten

$$\Phi_v^+ = \sum_{n=0,2,4,\dots} r_{vn} \psi_+ \chi_n + \sum_{n=1,3,5,\dots} r_{vn} \psi_- \chi_n \quad 6-20$$

und

$$\Phi_v^- = \sum_{n=1,3,5,\dots} s_{vn} \psi_+ \chi_n + \sum_{n=0,2,4,\dots} s_{vn} \psi_- \chi_n \quad 6-21,$$

wobei Φ_0^+ für negative Werte von ε die niedrigste Energie besitzt. Die Dipolintensität der Übergänge ist durch

$$D(v' \rightarrow v) = \sum_{\gamma=x,y,z} \frac{N_{v'} - N_v}{N} \left| \langle \Phi_{v'}^+ | m_\gamma | \Phi_v^- \rangle \right|^2 \quad 6-22$$

gegeben, da im symmetrischen Dimer nur $+\rightarrow-$ oder $-\rightarrow+$ Übergänge erlaubt sind, wobei weiterhin die thermische Population der Zustände berücksichtigt wird. Der elektrische Dipoloperator ist definiert als $m = \sum_i e_i r_i$.

Durch Diagonalisierung der vibronischen Matrix in Gl. 6-17 kann ein Ausdruck zur Darstellung der potentiellen Energie erhalten werden:

$$E_{1,2} = \frac{1}{2} q_-^2 \pm \sqrt{\varepsilon^2 + (\lambda q_-^2)} \quad 6-23.$$

Abbildung 6-1 zeigt die Auswirkung der vibronischen Kopplung auf das Potentialdiagramm und die resultierenden Eigenwerte für die exemplarischen Fälle einer starken elektronischen und vibronischen Wechselwirkung.

Analyse der Wechselwirkungen: Biferrocenium-Verbindungen

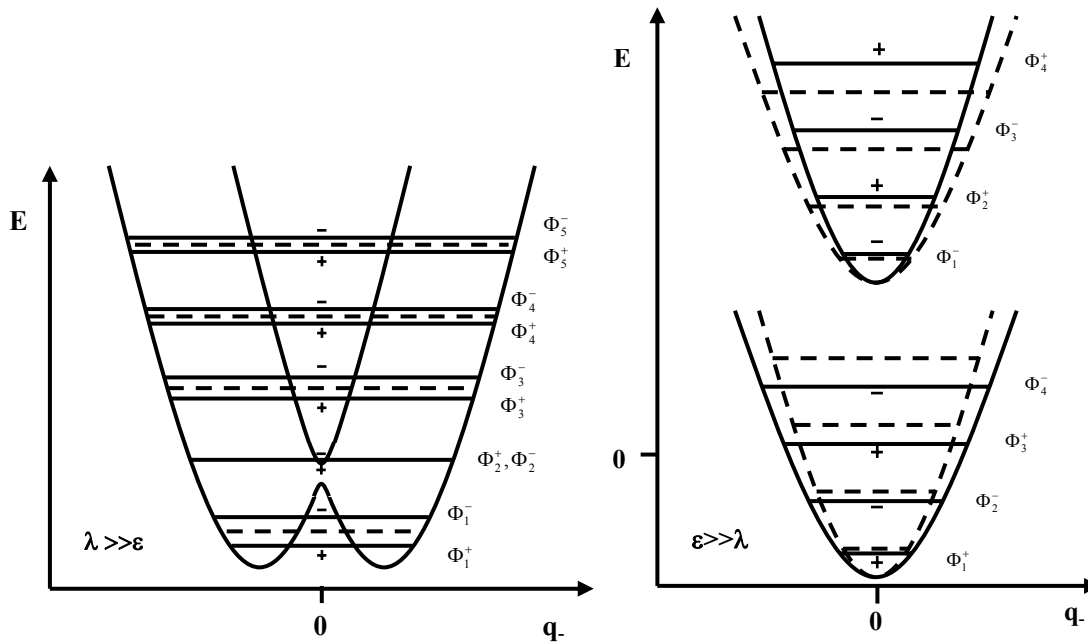


Abbildung 6-1: Schematische Darstellung der gestörten Potentialtöpfe sowie resultierende vibronische Niveaus für $\lambda \gg \epsilon$ sowie $\epsilon \gg \lambda$ ($\epsilon < 0$), gestrichelt jeweils für $\epsilon = 0$ bzw. $\lambda = 0$.

6.2 Vereinfachtes Molekülorbital-Schema der gemischtvalenten Biferrocenium-Verbindungen

Basierend auf den in Abschnitt 3.7 diskutierten Molekülorbital-Schemata vom Biferrocenium- und Biferrocenylenium-Kation zeigt Abbildung 6-2 ein vereinfachtes Molekülorbital-Schema mit den für die niederenergetischen IVCT-Absorptionen relevanten Orbitalen.

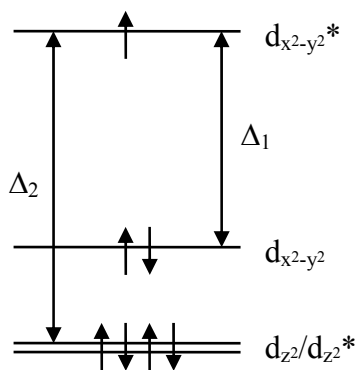


Abbildung 6-2: Vereinfachtes MO-Schema der gemischtvalenten Verbindungen.

Das höchste besetzte Orbital ist hierbei jeweils die antibindende Kombination der $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale der Untereinheiten. Diese Kombination ist einfach besetzt und bildet damit das SOMO beider Verbindungen. In der unterschiedlichen Symmetrie der einfach- und doppeltverbrückten Verbindung besitzt dieses Molekülorbital A_g - oder B_{1u} -Symmetrie. Die bindende Kombination der $d_{x^2-y^2}$ -Funktionen der Untereinheiten liegt darunter und der energetische Abstand Δ_1 entspricht der Wechselwirkungsenergie der bindenden und antibindenden Kombinationen. Der nahezu entartete Satz der d_{z^2} -Kombinationen wiederum liegt unterhalb der $d_{x^2-y^2}$ -Funktionen; die Energiedifferenz zum SOMO beträgt Δ_2 . Hieraus resultieren, wie Abbildung 6-3 zeigt, vier Zustände, von denen der links dargestellte der Grundzustand der Verbindungen ist.

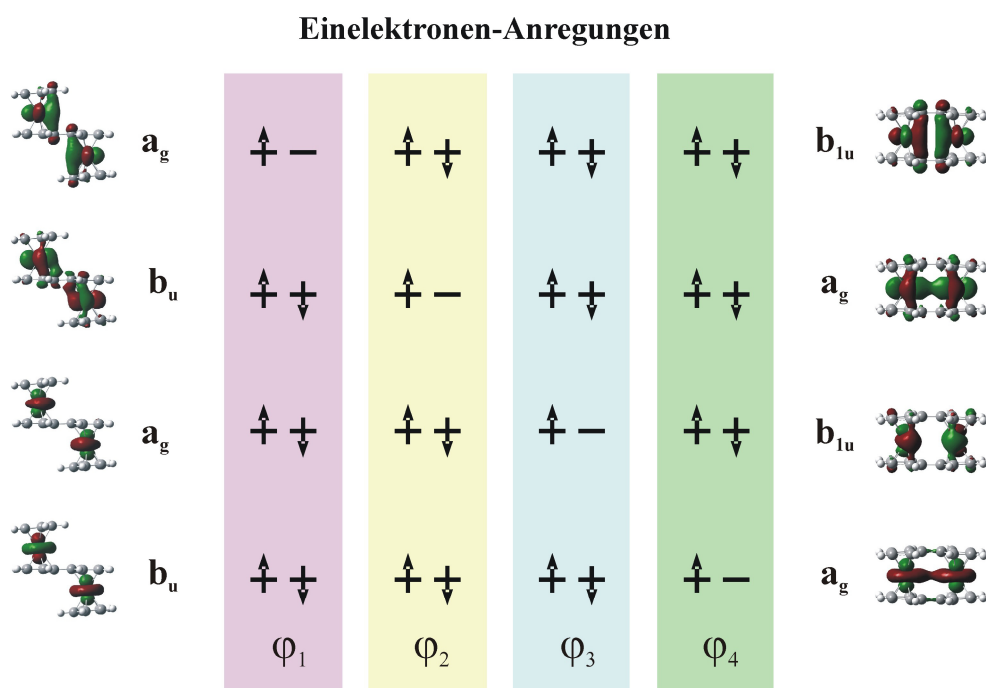


Abbildung 6-3: Mögliche niederenergetische Einelektronen-Zustände von Biferrocenium-Verbindungen.

6.3 Vibronisches Vier-Zustands-Konfigurationswechselwirkungs-Modell

Die im ursprünglichen PKS-Modell^{45,105} berücksichtigten Schwingungsmoden sind die symmetrische und antisymmetrische Kombination der auf den Untereinheiten lokalisierten totalsymmetrischen Atmungsschwingung:

Analyse der Wechselwirkungen: Biferrocenium-Verbindungen

$$Q_+^{\text{loc}} = (1/\sqrt{2})(Q_A + Q_B), \quad Q_-^{\text{loc}} = (1/\sqrt{2})(Q_A - Q_B) \quad 6-24,$$

wobei Q_A und Q_B die Koordinaten dieser Atmungsschwingung darstellen. Später wurde von Ondrechen *et. al.*^{109,110,111} gezeigt, daß insbesondere bei stärker delokalisierten Systemen andere Koordinaten wesentlich an Bedeutung gewinnen. Die wesentliche zusätzliche Mode ist die Q_{AB} -Mode, die ein Maß für den Abstand der Untereinheiten voneinander ist:

$$Q^{\text{molec}} = Q_1 = Q_{AB} \quad 6-25.$$

In einem stark lokalisierten System wird die Kopplung in der Q_- -Mode stark sein, da hier ein Elektron von der einen Seite des Systems auf die andere transferiert wird, sich also die Oxidationszahlen und damit die Bindungslängen der Untereinheiten verändern und damit diese Mode angeregt wird. In einem stark delokalisierten System hingegen wird die Kopplung in den symmetrischen Moden stark sein, da hier ein Elektron aus einem delokalisierten bindenden in ein delokalisiertes antibindendes Orbital transferiert wird.

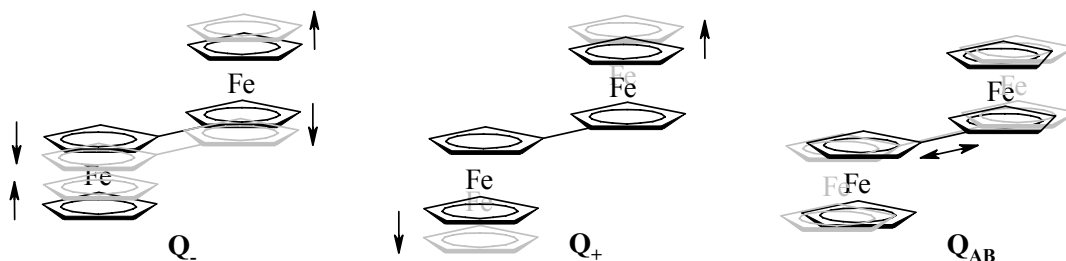


Abbildung 6-4: Schematische Darstellung der antisymmetrischen (Q_-), symmetrischen (Q_+) und molekularen (Q_{AB}) Schwingungsmoden im Biferrocen.

Diese Zusammenhänge sowie eine Abschätzung der vibronischen Kopplungen aus dem Molekülorbital-Schema liefert Piepho^{106,112,113} auf Basis der von Bersuker¹¹⁴ eingeführten „Orbital Vibronic Constants“ OVC; die Anwendung dieser OVC's auf die hier untersuchten Systeme ist in Abschnitt 6.7.1 näher erläutert.

Zunächst wird exemplarisch ein symmetrisches ($A=B$) gemischtvalentes System bestehend aus den beiden Zentren A und B angenommen, bei dem sich die beiden Zentren in ihrer Ladung (Red., Ox.) unterscheiden. Beide Zentren sind über eine Brücke miteinander verbunden. Die wesentlichen Molekülorbitale sind die aus der bindenden und antibindenden

Wechselwirkung der Untereinheiten hervorgehenden Kombinationen. Es wird angenommen, daß die bindende dieser Kombinationen (b) voll besetzt ist und die antibindende (a) nur einfach. Darüber hinaus existieren zwei weitere angeregte Zustände bei denen ein Elektron aus einem darunter liegenden Satz von Orbitalen (c und d) angeregt wird, der voll besetzt und auch durch eine bindende/antibindende Wechselwirkung aufgespalten wird. Dabei besitzen a und c sowie b und d jeweils dieselbe Symmetrie (siehe Abbildung 6-3). Die hieraus resultierenden elektronischen Zustände lauten dann:

$$\varphi_1 = |d^2 c^2 b^2 a^1\rangle, \quad \varphi_2 = |d^2 c^2 b^1 a^2\rangle, \quad \varphi_3 = |d^2 c^1 b^2 a^2\rangle, \quad \varphi_4 = |d^1 c^2 b^2 a^2\rangle \quad 6-26$$

mit

$$\begin{aligned} |a\rangle &= (1/\sqrt{2}) (e'_2(A) \pm e'_2(B)), & |b\rangle &= (1/\sqrt{2}) (e'_2(A) \mp e'_2(B)) \\ |c\rangle &= (1/\sqrt{2}) (a'_1(A) \pm a'_1(B)), & |d\rangle &= (1/\sqrt{2}) (a'_1(A) \mp a'_1(B)) \end{aligned} \quad 6-27,$$

wobei $e'_2(A)$ und $e'_2(B)$ die höchsten besetzten Orbitale der Untereinheiten in der Punktgruppe D_{5h} darstellen und $a'_1(A)$ sowie $a'_1(B)$ den darunter liegenden Satz von Orbitalen der Kombinationen gleicher Symmetrie liefert. Die unterschiedlichen Vorzeichen resultieren aus den verschiedenen Symmetrien der einfach- und doppelt-verbrückten Dimere.

Die Energiedifferenz der Zustände a und b ist durch die Größe der Wechselwirkung Δ_1 zwischen dem bindenden und antibindenden Orbital gegeben, die beiden anderen Zustände liegen um den Betrag Δ_2 über dem Grundzustand. Die Größe der Wechselwirkung zwischen den Zuständen c und d wird hier vernachlässigt, da diese Orbitale nahezu entartet sind, so daß nur die resultierenden Symmetrien betrachtet werden. Damit liefert Δ_1 ein Maß für die Größenordnung der elektronischen Wechselwirkung der auf A und B lokalisierten Grenzorbitale.

Mit in Betracht gezogen werden die oben erwähnten molekularen Moden:

$$Q_+^{molec} = Q_{AB} \equiv Q_1, \quad Q_-^{loc} = (1/\sqrt{2}) (Q_A - Q_B) \equiv Q_2 \quad 6-28.$$

Analyse der Wechselwirkungen: Biferrocenium-Verbindungen

Der Hamiltonoperator für ein solches System lautet^{45,105,106}:

$$\hat{H}_T(r, Q) = \hat{H}_{el}(r, Q) + \hat{T}_N(Q) \quad 6-29$$

mit

$$\hat{H}_{el}(r, Q) = \hat{T}_e(r) + \hat{V}_{ee}(r) + \hat{V}(r, Q) \quad 6-30,$$

wobei r und Q elektronische und Kernkoordinaten darstellen, \hat{T}_N und \hat{T}_e den Kern und elektronischen Operator der kinetischen Energie und \hat{V}_{ee} den Operator der interelektronischen elektrostatischen Wechselwirkungen. $\hat{V}(r, Q)$ ist der (vibronische) Elektron-Kern-Wechselwirkungsoperator und berücksichtigt ebenfalls Kern-Kern-Wechselwirkungen. Die elektronischen Funktionen nullter Ordnung ($\phi_j(r, Q) \equiv \phi_j^0$) erfüllen in der Grundzustandskonfiguration $Q_0=0$ die Bedingung

$$H_{el}(r, Q) \phi_j^0 = W_j^0(Q_0) \phi_j^0. \quad 6-31.$$

Ziel ist es, die dynamische Schrödingergleichung

$$\hat{H}_T \Psi_k = E_k \Psi_k \quad 6-23$$

in Anwesenheit starker vibronischer Wechselwirkung zu lösen. Dies geschieht, indem \hat{H}_{el} in eine Taylor-Reihe der Normalkoordinaten entwickelt wird^{45,105,106} und Ψ_k in der nichtadiabatischen Form

$$\Psi_k(r, Q) = \sum_{j=1}^4 \phi_j^0 \chi_{jk}(Q) \quad 6-33$$

ausgedrückt wird, so daß die Born-Oppenheimer Näherung nicht mehr gilt. Die Lösung der Gleichung 6-32 erhält man, indem man den folgenden Satz gekoppelter Gleichungen der χ_{jk} löst:

$$\sum_{j=1}^4 \left[(T_N + W_j^0 - E_k) \delta_{jj'} + W_{jj'}(Q) \right] \chi_{j'k}(Q) = 0 \quad 6-34$$

mit $j=1, 2, 3, 4$, und $k=1, 2$. Hierbei bedeuten:

$$W_{jj}(Q) = \sum_{\alpha=1}^2 \left(l_{\alpha}^{(j)} Q_{\alpha} + 1/2 k_{\alpha}^{(j)} Q_{\alpha}^2 \right) \quad 6-35$$

und

$$W_{j=1,j'=2}(Q) = W_{j=3,j'=4}(Q) = \sum_{\alpha=1}^4 l_{\alpha}^{(j,j')} Q_{\alpha} \quad 6-36,$$

sowie

$$l_{\alpha}^{(j,j)} = \left\langle \phi_j^0 \left| \left(\frac{\partial V}{\partial Q_{\alpha}} \right) \right| \phi_j^0 \right\rangle, \quad l_{\alpha}^{(j,j')} = \left\langle \phi_j^0 \left| \left(\frac{\partial V}{\partial Q_{\alpha}} \right) \right| \phi_{j'}^0 \right\rangle, \quad k_{\alpha}^{(j,j)} = \left\langle \phi_j^0 \left| \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_{\alpha}^2} \right) \right| \phi_j^0 \right\rangle \quad 6-37$$

mit l als lineare vibronische Kopplungsterme und k als Kraftkonstanten.

Geht man zu den dimensionslosen Variablen

$$q_{\alpha} \equiv \left(\sqrt{h\nu_{\alpha}} / \hbar \right) Q_{\alpha} \quad \text{und} \quad \lambda_{\alpha} \equiv \frac{\hbar \sqrt{h\nu_{\alpha}}}{\sqrt{2h\nu_{\alpha}}} l_{\alpha}^{(j)} \quad 6-38$$

mit $\nu_{\alpha} = (1/2\pi) \sqrt{k_{\alpha}}$ als die mit der Koordinate Q . verbundenen fundamentalen Schwingungsfrequenz über, erhält man unter der Annahme, daß $k_{\alpha}^{(1)} = k_{\alpha}^{(2)} = k_{\alpha}^{(3)} = k_{\alpha}^{(4)}$:

$$W_{jj}(q) = \sqrt{2} \sum_{\alpha=1}^4 h\nu_{\alpha} \left[\lambda_{\alpha}^{(j)} q_{\alpha} + (1/2) q_{\alpha}^2 \right] \quad 6-39$$

sowie

$$W_{j=1,j'=2}(q) = \sqrt{2} \sum_{\alpha=1}^4 h\nu_{\alpha} \lambda_{\alpha}^{(jj')} q_{\alpha} \quad 6-40.$$

Analyse der Wechselwirkungen: Biferrocenium-Verbindungen

Hierbei stellt man fest, daß W_{22} , W_{33} , W_{44} sowie W_{12} und W_{12} keine linearen Terme in q_1 und q_2 enthalten:

$$\langle \phi_i^0 | (\partial V / \partial q_2)_0 | \phi_i^0 \rangle = 0 \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad 6-41$$

und

$$\langle \phi_i^0 | (\partial V / \partial q_1)_0 | \phi_j^0 \rangle = 0 \quad i \neq j = 1, 2, 3, 4 \quad 6-42.$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 6-39 und 6-40 in Gleichung 6-40 werden die $\chi_{jk}(Q)$ in komplette harmonische Oszillator-Funktionen in q_1 und q_2 expandiert.

$$\chi_{jk}(Q) = \sum_{n_1, n_2=0}^{\infty} n_{jn_1 n_2}^k \chi_{n_1}(q_1) \chi_{n_2}(q_2) \quad 6-43.$$

Die Übergänge zwischen den Zuständen ϕ_3 und ϕ_4 sind zwar elektrisch-Dipol erlaubt, besitzen aber intrinsisch keine Intensität, da die Metallorbitale auf unterschiedlichen Metallzentren lokalisiert sind und für diese Orbitale die Wechselwirkung über die Brücke vernachlässigt werden kann. Dies liegt insbesondere daran, daß die d_{z^2} -Orbitale im Wesentlichen nichtbindend in Bezug auf die Liganden sind und nahezu reinen Metallcharakter besitzen.

Es wird weiterhin eine Konfigurationswechselwirkung (CI) der nahe beieinander liegenden Zustände mit gleicher Symmetrie (a und c sowie b und d) durch einen Wechselwirkungsparameter ζ berücksichtigt. Dieser mischt die ursprünglichen Molekülorbitale a und b sowie c und d miteinander, diese erhalten damit die Form:

$$|a\rangle = \sqrt{1-\xi^2} |a\rangle - \xi |d\rangle, \quad |b\rangle = \sqrt{1-\xi^2} |b\rangle - \xi |c\rangle \quad 6-44$$

und

$$|c\rangle = \sqrt{1-\xi^2} |c\rangle + \xi |b\rangle, \quad |d\rangle = \sqrt{1-\xi^2} |d\rangle + \xi |a\rangle \quad 6-45.$$

Abbildung 6-5 veranschaulicht die im vibronischen Vier-Zustands-CI-Modell berücksichtigten energetischen Wechselwirkungen und vibronischen Kopplungen.

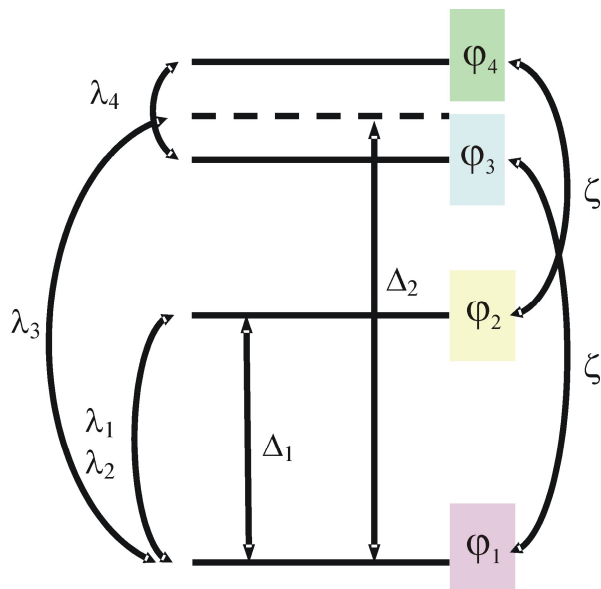


Abbildung 6-5 Schematische Darstellung des vibronischen Vier-Zustands-CI-Modells.

6.4 Erweiterung auf asymmetrische gemischtvalente Dimere

Die oben dargelegten Zusammenhänge gelten ausschließlich für symmetrische Dimere, in denen sich die Metallatome in identischer Umgebung befinden. Nun soll das Modell auch auf asymmetrische Verbindungen erweitert werden. Im Folgenden wird die Berücksichtigung der Asymmetrie als Konfigurationswechselwirkung nach Gasyna sowie als Off-diagonales Matrixelement nach PKS für das vibronische Vier-Zustands-Modell dargestellt.

6.4.1 Berücksichtigung der Asymmetrie nach Gasyna¹⁰⁸

Es wird ein kleiner Asymmetriefaktor eingeführt, der dazu führt, daß die beiden Zentren nicht mehr identisch sind. In erster Näherung führt dies dazu, daß die Molekülorbitale a und b sowie c und d miteinander mischen, es also zu einer Konfigurationswechselwirkung kommt, die neue Molekülorbitale (a', b', c', d') und damit neue elektronische Zustände $(\varphi'_1, \varphi'_2, \varphi'_3, \varphi'_4)$ liefert:

$$\begin{aligned}\varphi_1^{\prime 0} &= |a^1 b^{\prime 2} c^{\prime 2} d^{\prime 2}\rangle, & \varphi_2^{\prime 0} &= |a^{\prime 2} b^1 c^{\prime 2} d^{\prime 2}\rangle, \\ \varphi_3^{\prime 0} &= |a^{\prime 2} b^{\prime 2} c^{\prime 1} d^{\prime 2}\rangle, & \varphi_4^{\prime 0} &= |a^{\prime 2} b^{\prime 2} c^{\prime 2} d^{\prime 1}\rangle\end{aligned}\quad 6-46,$$

wobei

$$\begin{aligned}|a'\rangle &= \eta_1 |b\rangle + \eta_2 |a\rangle, & |b'\rangle &= \eta_1 |a\rangle + \eta_2 |b\rangle, \\ |c'\rangle &= \eta_1 |c\rangle + \eta_2 |d\rangle, & |d'\rangle &= \eta_1 |d\rangle + \eta_2 |c\rangle\end{aligned}\quad 6-47$$

mit $\eta_1^2 + \eta_2^2 = 1$, $|\eta_1| \gg |\eta_2|$

Mit dieser neuen Basis läßt sich Gleichung 6-40 in der allgemeinen Form

$$W_{ii}(q) = (1/2)h\nu_1 q_1^2 + \sqrt{2}\lambda_1^{(i)}h\nu_1 q_1 + (1/2)h\nu_2 q_2^2 + \sqrt{2}\lambda_2^{(i)}h\nu_2 q_2 \quad 6-48$$

für $i = 1, 2$ und

$$W_{ii}(q) = (1/2)h\nu_1 q_1^2 + \sqrt{2}\lambda_3^{(i)}h\nu_1 q_1 + (1/2)h\nu_2 q_2^2 + \sqrt{2}\lambda_4^{(i)}h\nu_2 q_2 \quad 6-49$$

für $i = 3, 4$ sowie

$$W_{12}(q) = W_{21}(q) = \sqrt{2}\lambda_1^{(1,2)}h\nu_1 q_1 + \sqrt{2}\lambda_2^{(1,2)}h\nu_2 q_2 \quad 6-50$$

und

$$W_{34}(q) = W_{43}(q) = \sqrt{2}\lambda_4^{(3,4)}h\nu_2 q_2 \quad 6-51$$

formulieren.

Hierbei gilt:

$$\sqrt{2}\lambda_{\alpha}^{(i)}h\nu_{\alpha} = \left\langle \phi_i^{0''} \left| \left(\frac{\partial V}{\partial q_{\alpha}} \right)_0 \right| \phi_i^{0''} \right\rangle, \quad \sqrt{2}\lambda_{\alpha}^{(1,2)}h\nu_{\alpha} = \left\langle \phi_1^{0''} \left| \left(\frac{\partial V}{\partial q_{\alpha}} \right)_0 \right| \phi_2^{0''} \right\rangle, \quad \alpha = 1,2; i = 1,2 \quad 6-52$$

und

$$\sqrt{2}\lambda_{\alpha}^{(i)}h\nu_{\alpha} = \left\langle \phi_i^{0''} \left| \left(\frac{\partial V}{\partial q_{\alpha}} \right)_0 \right| \phi_i^{0''} \right\rangle, \quad \sqrt{2}\lambda_{\alpha}^{(3,4)}h\nu_{\alpha} = \left\langle \phi_3^{0''} \left| \left(\frac{\partial V}{\partial q_{\alpha}} \right)_0 \right| \phi_4^{0''} \right\rangle, \quad \alpha = 3,4; i = 3,4 \quad 6-53,$$

da: $h\nu_1=h\nu_3$ und $h\nu_2=h\nu_4$.

Nach Bersuker¹¹⁴ sind die $(\partial V / \partial q_{\alpha})_0$ Summen von Einelektronenoperatoren:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial q_{\alpha}} \right)_0 = \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\partial v(i)}{\partial q_{\alpha}} \right)_0 \quad 6-54.$$

Damit lassen sich die Matricelemente in die von Einelektronenoperatoren erweitern. Mit der Definition der Molekülorbitale aus Gleichung 6-27, 6-44 und 6-46, sowie den Schwingungsmoden in Gl. 6-24 und 6-25 erhält man unter Vernachlässigung der Störungsterme höherer Ordnung R ζ :

$$\begin{aligned} h\nu_2\lambda_2^{(1)} &= -h\nu_2\lambda_2^{(2)} = \eta_1\eta_2 \left[\left\langle e_2'(A) \left| \left(\frac{\partial v(i)}{\partial q_A} \right)_0 \right| e_2'(A) \right\rangle - \left\langle e_2'(A) \left| \left(\frac{\partial v(i)}{\partial q_B} \right)_0 \right| e_2'(A) \right\rangle \right] \\ h\nu_1\lambda_1^{(2)} &= \sqrt{2}(\eta_2^2 - \eta_1^2) \left\langle e_2'(A) \left| \left(\frac{\partial v(i)}{\partial q_1} \right)_0 \right| e_2'(A) \right\rangle \\ h\nu_2\lambda_2^{(1,2)} &= 1/2(\eta_1^2 - \eta_2^2) \left[\left\langle e_2'(A) \left| \left(\frac{\partial v(i)}{\partial q_A} \right)_0 \right| e_2'(A) \right\rangle - \left\langle e_2'(A) \left| \left(\frac{\partial v(i)}{\partial q_B} \right)_0 \right| e_2'(A) \right\rangle \right] \end{aligned} \quad 6-55$$

sowie

$$\begin{aligned} h\nu_2\lambda_4^{(1)} &= -h\nu_2\lambda_4^{(2)} = \eta_1\eta_2 \left[\left\langle a_1'(A) \left| \left(\frac{\partial v(i)}{\partial q_A} \right)_0 \right| a_1'(A) \right\rangle - \left\langle a_1'(A) \left| \left(\frac{\partial v(i)}{\partial q_B} \right)_0 \right| a_1'(A) \right\rangle \right] \\ h\nu_2\lambda_4^{(3,4)} &= 1/2(\eta_1^2 - \eta_2^2) \left[\left\langle a_1'(A) \left| \left(\frac{\partial v(i)}{\partial q_A} \right)_0 \right| a_1'(A) \right\rangle - \left\langle a_1'(A) \left| \left(\frac{\partial v(i)}{\partial q_B} \right)_0 \right| a_1'(A) \right\rangle \right] \end{aligned} \quad 6-56.$$

Analyse der Wechselwirkungen: Biferrocenium-Verbindungen

Durch Analyse von Gleichung 6-55 und 6-56 erhält man:

$$\frac{\lambda_2^{(1)}}{2\lambda_2^{(1,2)}} = \frac{\lambda_1^{(1,2)}}{\lambda_1^{(2)}} = \frac{\lambda_4^{(3)}}{2\lambda_4^{(3,4)}} \equiv R \quad 6-57.$$

Für das vereinfachte Molekülorbitalmodell wie oben eingeführt, liefert dies somit den Hamiltonoperator:

$$\left[\begin{array}{cccc} (1/2)q_1^2 h \nu_1 + (1/2)q_2^2 h \nu_2 & \sqrt{2}R\lambda_1^{(2)}q_1 h \nu_1 + \sqrt{2}\lambda_2^{(1,2)}q_2 h \nu_2 & \zeta & \\ + 2\sqrt{2}R\lambda_2^{(1,2)}q_2 h \nu_2 & \Delta_1 + (1/2)q_1^2 h \nu_1 + (1/2)q_2^2 h \nu_2 & & \zeta \\ \sqrt{2}R\lambda_1^{(2)}q_1 h \nu_1 + \sqrt{2}\lambda_2^{(1,2)}q_2 h \nu_2 & + \sqrt{2}\lambda_1^{(2)}q_1 h \nu_1 - 2\sqrt{2}R\lambda_2^{(1,2)}q_2 h \nu_2 & & \\ \zeta & & \Delta_2 + (1/2)q_1^2 h \nu_1 + (1/2)q_2^2 h \nu_2 & \sqrt{2}\lambda_4^{(3,4)}q_2 h \nu_2 \\ & & + \sqrt{2}\lambda_3^{(3)}q_1 h \nu_1 + 2\sqrt{2}R\lambda_4^{(3,4)}q_2 h \nu_2 & \\ & \zeta & \sqrt{2}\lambda_4^{(3,4)}q_2 h \nu_2 & \Delta_2 + (1/2)q_1^2 h \nu_1 + (1/2)q_2^2 h \nu_2 \\ & & & + \sqrt{2}\lambda_3^{(4)}q_1 h \nu_1 - 2\sqrt{2}R\lambda_4^{(3,4)}q_2 h \nu_2 \end{array} \right] \quad 6-58.$$

Die oben gesuchten Lösungen der Schrödingergleichung 6-32 werden durch Berücksichtigung der kinetischen Energie und Diagonalisierung der dynamischen Matrix in der Basis $\phi_{j_1 n_1 n_2} = \phi_j^0 \chi_{n_1}(q_1) \chi_{n_2}(q_2)$ erhalten und liefern folgende diagonale Elemente:

$$\begin{aligned} \langle \phi_{1n_1 n_2} | \hat{H}_T | \phi_{1n_1 n_2} \rangle &= \sum_{i=1}^2 [(n_i + 1/2)h \nu_i] + 2\sqrt{2}R\lambda_2^{(1,2)}q_2 h \nu_2 \\ \langle \phi_{2n_1 n_2} | \hat{H}_T | \phi_{2n_1 n_2} \rangle &= \Delta_1 + \sum_{i=1}^2 (n_i + 1/2)h \nu_i + \sqrt{2}R\lambda_1^{(2)}q_1 h \nu_1 - 2\sqrt{2}R\lambda_2^{(1,2)}q_2 h \nu_2 \\ \langle \phi_{3n_1 n_2} | \hat{H}_T | \phi_{3n_1 n_2} \rangle &= \Delta_2 + \sum_{i=1}^2 (n_i + 1/2)h \nu_i + \sqrt{2}R\lambda_1^{(2)}q_1 h \nu_1 + 2\sqrt{2}R\lambda_2^{(1,2)}q_2 h \nu_2 \\ \langle \phi_{4n_1 n_2} | \hat{H}_T | \phi_{4n_1 n_2} \rangle &= \Delta_2 + \sum_{i=1}^2 (n_i + 1/2)h \nu_i + \sqrt{2}R\lambda_1^{(2)}q_1 h \nu_1 - 2\sqrt{2}R\lambda_2^{(1,2)}q_2 h \nu_2 \end{aligned} \quad 6-59.$$

Folgende Off-diagonalen Elemente resultieren in Abwesenheit von ζ und R:

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_{1n_1n_2} | \hat{H}_T | \phi_{2n_1n_2'} \rangle &= \langle \phi_{2n_1n_2} | \hat{H}_T | \phi_{1n_1n_2'} \rangle = \sqrt{2}h\nu_2\lambda_2^{(1,2)} \left[\left(\frac{n_2+1}{2} \right)^{1/2} \delta_{n_2',n_2+1} + \left(\frac{n_2'+1}{2} \right)^{1/2} \delta_{n_2,n_2'+1} \right] \\
 \langle \phi_{3n_1n_2} | \hat{H}_T | \phi_{4n_1n_2'} \rangle &= \langle \phi_{2n_1n_2} | \hat{H}_T | \phi_{3n_1n_2'} \rangle = \sqrt{2}h\nu_2\lambda_4^{(3,4)} \left[\left(\frac{n_2+1}{2} \right)^{1/2} \delta_{n_2',n_2+1} + \left(\frac{n_2'+1}{2} \right)^{1/2} \delta_{n_2,n_2'+1} \right] \\
 \langle \phi_{2n_1n_2} | \hat{H}_T | \phi_{1n_1n_2'} \rangle &= \sqrt{2}h\nu_1\lambda_1^{(2)} \left[\left(\frac{n_2+1}{2} \right)^{1/2} \delta_{n_2',n_2+1} + \left(\frac{n_2'+1}{2} \right)^{1/2} \delta_{n_2,n_2'+1} \right] \\
 \langle \phi_{3n_1n_2} | \hat{H}_T | \phi_{3n_1'n_2} \rangle &= \langle \phi_{4n_1n_2} | \hat{H}_T | \phi_{4n_1'n_2} \rangle = \sqrt{2}h\nu_1\lambda_3^{(3,4)} \left[\left(\frac{n_1+1}{2} \right)^{1/2} \delta_{n_1',n_1+1} + \left(\frac{n_1'+1}{2} \right)^{1/2} \delta_{n_1,n_1'+1} \right] \quad 6-60.
 \end{aligned}$$

Zudem werden zusätzliche Off-diagonale Elemente für $\zeta \neq 0$ erhalten:

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_{1n_1n_2} | \hat{H}_T | \phi_{3n_1n_2} \rangle &= \zeta \\
 \langle \phi_{2n_1n_2} | \hat{H}_T | \phi_{4n_1n_2} \rangle &= \zeta \quad 6-61.
 \end{aligned}$$

Weitere Elemente liefert die Asymmetrie der beiden Metallzentren: $A \neq B$ also $R \neq 0$:

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_{1n_1n_2} | \hat{H}_T | \phi_{1n_1n_2'} \rangle &= -\langle \phi_{2n_1n_2} | \hat{H}_T | \phi_{2n_1n_2'} \rangle = 2\sqrt{2}h\nu_2\lambda_2^{(1,2)} \left[\left(\frac{n_2+1}{2} \right)^{1/2} \delta_{n_2',n_2+1} + \left(\frac{n_2'+1}{2} \right)^{1/2} \delta_{n_2,n_2'+1} \right] \\
 \langle \phi_{3n_1n_2} | \hat{H}_T | \phi_{3n_1n_2'} \rangle &= -\langle \phi_{4n_1n_2} | \hat{H}_T | \phi_{4n_1n_2'} \rangle = 2\sqrt{2}h\nu_2\lambda_4^{(1,2)} \left[\left(\frac{n_2+1}{2} \right)^{1/2} \delta_{n_2',n_2+1} + \left(\frac{n_2'+1}{2} \right)^{1/2} \delta_{n_2,n_2'+1} \right] \\
 \langle \phi_{1n_1n_2} | \hat{H}_T | \phi_{2n_1'n_2} \rangle &= \langle \phi_{2n_1n_2} | \hat{H}_T | \phi_{1n_1'n_2} \rangle = \sqrt{2}R h\nu_1\lambda_1^{(2)} \left[\left(\frac{n_1+1}{2} \right)^{1/2} \delta_{n_1',n_1+1} + \left(\frac{n_1'+1}{2} \right)^{1/2} \delta_{n_1,n_1'+1} \right] \quad 6-62.
 \end{aligned}$$

Ein Beispiel für solch eine dynamische Matrix in der Basis von drei Schwingungszuständen ist im Anhang 12.1 zu finden.

6.4.2 Berücksichtigung der Asymmetrie nach PKS

Bereits im ursprünglichen PKS-Modell wurde die Möglichkeit berücksichtigt, daß sich die Umgebungen beider Metall-Zentren oder auch diese selbst voneinander unterscheiden, also unterschiedliche Nullpunktsenergien besitzen und das System asymmetrisch wird. Geht man davon aus, daß die Koordinationssphäre beider Metallzentren ähnlich genug sind, so daß die Kraftkonstanten und die vibronischen Kopplungen sich in guter Näherung nur wenig unterscheiden, so läßt sich die Asymmetrie sehr einfach über ein Off-diagonales Element in die vibronische Matrix einführen. Es wird dieselbe vibronische Basis verwendet, so daß die gleichen diagonalen Matrixelemente wie im symmetrischen Fall mit den zusätzlichen Off-diagonalen Elementen W_2^{As} und W_4^{As} erhalten werden.

Die hier berücksichtigte Asymmetrie wirkt sich aufgrund der kooperativen Wechselwirkungen im Kristall als statische Verzerrung entlang der Q.-Koordinate aus: Für ein delokalisiertes System resultiert ein symmetrisches Potential, für ein lokalisiertes System ein Asymmetrisches. Die Asymmetrie wirkt sich daher proportional zur vibronischen Kopplungskonstante l und damit λ_2 und λ_4 aus, so daß gilt:

$$W_4^{As} = W_2^{As} \begin{vmatrix} \lambda_4 \\ \lambda_2 \end{vmatrix} \quad 6-63.$$

Die Matrix für den Hamiltonoperator lautet dann:

$$\begin{bmatrix} (1/2)q_1^2 h \nu_1 + (1/2)q_2^2 h \nu_2 & \sqrt{2}\lambda_2^{(1,2)} q_2 h \nu_2 + W_2^{As} & & \zeta \\ \sqrt{2}\lambda_2^{(1,2)} q_2 h \nu_2 + W_2^{As} & \Delta_1 + (1/2)q_1^2 h \nu_1 + (1/2)q_2^2 h \nu_2 & & \zeta \\ & & \Delta_2 + (1/2)q_1^2 h \nu_1 + (1/2)q_2^2 h \nu_2 & \sqrt{2}\lambda_4^{(3,4)} q_2 h \nu_2 + W_4^{As} \\ \zeta & & \sqrt{2}\lambda_3^{(3)} q_1 h \nu_1 & \Delta_2 + (1/2)q_1^2 h \nu_1 + (1/2)q_2^2 h \nu_2 \\ & & & \sqrt{2}\lambda_4^{(3,4)} q_2 h \nu_2 + W_4^{As} \\ & \zeta & & \sqrt{2}\lambda_3^{(4)} q_1 h \nu_1 \end{bmatrix} \quad 6-64.$$

Es wird dabei die gleiche Basis verwendet wie im symmetrischen Fall, so daß dieselben diagonalen Matrixelemente und λq erhalten werden. Zusätzlich aber koppelt W die $\phi_+ \chi_-$ mit den $\phi_- \chi_+$ Elementen, da gilt:

$$\langle \phi_+ \chi_n(q_-) | \hat{H}_T / h\nu | \phi_+ \chi_n(q_-) \rangle = W \delta_{nn} \quad 6-65$$

mit $n=0, 1, 2, \dots$, so daß sich die Dimension der vibronischen Matrix verdoppelt, da diese nicht mehr in die ϕ^+ und ϕ^- Blöcke separierbar ist. Die Eigenfunktionen besitzen dann die Form:

$$\phi_v = \sum_n (r_{vn} \phi_+ \chi_n + r'_{vn} \phi_- \chi_n) \quad 6-66.$$

6.5 Spektrale Simulation und Einfluß der Parameter

Wie die verschiedenen Wechselwirkungsparameter das Energieprofil und damit die Absorptionsbande beeinflussen, wird im Folgenden anhand einiger repräsentativer Beispiele dargestellt. Die Ergebnisse in Abwesenheit einer Konfigurationswechselwirkung ζ entsprechen dabei denen des Piepho-Modells.

6.5.1 Absorptionsprofile in Abwesenheit einer Konfigurationswechselwirkung

Abbildung 6-6 zeigt den Einfluß der verschiedenen Wechselwirkungsparameter auf die potentielle Energie sowie das resultierende simulierte Spektrum für den Fall, daß der Wechselwirkungsparameter ζ Null ist. Die resultierenden Spektren sind dann identisch mit denen von Piepho.¹⁰⁶ Zunächst sind zwei spektroskopisch uninteressante Fälle gezeigt, (Abbildung 6-6a, b) in denen die Wechselwirkung der Grenzzustände $\Delta_1=0$ ist, aus denen kein Spektrum resultiert. Im vereinfachten Molekülorbital-Schema heißt dies, daß die die beiden Grenzorbitale HOMO und SOMO entartet sind. Für $\lambda_2=2$ erhält man einen zweifach

Analyse der Wechselwirkungen: Biferrocenium-Verbindungen

entarteten Grundzustand, die beiden Minima sind entlang der q-Koordinate gegeneinander verschoben.

Abbildung 6-6c zeigt den Effekt der Aufspaltung der Grenzorbitale in Abwesenheit vibronischer Kopplung. Das Spektrum zeigt eine einzige Absorptionsbande bei Δ_1 . In Anwesenheit einer kleinen vibronischen Kopplung (Abbildung 6-6d) verschiebt sich dieses Maximum zu etwas höheren Energien und, was interessanter ist, die Bande wird asymmetrischer und man erhält weitere Übergänge bei höherer Energie; die Bande verliert zudem aufgrund der Mischung der Zustände auch etwas an Intensität. Die potentielle Energie zeigt ein einziges, jedoch breites Minimum. Wird die vibronische Kopplung der Q-Mode λ_2 weiter vergrößert, so resultiert eine Potentialkurve mit doppeltem Minimum, das Spektrum wird stark asymmetrisch und verliert weiter an Intensität. Ist jedoch $\lambda_2^2 \gg \Delta_1/2$, dann wird die Bande bei geringer Intensität mit hoher Linienbreite wieder symmetrischer, wobei das Maximum der Bande deutlich über Δ_1 liegt (Abbildung 6-6f).

In den Spektren mit $\lambda_2 \neq 0$ fällt weiterhin auf, daß weitere Übergänge im Fingerprint-Bereich des IR auftreten. Dabei handelt es sich um Übergänge zwischen niedrig liegenden vibronischen Zuständen unterschiedlicher Parität, die durch die vibronische Kopplung der antisymmetrischen Mode Intensität erhalten. In stark lokalisierten Systemen werden diese Übergänge als Tunnelübergänge bezeichnet.¹¹⁵

Eine vibronische Kopplung in der symmetrischen Mode Q_{AB} (λ_1) hingegen erzeugt immer eine nahezu symmetrische Bande, deren Maximum bei Δ_1 liegt (siehe Abbildung 6-6g, h). Zu den Potentialdiagrammen ist zu sagen, daß diese zwar entlang der Q-Koordinate dem Fall $\lambda_1=0$ entsprechen, die Potentialtöpfe jedoch entlang der Q_{AB} -Koordinate entsprechend unterschiedlicher Gleichgewichtsabstände im Grund- und angeregten Zustand verschoben sind. Dies wird insbesondere in der dreidimensionalen Darstellung der Potentialtöpfe deutlich.

Beim Zusammenwirken der symmetrischen und antisymmetrischen Kopplungsmoden (λ_1 und $\lambda_2 \neq 0$) überlagern sich diese Effekte auch in den Spektren. Man erhält eine Bande, die weniger asymmetrisch ist als bei der alleinigen Kopplung der Q-Mode und insbesondere zur niederenergetischen Seite hin deutlich stärker ausgeprägt ist.

Analyse der Wechselwirkungen: Biferrocenium-Verbindungen

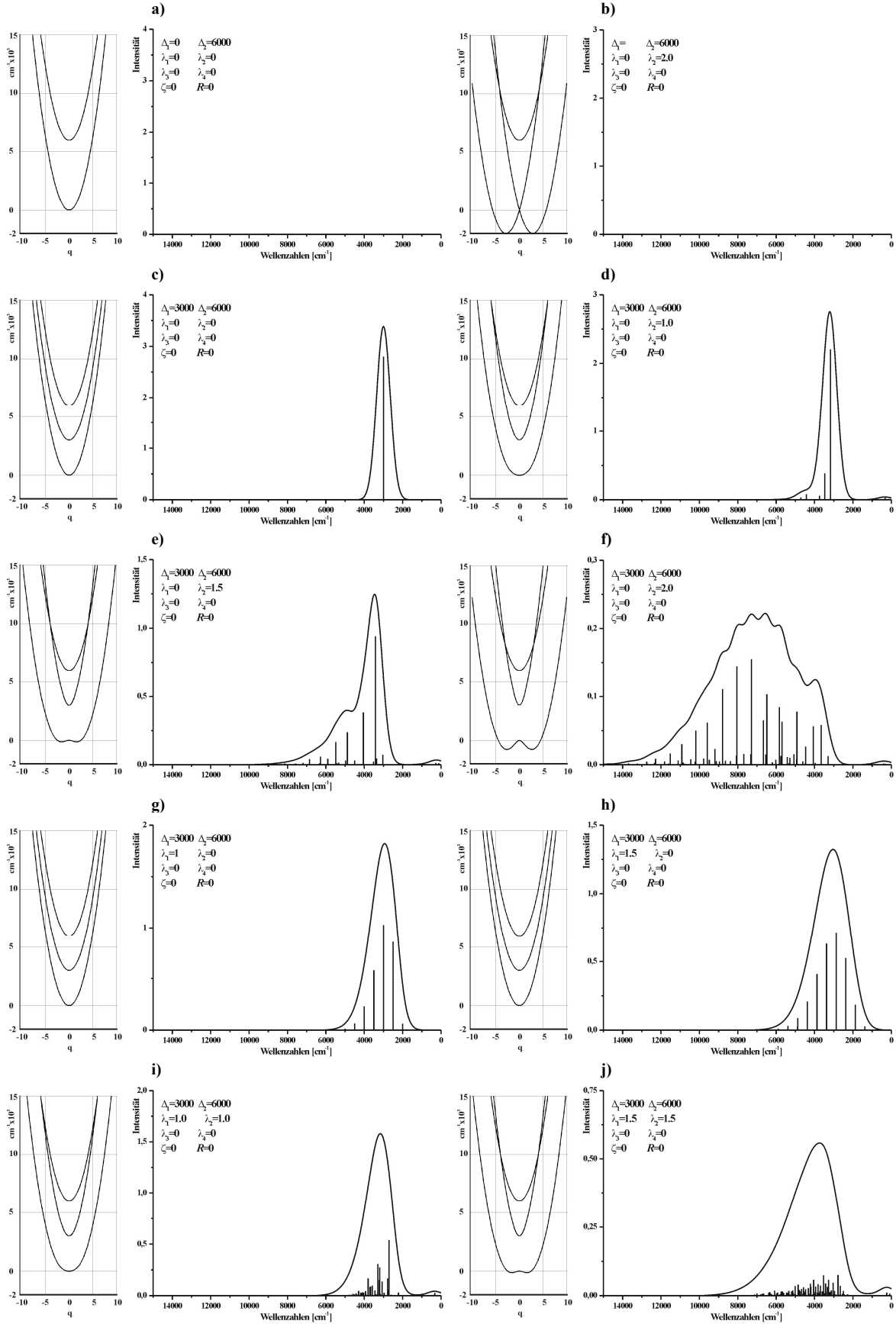


Abbildung 6-6: Simulierte Absorptionsprofile und potentielle Energien entlang der q -Koordinate für verschiedene vibronische Wechselwirkungsparameter. Für alle gilt: $h\nu_1=h\nu_2=500 \text{ cm}^{-1}$, Halbwertsbreite bei $1/e$ der Peakhöhe: 500 cm^{-1} , $T=300 \text{ K}$ und $\zeta=0$.

6.5.2 Einfluß des Wechselwirkungsparameters ζ

Die in diesem Modell interessantesten Auswirkungen hat die Einführung des Wechselwirkungsparameters ζ , der die Zustände gleicher Symmetrie miteinander koppelt. In Abwesenheit zusätzlicher vibronischer Kopplung führt die Konfigurationswechselwirkung zu einer weiteren Bande etwa bei Δ_2 , da jetzt auch Übergänge in Schwingungs-Levels der Zustände φ_3 und φ_4 erfolgen. Die Intensität dieser höherenergetischen Bande nimmt dabei mit steigendem ζ zu, während die der niederenergetischen Bande abnimmt. Im Potentialdiagramm (Abbildung 6-7b) erkennt man, daß sich die Zustände φ_1 und φ_3 sowie φ_2 und φ_4 abstoßen. Dies führt dazu, daß die Potentialtöpfe des Grundzustands und des ersten angeregten Zustandes energetisch abgesenkt werden, der des ersten angeregten Zustands jedoch stärker, da dieser Effekt auf der Wechselwirkung mit den höherliegenden Zuständen beruht, zu denen die Energiedifferenz in diesem Fall kleiner ist und die Wechselwirkung damit größer. Gleichzeitig wird der vierte angeregte Zustand zu höheren Energien verschoben, die beiden oberen angeregten Zustände sind somit nicht mehr entartet. Im Spektrum wird demzufolge die niederenergetische Bande mit steigendem ζ zu niedrigeren, die höherenergetische Bande hingegen (stärker) zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Die vibronische Kopplung in der antisymmetrischen Mode führt wiederum dazu, daß die beiden Zustände gegeneinander entlang der q-Koordinate verschoben sind, es resultiert jedoch keine zusätzlich Bande im Spektrum, wenn gleichzeitig $\zeta=0$ ist. In Anwesenheit der Konfigurationswechselwirkung erhält man für den Fall der vibronischen Kopplung ausschließlich der Zustände 3 und 4 ($\lambda_4 \neq 0$) eine asymmetrische Bande um Δ_2 (Abbildung 6-7d). Die Asymmetrie dieser Bande ist jedoch weniger stark ausgeprägt als in dem oben besprochenen Fall der Kopplung der antisymmetrischen Mode in „zwei“ Zuständen (siehe Abbildung 6-6). Die niederenergetische Bande ist in diesem (hypothetischen) Fall, daß nur die angeregten Zustände vibronisch koppeln nicht mehr nur ein einziger Übergang; aufgrund der Wechselwirkung mit den höheren angeregten Zuständen erhält man weitere schwache Übergänge vom Grundzustand in angeregte Zustände (Abbildung 6-6e, f). Die zusätzliche Kopplung in der symmetrischen Mode führt dazu, daß die Bande symmetrischer wird.

Analyse der Wechselwirkungen: Biferrocenium-Verbindungen

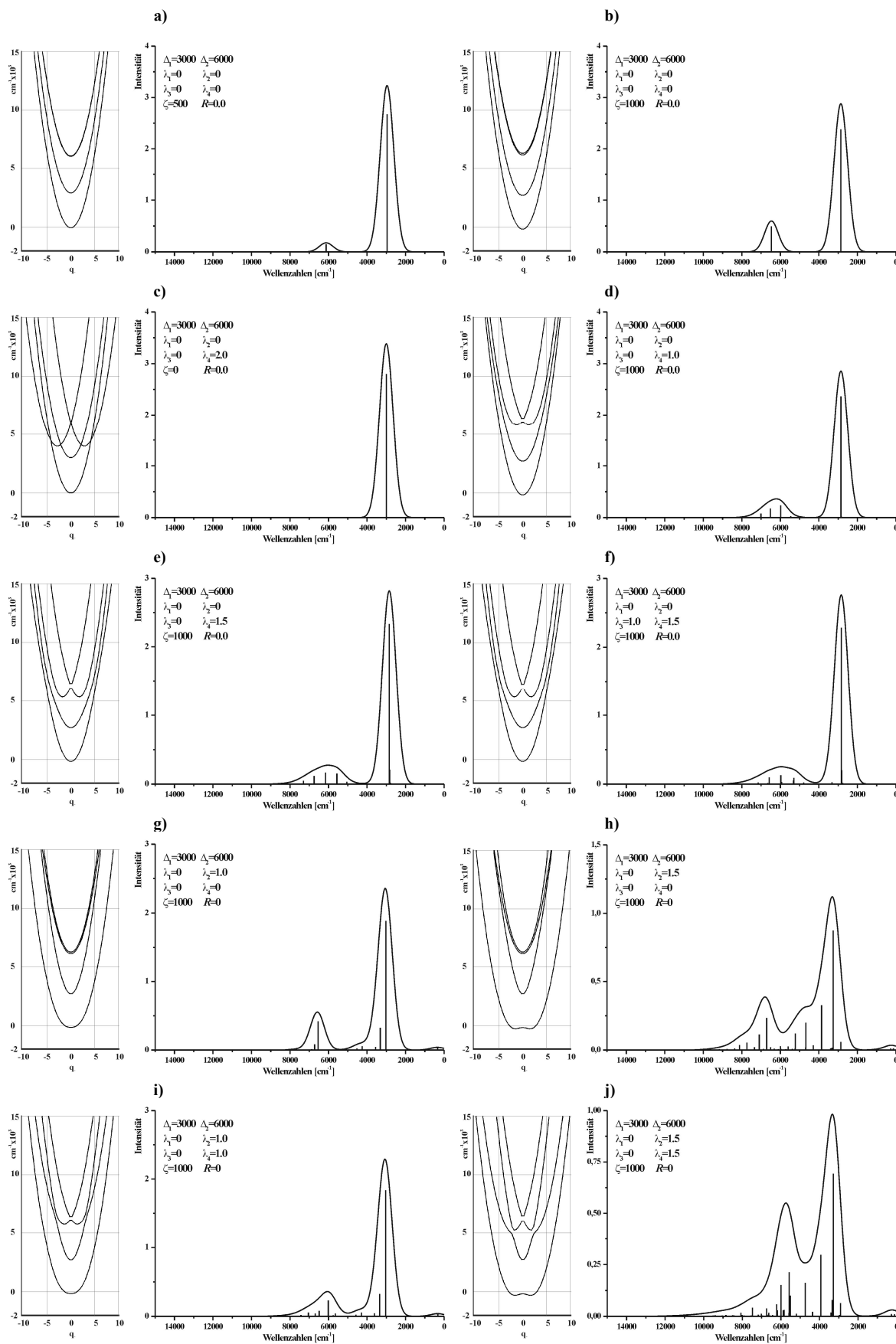


Abbildung 6-7: Simulierte Absorptionsprofile in Anwesenheit einer Konfigurationswechselwirkung ($\zeta=1000$ cm^{-1}) sowie potentielle Energien entlang der q-Koordinate. Für alle gilt: $h\nu_1=h\nu_2=500$ cm^{-1} , Halbwertsbreite bei $1/e$ der Peakhöhe: 500 cm^{-1} , $T=300$ K.

Analyse der Wechselwirkungen: Biferrocenium-Verbindungen

Existiert die vibronische Kopplung in der Q-Mode nur für den Grundzustand ($\lambda_2 \neq 0$, Abbildung 6-7g, h), so weisen beide Banden, sowohl die niederenergetische als auch die höherenergetische ein asymmetrisches Profil auf, was bei Betrachtung der Potentialflächen leicht ersichtlich ist. Die Asymmetrie der höherenergetischen Bande ist in diesem Fall stärker ausgeprägt als für den zuvor diskutierten. Die zusätzliche Kopplung der angeregten Zustände verstärkt diesen Effekt.

Die zusätzliche Kopplung in der symmetrischen Q_{AB} -Mode führt wiederum zu einer Reduktion der Asymmetrie der Banden, wie in Abbildung 6-8 dargestellt ist.

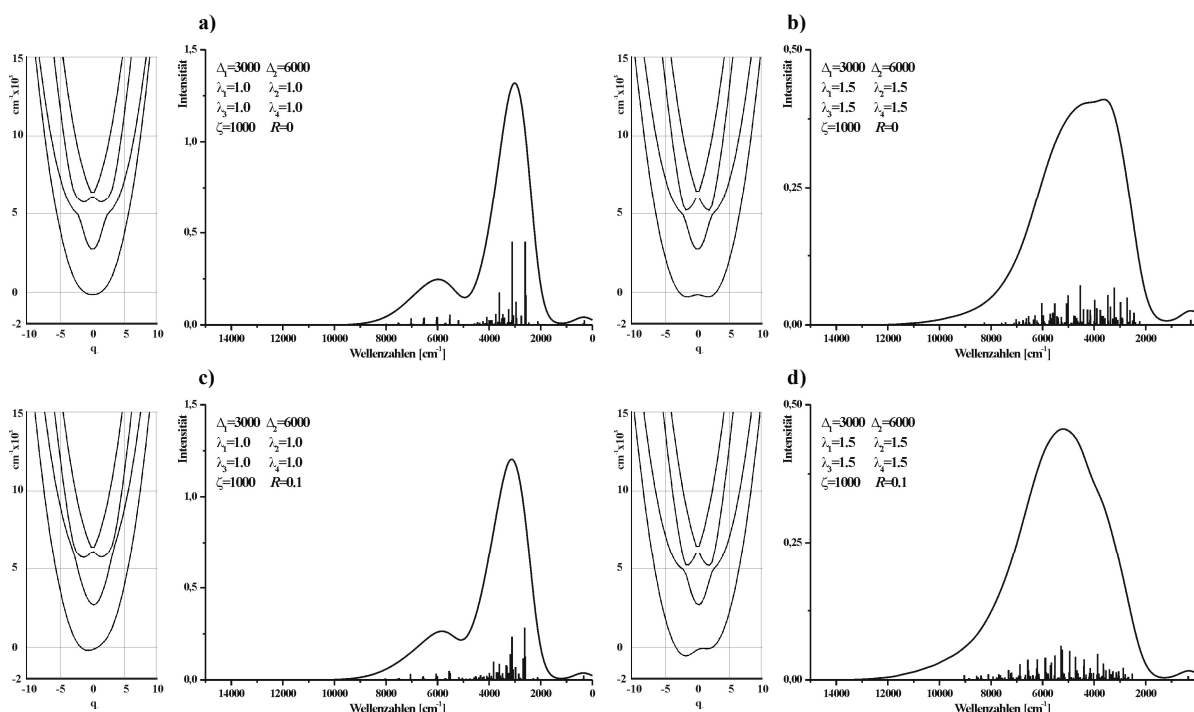


Abbildung 6-8: Simulierte Absorptionsprofile und potentielle Energien entlang der q -Koordinate. Für alle gilt: $h\nu_1=h\nu_2=500 \text{ cm}^{-1}$, Halbwertsbreite bei $1/e$ der Peakhöhe: 500 cm^{-1} , $T=300 \text{ K}$.

6.5.3 Einfluß der Asymmetrie als Konfigurationswechselwirkung nach Gasyna

Abbildung 6-9 zeigt die Auswirkung der nach Gasyna als Konfigurationswechselwirkung eingeführten Asymmetrie ($A \neq B$) auf das Absorptionsprofil sowie die potentielle Energie im Vier-Zustands-CI-Modell. Für den Fall, daß $R \neq 0$ und gleichzeitig aber $\lambda_2=0$ ist, hat dies weder einen Einfluß auf die potentielle Energie noch auf das Spektrum, da eine Konfigurationswechselwirkung zwischen zwei identischen Zuständen keine Auswirkung hat.

Ist jedoch gleichzeitig auch $\lambda_2 \neq 0$, so erhält man ein Spektrum, das eine noch stärkere Asymmetrie aufweist als im Fall der alleinigen Kopplung in der Q-Mode (vgl. Abbildung 6-6d, 6-3e). Weiterhin verschiebt sich das Maximum der Absorptionsbande leicht zu höheren Energien. In der Potentialfläche wird der Grund dafür deutlich: die beiden Minima werden gegeneinander verschoben und der niederenergetischste Übergang shiftet zu höheren Energien. Eine zusätzliche Kopplung der symmetrischen Q_{AB} -Mode hat den üblichen Effekt: die Bande wird symmetrischer.

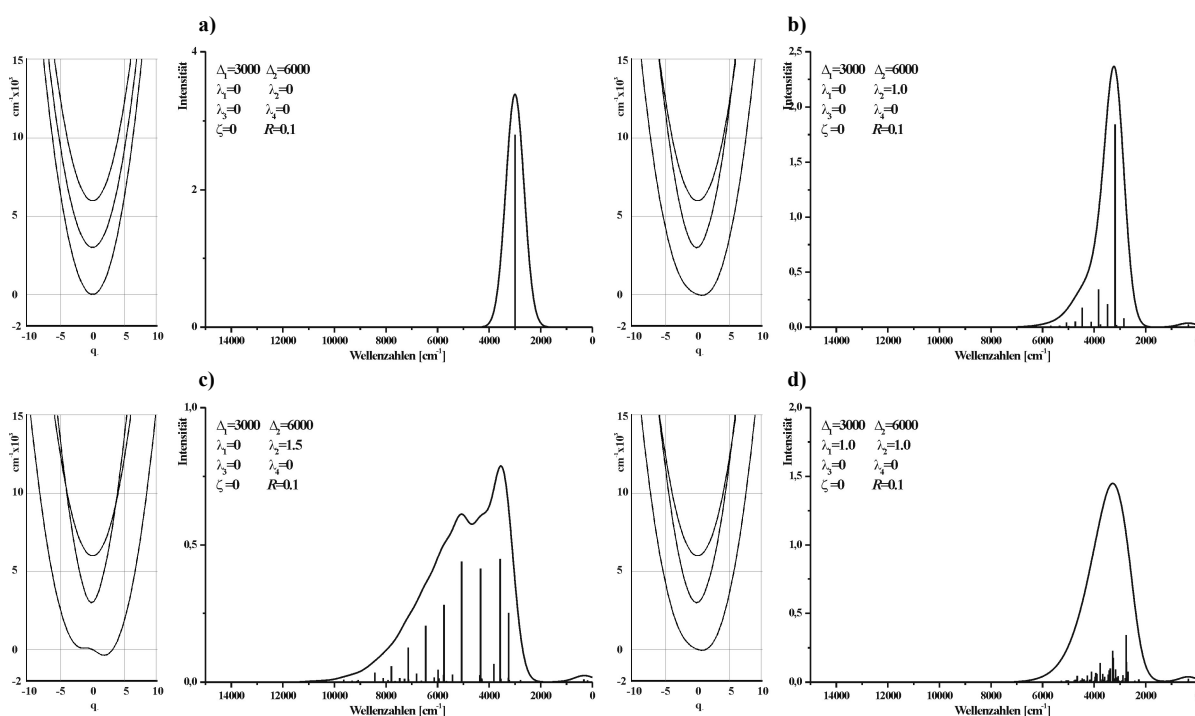


Abbildung 6-9: Der Einfluß der Asymmetrie auf das Absorptionsprofil. Für alle gilt: $h\nu_1=h\nu_2=500\text{ cm}^{-1}$, Halbwertsbreite bei $1/e$ der Peakhöhe: 500 cm^{-1} , $T=300\text{ K}$ und $\zeta=0$.

Im Falle einer zusätzlichen Konfigurationswechselwirkung des Grundzustandes mit den höherliegenden angeregten Zuständen ($\zeta \neq 0$) führt dies, wie bereits besprochen, zu der zusätzlichen höherenergetischen Bande. Abbildung 6-10a und c zeigen die Auswirkung der Asymmetrie bei einer Kopplung in der Q-Mode ausschließlich über λ_2 . Das Maximum der niederenergetischen Bande schiebt beim Übergang von einem symmetrischen zum asymmetrischen Dimer um 60 cm^{-1} von 3060 cm^{-1} auf 3120 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen. Ähnliches gilt für die höherenergetische Bande, die von 6585 cm^{-1} auf 6675 cm^{-1} um 90 cm^{-1} verschiebt. Dieselbe Verschiebung der niederenergetischen Bande erhält man bei gleichzeitiger Kopplung von Grundzustand und höhergelegenen Zuständen in der Q-

Analyse der Wechselwirkungen: Biferrocenium-Verbindungen

Mode($\lambda_2, \lambda_4 \neq 0$), wohingegen die höherenergetische Bande nur noch um 15 cm^{-1} shiftet, da in diesem Fall auch die angeregten Zustände asymmetrisch werden und so die Energiedifferenz zwischen den Potentialtöpfen verringert wird.

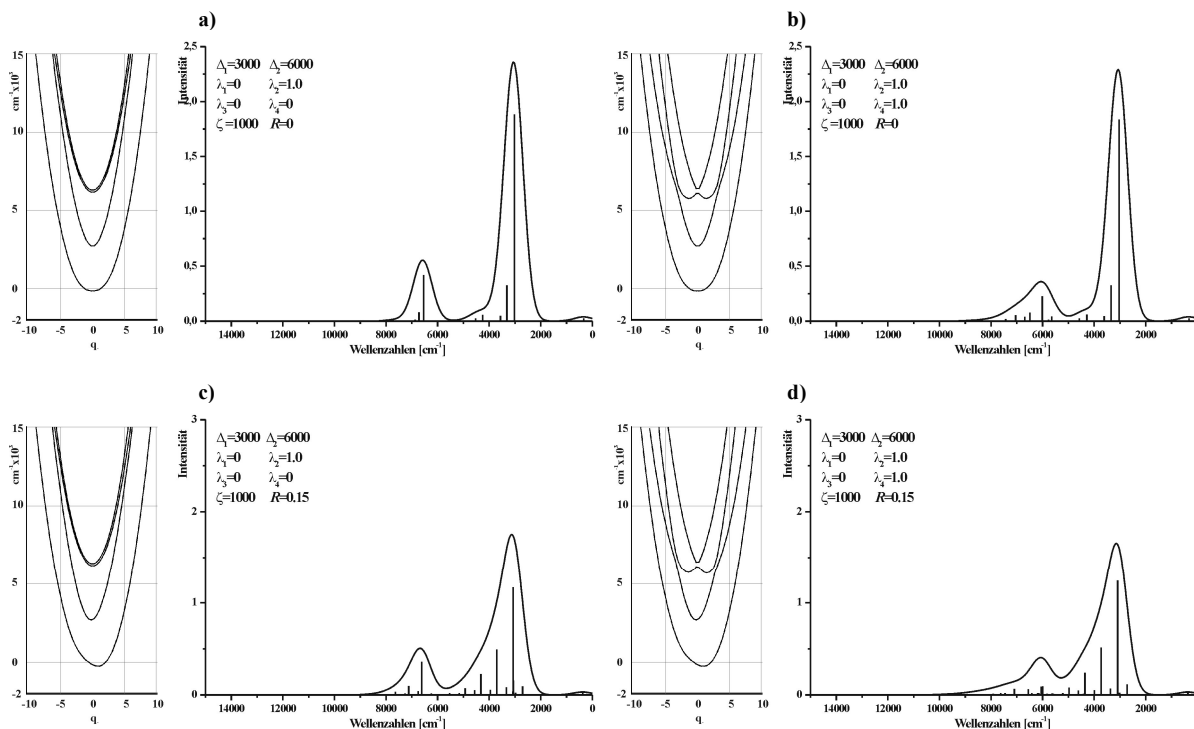


Abbildung 6-10: Der Einfluß der Asymmetrie auf das Absorptionsprofil in Anwesenheit einer Konfigurationswechselwirkung ($\zeta = 1000 \text{ cm}^{-1}$). Für alle gilt: $h\nu_1 = h\nu_2 = 500 \text{ cm}^{-1}$, Halbwertsbreite bei $1/e$ der Peakhöhe: 500 cm^{-1} , $T = 300 \text{ K}$.

6.5.4 Einfluß der Asymmetrie nach PKS

Abbildung 6-11 zeigt die in Abwesenheit einer Konfigurationswechselwirkung simulierten Absorptions-Spektren für einige ausgewählte Parameter, die vergleichbar zu den in Abbildung 6-9 besprochenen sind. Im Gegensatz zu der über eine Konfigurationswechselwirkung eingeführten Asymmetrie wirkt sich die über das Off-diagonale Matrixelement eingeführte Asymmetrie auch in Abwesenheit einer vibronischen Kopplung aus. So verschiebt das Maximum der Bande von 3000 cm^{-1} auf 3060 cm^{-1} . Die Potentialtöpfe werden dabei vertikal gegeneinander verschoben. Die weiteren hier gezeigten Beispiele unterscheiden sich nur unwesentlich von den zuvor in Abschnitt 6.5.3 besprochenen.

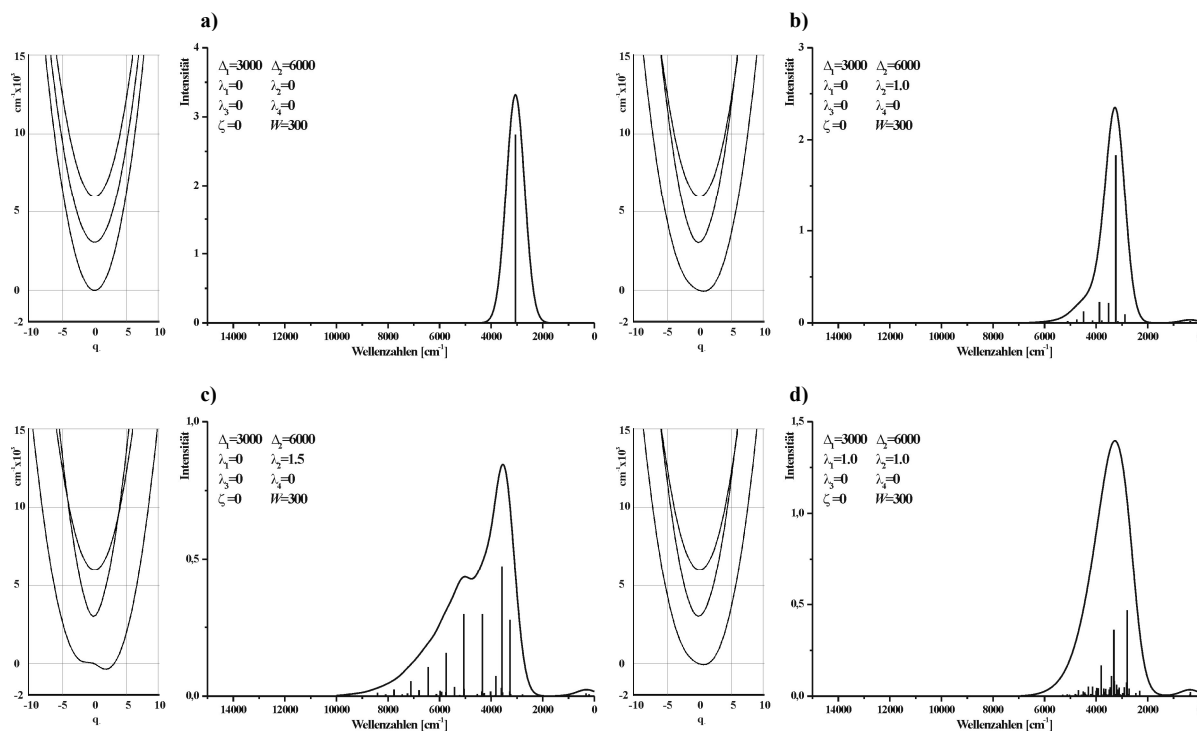


Abbildung 6-11: Der Einfluß der Asymmetrie auf das Absorptionsprofil. Für alle gilt: $h\nu_1=h\nu_2=500 \text{ cm}^{-1}$, Halbwertsbreite bei $1/e$ der Peakhöhe: 500 cm^{-1} , $T=300 \text{ K}$ und $\zeta=0$.

Kommt es jedoch zu einer zusätzlichen Konfigurationswechselwirkung und dem damit verbundenen Auftreten der höherenergetischen Bande, so sind die Auswirkungen auf diese zweite Bande im Spektrum und die potentielle Energie von den zuvor erhaltenen verschieden. Im Falle der alleinigen Kopplung von λ_2 verschieben sowohl die niederenergetische mit einem Shift von 3060 cm^{-1} auf 3120 cm^{-1} als auch die höherenergetische Bande (6580 cm^{-1} auf 6640 cm^{-1}) um denselben Betrag zu höheren Wellenzahlen. Der Shift der höherenergetischen Bande von 6580 cm^{-1} auf 6640 cm^{-1} ist mit 60 cm^{-1} kleiner, da aufgrund der Asymmetrie auch in Abwesenheit einer vibronischen Kopplung die Potentialtöpfe der angeregten Zustände gegeneinander verschoben werden. Ist gleichzeitig auch eine Kopplung über λ_4 vorhanden, so erhält man für die höherenergetische Bande eine Verschiebung um 200 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen. Die Asymmetrie wirkt sich hier in den angeregten Zuständen viel stärker aus, da diese eine geringere elektronische Wechselwirkung besitzen. Dies wird insbesondere beim Vergleich der potentiellen Energie der angeregten Zustände deutlich: Während in Abbildung 6-10d die beiden Minima in den angeregten Zuständen nahezu gleiche Energie besitzen, so ist in Abbildung 6-11d ein deutlicher Unterschied in diesen Minima zu erkennen.

Analyse der Wechselwirkungen: Biferrocenium-Verbindungen

Die beiden Varianten der Berücksichtigung der Asymmetrie unterscheiden sich also im Wesentlichen in der Auswirkung auf die höherliegenden angeregten Zustände.

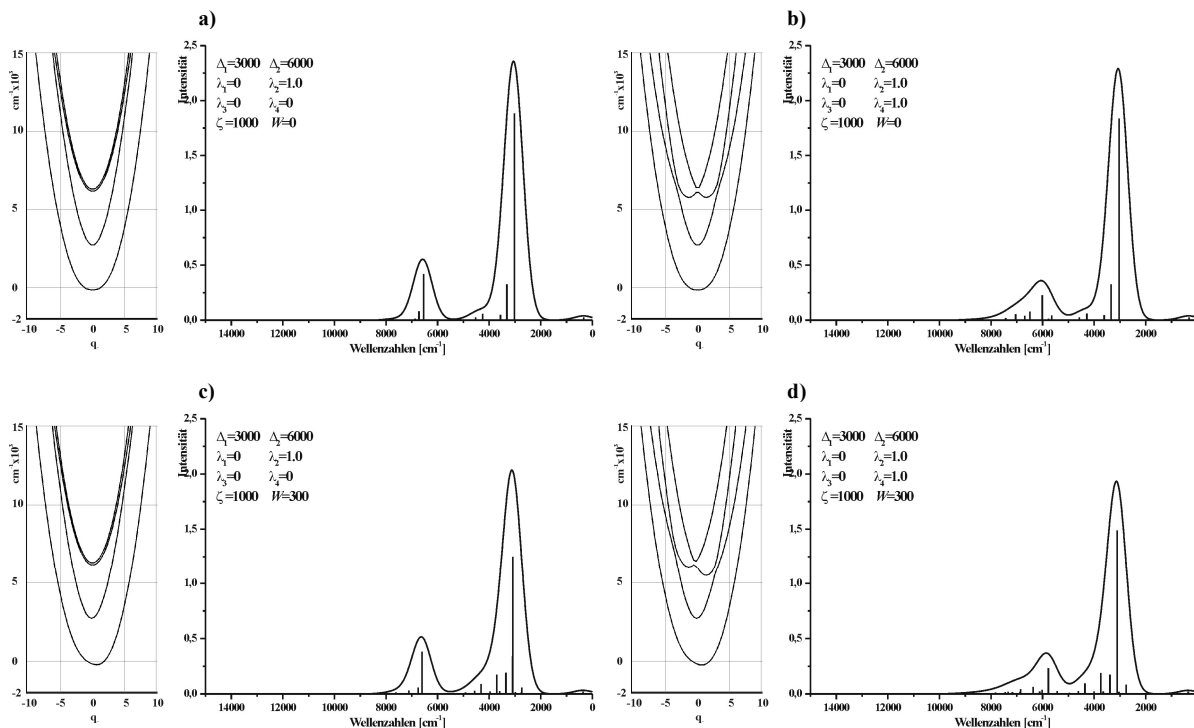


Abbildung 6-12: Der Einfluß der Asymmetrie auf das Absorptionsprofil in Anwesenheit einer Konfigurationswechselwirkung ($\zeta = 1000 \text{ cm}^{-1}$). Für alle gilt: $h\nu_1 = h\nu_2 = 500 \text{ cm}^{-1}$, Halbwertsbreite bei $1/e$ der Peakhöhe: 500 cm^{-1} , $T = 300 \text{ K}$.

6.5.5 Einfluß der Temperatur

Entsprechend einer Boltzmann-Verteilung über die vibronischen Zustände innerhalb des Grundzustands zeigt die Bande auch eine leichte Temperaturabhängigkeit. So verschiebt das Maximum der Absorptionsbande bei niedriger Temperatur zu geringeren Energien. Weiterhin nimmt die Gesamtintensität der Bande zu, wobei die Anzahl der Übergänge zurückgeht und sich daher das Profil leicht verändert (siehe Abbildung 6-13).

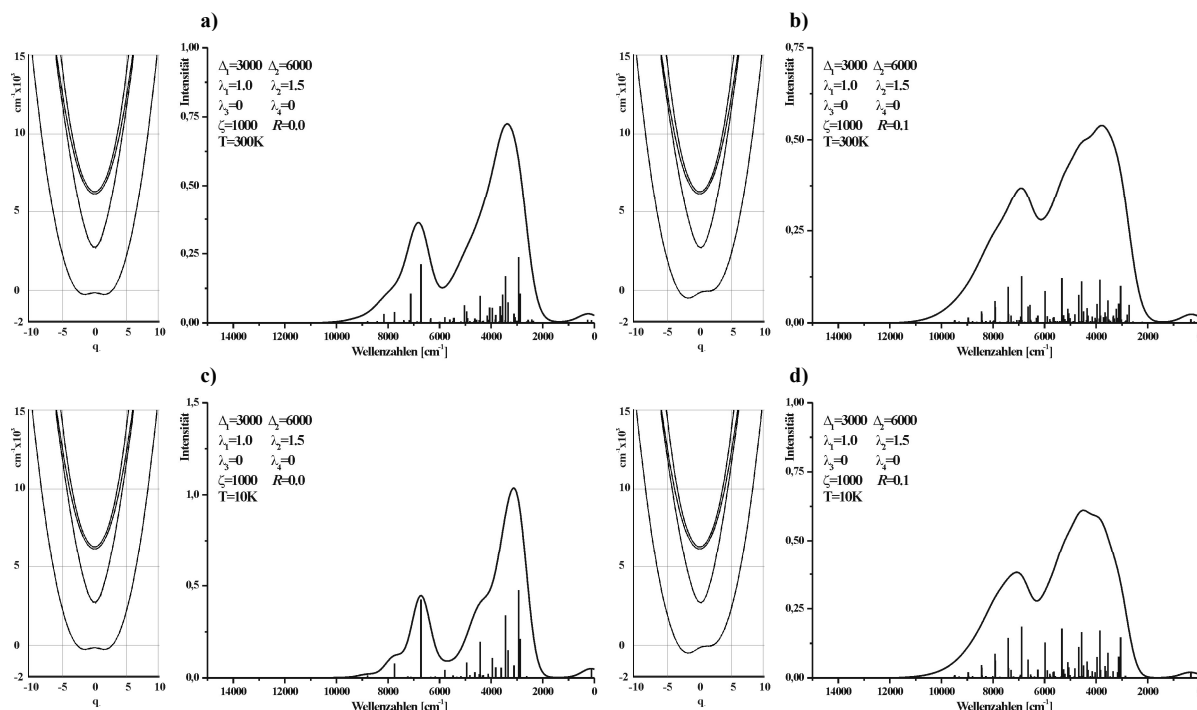


Abbildung 6-13: Der Einfluß der Temperatur auf das simulierte Absorptionsprofil. Es gilt: $h\nu_1=h\nu_2=500\text{ cm}^{-1}$, Halbwertsbreite bei $1/e$ der Peakhöhe: 500 cm^{-1} .

6.6 Das Ausmaß der Delokalisation

Eine der wesentlichen Fragen, die sich bei der Untersuchung gemischtvalenter Systeme stellt ist die folgende: Ist das System lokalisiert oder delokalisiert? Das PKS-Modell und die darauf basierenden Erweiterungen liefern die kompletten vibronischen Informationen zum Grundzustand, daher sollten definitive Aussagen möglich sein.

Dazu wird mit der quadrierten vibronischen Wellenfunktion aus Gl. 6-33 begonnen¹¹⁶:

$$|\Psi_k(r, Q)|^2 = \sum_{j=1}^4 |\phi_j^0 \chi_{jk}(Q)|^2 \quad 6-67.$$

Weiterhin wird die Größe $P(q_2)$, definiert durch:

$$P(q_2) \equiv \int |\psi_k(r, Q)|^2 d\tau_{el} dq_1 \quad 6-68$$

Analyse der Wechselwirkungen: Biferrocenium-Verbindungen

eingeführt. Es wird also $|\Psi_k(r, Q)|^2$ über alle Koordinaten außer q_2 integriert. Durch Substitution der $\chi_{jk}(Q)$ aus Gl. 6-43 unter Berücksichtigung der Orthonormalität

$$\langle \chi_{n_1}(q_1) | \chi_{n_1'}(q_1) \rangle = \delta_{n_1 n_1'} \quad \text{und} \quad \langle \phi_i^0(r) | \phi_j^0(r) \rangle = \delta_{ij} \quad 6-69$$

erhält man:

$$\begin{aligned} P_k(q_2) = & \sum_{n_1, n_2, n_2'=0}^{\infty} \eta_{1n_1 n_2}^k \eta_{1n_1 n_2'}^k \chi_{n_2}(q_2) \chi_{n_2'}(q_2) + \sum_{n_1, n_2, n_2'=0}^{\infty} \eta_{2n_1 n_2}^k \eta_{2n_1 n_2'}^k \chi_{n_2}(q_2) \chi_{n_2'}(q_2) \\ & + \sum_{n_1, n_2, n_2'=0}^{\infty} \eta_{3n_1 n_2}^k \eta_{3n_1 n_2'}^k \chi_{n_2}(q_2) \chi_{n_2'}(q_2) + \sum_{n_1, n_2, n_2'=0}^{\infty} \eta_{4n_1 n_2}^k \eta_{4n_1 n_2'}^k \chi_{n_2}(q_2) \chi_{n_2'}(q_2) \end{aligned} \quad 6-70.$$

Die $\chi_{n_2}(q_2)$ sind die üblichen harmonischen Oszillator-Funktionen

$$\chi_{n_2}(q_2) = \left(2^{n_2} n_2! \sqrt{\pi} \right)^{-1/2} e^{-q_2^2/2} H_{n_2}(q_2) \quad 6-71$$

mit $H_{n_2}(q_2)$ als Hermite-Polynome. Damit ist $P_k(q_2)$ die Wahrscheinlichkeitsverteilung des vibronischen Zustandes k in q_2 . Wenn mehrere Zustände besetzt sind, erhält man

$$P(q_2) = \frac{\sum_k P_k(q_2) e^{-E_k/kt}}{\sum_k e^{-E_k/kt}} \quad 6-72.$$

Abbildung 6-14 zeigt einige repräsentative Beispiele für die Wahrscheinlichkeitsverteilung entlang der q -Koordinate. Für ein stark wechselwirkendes System erhält man ein Maximum bei $q = 0$. Wenn zwei Maxima resultieren, und die Wahrscheinlichkeit $P_{(q=0)} = 0$ ist, liegt ein lokalisiertes System vor. Zwei Maxima mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit bei $P_{(q=0)}$ werden für mäßig delokalisierte Systeme erhalten.

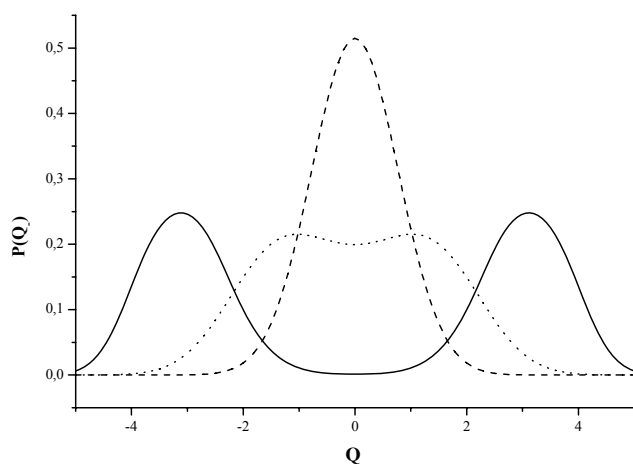


Abbildung 6-14: Wahrscheinlichkeitsverteilung entlang der q -Koordinate für unterschiedlich stark delokalisierte Systeme: durchgezogen: lokalisiertes System (Class I); gepunktet: mäßig bis stark delokalisiertes System; gestrichelt: stark delokalisiertes System (Class III).

6.7 Analyse der optischen Spektren mit dem Vier-Zustands-CI-Modell

Grundlegend für die Analyse der optischen Spektren mit diesem Modell sind unter anderem die Schwingungsfrequenzen der betrachteten vibronischen Moden. Die in Frage kommenden Moden sind zum einen die antisymmetrische Kombination der symmetrischen Metall-Ligand-Streckschwingung, die im Ferrocen bei 310 cm^{-1} liegt. Eine weitere möglicherweise in Betracht zu ziehende vibronische Mode ist die symmetrische Kombination der symmetrischen Metall-Ligand-Schwingung. Auf Basis der Schwingungs-Spektroskopie sowie der dichtefunktionaltheoretischen Rechnungen wird in Abschnitt 7 gezeigt, daß diese Moden auch im Dimer durch Symmetrierniedrigung nicht aufspalteten und daß deren Schwingungsfrequenz daher mit etwa 310 cm^{-1} anzusetzen ist. Eine weitere symmetrische Mode ist die Q_{AB} -Mode, die im Wesentlichen die Schwingung der beiden redoxaktiven Zentren gegeneinander, also die Änderung des Metall-Metall-Abstandes, beschreibt. Wiederum mit Hilfe der Schwingungs-Spektroskopie sowie der theoretischen Berechnungen wird angenommen, daß eine solche Schwingung in den Biferrocenium-Verbindungen bei etwa 500 cm^{-1} zu finden ist. Eine Gauß-Fit-Analyse insbesondere der Tieftemperatur Spektren der gemischtvalenten Verbindungen läßt weiterhin auf eine vibronische Struktur mit einem Abstand von etwa 500 cm^{-1} schließen. Wesentlicher für die Entscheidung, welche der Schwingungsmoden in den hier betrachteten Systemen von Bedeutung ist (wahrscheinlich

Analyse der Wechselwirkungen: Biferrocenium-Verbindungen

spielen beide eine Rolle), ist jedoch die Betrachtung der Molekülorbital-Schemata, die für den intervalenten HOMO-SOMO-Übergang einen Übergang von einem, bezüglich der Metallocen-Metallocen-Bindung, bindenden in ein antibindendes Orbital voraussagt. Der intervalente Charge-Transfer sollte dementsprechend stärker an die Q_{AB} -Mode als an die Q_+ -Mode gekoppelt sein. Weiterhin wurde gezeigt, daß die zusätzliche Berücksichtigung dieser symmetrischen Q_+ -Mode wenig am Profil der Spektren ändert.¹¹²

Für die Auswertung der optischen Spektren der gemischtvalenten Biferrocen-Verbindungen kann nicht ein einziges Spektrum allein herangezogen werden, da aufgrund des komplexen Parameterraums die Einzelspektren mit verschiedenen möglichen Parametersätzen eine zufriedenstellende Simulation der optischen Absorptionsbande erlauben. Die Parameter wurden daher stets so angepaßt, daß sie für die Spektren einer Verbindung bei hohen und tiefen Temperaturen mit denselben Kopplungsparametern gute Übereinstimmungen liefern. Die Asymmetrie (R bzw. W) wurde jedoch temperaturabhängig variiert, wenn dies zu einer Verbesserung der Simulation führt.

6.7.1 Größenordnung der vibronischen Kopplung

Auf Basis der von Bersuker¹¹⁴ eingeführten „Orbital Vibronic Constants“ OVC lieferte Piepho^{106,112,113} eine Möglichkeit zur Abschätzung der vibronischen Kopplung anhand eines vereinfachten Molekülorbital-Schemas. Dies ist vor allem insofern von Bedeutung, als daß für das oben eingeführte Vier-Zustands-CI-Modell die Ergebnisse nicht mehr unabhängig von den Vorzeichen der verschiedenen vibronischen Kopplungsmoden sind, wie es in einem Zwei-Zustandsmodell noch der Fall ist. Bersuker liefert eine nützliche Interpretation der diagonalen OVC's für ein Elektron in einem Orbital und einer gegebenen totalsymmetrischen Schwingungsmode ν_α : Sie entspricht der Kraft mit der das Elektron in diesem Molekülorbital das atomare Netzwerk in Richtung der symmetrischen Verschiebung Q_α verzerrt; abzüglich der inneratomaren Abstoßung in dieser Richtung.

Die von Bersuker eingeführten Orbital Vibronic Constants haben die Form:

$$\left\langle \gamma \left| \left(\frac{\partial v(i)}{\partial Q_\alpha} \right)_{Q_0} \right| \gamma' \right\rangle \quad 6-72$$

mit γ und γ' als Molekülorbitale. Weiterhin ist $(\partial V/\partial Q_\alpha)_Q$ ein Einelektronen-Operator, so daß man für die drei in Frage kommenden vibronischen Schwingungsmoden erhält:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial Q_\alpha} \right)_{Q_0} = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial v(i)}{\partial Q_\alpha} \right)_{Q_0} \quad 6-73$$

Im Falle des Ferrocens stellt sich die Frage, wie die betrachteten Molekülorbitale d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ auf solche Verzerrungen reagieren. Abbildung 6-15 zeigt die Energien der beteiligten Molekülorbitale im Ferrocen in Abhängigkeit einer Stauchung und Streckung des Moleküls. Sowohl der $d_{x^2-y^2}/d_{xy}$ -Satz als auch das d_{z^2} -Orbital reagieren im Wesentlichen gleich auf diese Verzerrung, sollten also ähnliche vibronische Konstanten liefern.

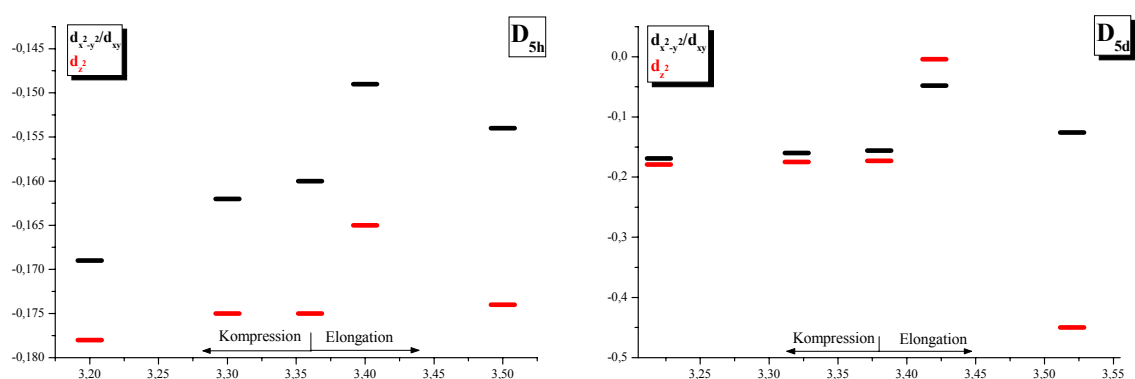


Abbildung 6-15: Ergebnisse der Single-Point Energien der $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} - und d_{z^2} -Orbitale von Ferrocen in Abhängigkeit einer Stauchung und Streckung des Moleküls.

Für eine Schwingungsmode wie die symmetrische Q_{AB} -Mode erhält man damit positive OVC's für Molekülorbitale, die bezüglich der A-B-Bindung bindend sind und negative OVC's für antibindende Orbitale. Für nichtbindende Orbitale ist die OVC bezüglich der A-B Bindung also ≈ 0 . Die Größenordnung dieser OVC's ist mit der Empfindlichkeit des entsprechenden Molekülorbitals gegenüber Verschiebungen entlang der symmetrischen Koordinate verbunden. Auf die hier gegebene Fragestellung angewendet bedeutet das: Für die

Analyse der Wechselwirkungen: Biferrocenium-Verbindungen

Q_{AB} -Mode erhält man für die bindende $d_{x^2-y^2}$ -Kombination eine positive OVC und für die antibindende $d_{x^2-y^2}$ -Kombination eine negative. Diese addieren sich, so daß man insgesamt einen negativen Wert für die Kopplung in der symmetrischen Mode erhält.¹⁰⁶

6.7.2 Analyse der optischen Spektren von Biferrocenium-Triiodid

Im Folgenden werden die optischen Spektren der gemischtvalenten Biferrocenium-Verbindungen mit Hilfe des vibronischen Vier-Zustands-CI-Modells analysiert. Die Optimierung der vibronischen Parameter erfolgte hierbei manuell durch Vergleich der resultierenden simulierten Bande bei tiefen sowie hohen Temperaturen mit den experimentellen Daten.

6.7.2.1 Analyse der optischen Spektren von Fc_2I_3 unter Berücksichtigung der Asymmetrie nach Gasyna

Um die optischen IVCT-Banden simulieren zu können, sind in den folgenden Spektren alle Banden, die in 4.2 und 4.3 nicht solchen Übergängen zugeordnet wurden, aus dem Spektrum entfernt worden, so daß nur noch die IVCT-Übergänge resultieren. Abbildung 6-16 zeigt das so erhaltene Raumtemperaturspektrum von Biferrocenium-Triiodid zusammen mit der unter Verwendung des Vier-Zustands-CI-Modells erhaltenen Simulation dieses Spektrums. Die verwendeten Werte der vibronischen Kopplungsparameter zeigt Tabelle 6-1. Die resultierenden Parameter ergaben sich in Kombination mit den für das Tieftemperaturspektrum notwendigen Parametern, welches mit einer variablen Asymmetrie simuliert wurde.

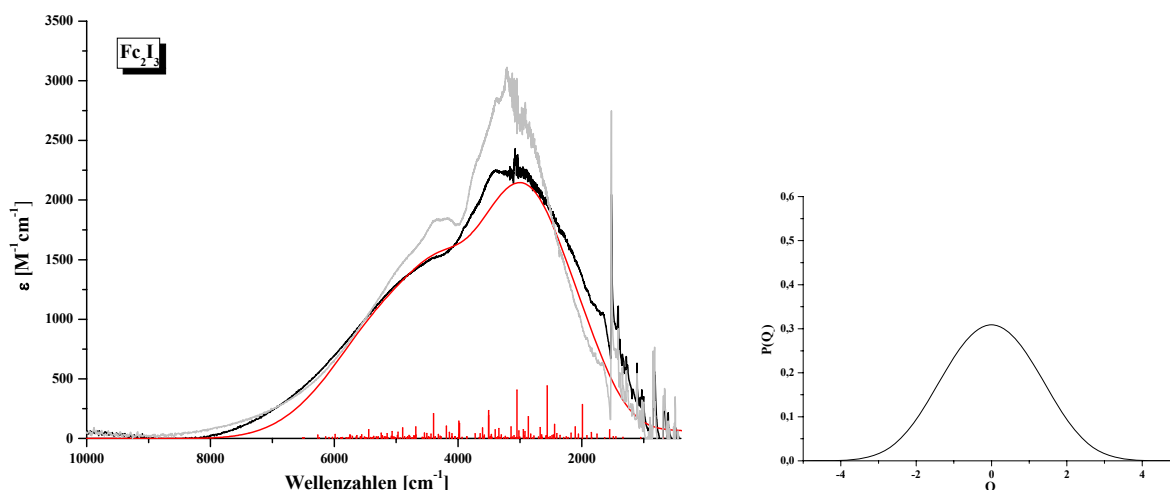


Abbildung 6-16: Simulation der niederenergetischen Banden von Biferrocenium-Triiodid bei $T=300$ K sowie Wahrscheinlichkeitsverteilung entlang der Q -Koordinate; weitere Parameter sind Tabelle 6-1 zu entnehmen.

Für die vibronische Kopplung in der pseudo Jahn-Teller-aktiven Q -Mode, die zusammen mit der elektronischen Wechselwirkung wesentlich für die Lokalisation/Delokalisation eines Systems verantwortlich ist, wird ein Wert von $\lambda_2 = 1.10$ erhalten. In Verbindung mit der Lage der niederenergetischen Bande, aus der eine elektronische Wechselwirkung Δ_1 von 3000 cm^{-1} resultiert, erhält man damit entlang der Q -Mode eine Potentialfläche, die nur ein einziges Minimum aufweist (siehe Abbildung 6-17). Dieses Resultat entspricht einer delokalisierten Spezies; die Wahrscheinlichkeitsverteilung entlang der Q -Mode ist dementsprechend symmetrisch und zeigt ihr Maximum bei $Q = 0$.

Für die d_{z^2} -angeregten Zustände wird für die Kopplung in der antisymmetrischen Q -Mode ein Wert von $\lambda_4 = 1.15$ erhalten; die Kopplung in dieser vibronischen Mode ist damit für beide Anregungen nahezu identisch. Aufgrund der geringeren elektronischen Kopplung (intrinsisch ist die elektronische Wechselwirkung der d_{z^2} -Zustände sehr gering und wurde daher in der Betrachtung vernachlässigt, die Wechselwirkung beruht ausschließlich auf der Konfigurationswechselwirkung ζ) führt die vibronische Kopplung in der Q -Mode zur Ausbildung von zwei Minima entlang dieser Koordinate. Die d_{z^2} -angeregten Zustände sind also im Gegensatz zum $d_{x^2-y^2}$ -angeregten Zustand auf einer der Untereinheiten lokalisiert.

Die Kopplungen in der symmetrischen Q_{AB} -Mode der $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -angeregten Zustände unterscheiden sich mit $\lambda_1 = -2.00$ und $\lambda_3 = -0.55$ deutlich stärker. Dieser Unterschied lässt sich leicht anhand der beteiligten Molekülorbitale erklären. Die Kombination der $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale

Analyse der Wechselwirkungen: Biferrocenium-Verbindungen

(siehe Abbildung 3-16) besitzt bezüglich der Metalloccen-Metalloccen-Bindung bindenden ($\langle 84b \rangle$) und antibindenden ($\langle 85b \rangle$) Charakter, so daß die Kopplung in dieser Mode stark ist. Die Kombinationen der d_{z^2} -Orbitale ($\langle 80b \rangle$ und $\langle 83b \rangle$) sind bezüglich dieser Bindung nichtbindend, die Anregung in das antibindende Orbital $\langle 85b \rangle$ ist daher mit einer geringeren Kopplung in der symmetrischen Q_{AB} -Mode verbunden. In der dreidimensionalen Darstellung der Potentialhyperfläche wird dies in der Verschiebung der angeregten Zustände zum Grundzustand deutlich. Entsprechend der unterschiedlichen Gleichgewichtsabstände im Grundzustand und den angeregten Zuständen sind die Potentialtöpfe entlang der Q_{AB} -Koordinate verschoben.

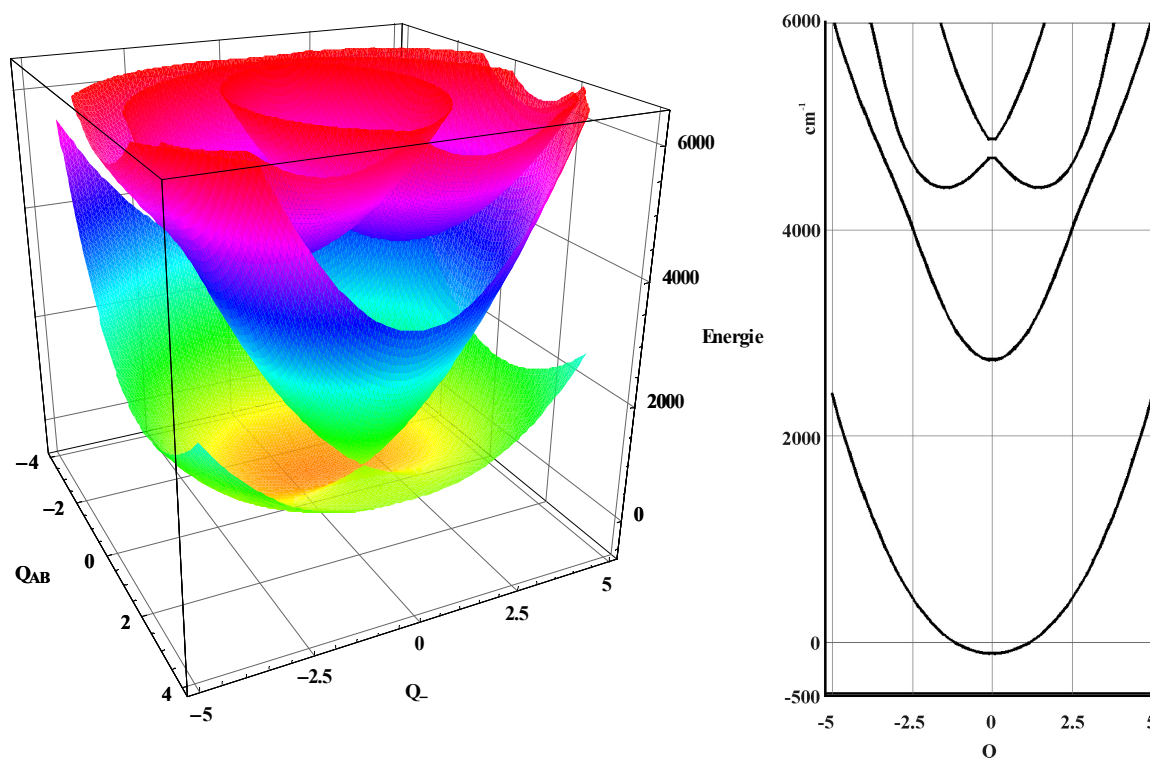


Abbildung 6-17: Dreidimensionale Darstellung der Potentialhyperflächen des Vier-Zustands-CI-Modells für Biferrocenium-Triiodid bei $T=300$ K, weitere Parameter sind Tabelle 6-1 zu entnehmen.

Bei tiefen Temperaturen ist eine zufriedenstellende Beschreibung des Spektrums mit identischen Kopplungsparametern nur dann zu erhalten, wenn die Simulation mit einer temperaturabhängigen Asymmetrie unternommen wird. Wird die Einführung dieser Asymmetrie bei tiefen Temperaturen unterlassen, (siehe Abbildung 6-19) so liegt das Maximum der Bande bei zu niedrigen Energien, da nur noch die untersten vibronischen Levels besetzt sind, deren Übergangsenergien in die angeregten Zustände kleiner sind. Auch

das Maximum der Bande um 5000 cm^{-1} wird in diesem Fall schlechter wiedergegeben, einzig die Temperaturabhängigkeit der Gesamtintensität ist besser beschrieben.

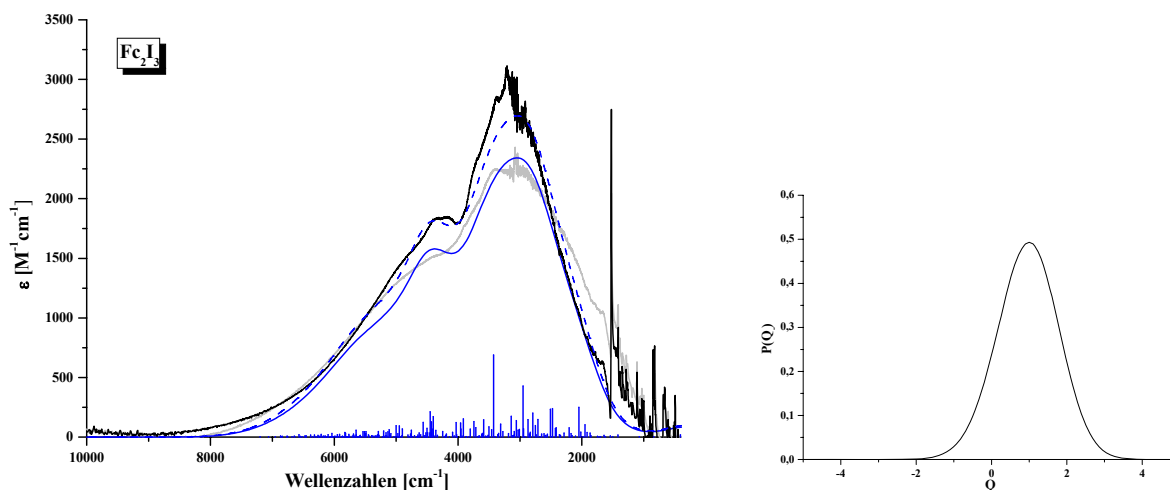


Abbildung 6-18: Simulation der niederenergetischen Banden von Biferrocenium-Triiodid bei $T=10\text{ K}$ mit $R=0.14$ (gestrichelt: Faktor 1.15) sowie Wahrscheinlichkeitsverteilung entlang der Q -Koordinate; weitere Parameter sind Tabelle 6-1 zu entnehmen.

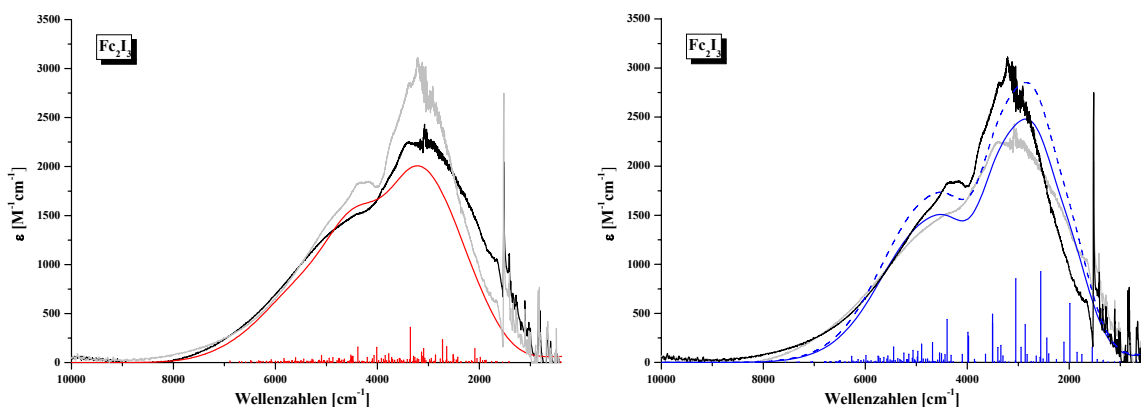


Abbildung 6-19: Simulation der niederenergetischen Banden von Biferrocenium-Triiodid bei $T=300\text{ K}$ mit $R=0.14$ sowie bei $T=10\text{ K}$ mit $R=0.00$ (gestrichelt: Faktor 1.15; weitere Parameter sind Tabelle 6-1 zu entnehmen).

Die Potentialfläche des Grundzustands hat auch in diesem Fall ein einziges Minimum, jedoch liegt es nicht mehr bei $Q=0$, sondern ist entlang dieser Koordinate verschoben. Für die Wahrscheinlichkeitsverteilung entlang dieser Koordinate erhält man das Maximum bei $Q=1.00$, entsprechend einem verzerrten Dimer mit unterschiedlichen Bindungslängen der Untereinheiten.

Analyse der Wechselwirkungen: Biferrocenium-Verbindungen

In den d_{22} angeregten Zuständen ist diese Asymmetrie schwächer ausgeprägt als im Grundzustand, da die Wechselwirkung dieser Zustände kleiner ist und damit die über eine Konfigurationswechselwirkung eingeführte Asymmetrie einen geringen Effekt hat (Abbildung 6-20).

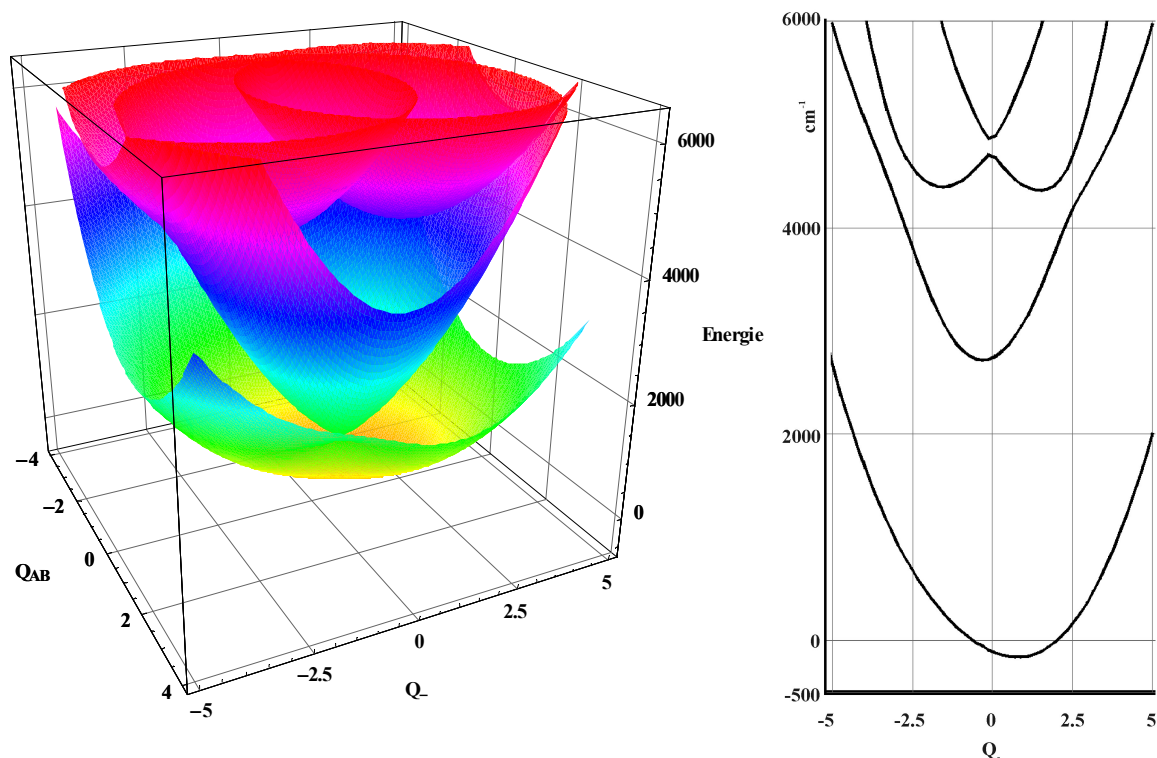


Abbildung 6-20: Dreidimensionale Darstellung der Potentialhyperflächen des Vier-Zustands-CI-Modells für Biferrocenium-Triiodid bei $T=10\text{ K}$, weitere Parameter sind Tabelle 6-1 zu entnehmen.

Biferrocenium-Triiodid						
Δ_1	Δ_2	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	ζ
3000 cm^{-1}	4600 cm^{-1}	-2.00	1.10	-0.55	1.15	700 cm^{-1}
$R_{T=300K}$	$R_{T=10K}$	$\Gamma_{T=300K}$	$\Gamma_{T=10K}$	$h\nu_-$	$h\nu_+$	
0.00	0.14	550 cm^{-1}	450 cm^{-1}	310 cm^{-1}	506 cm^{-1}	

Tabelle 6-1: Ergebnisse der Analyse der IVCT-Bande von Biferrocenium-Triiodid; Berücksichtigung der Asymmetrie nach Gasyna.

6.7.2.2 Analyse der optischen Spektren von Fc_2I_3 unter Berücksichtigung der Asymmetrie nach PKS

Wird die Asymmetrie zur Beschreibung des Systems bei tiefen Temperaturen über ein Off-diagonales Matrixelement eingeführt, so müssen auch die anderen Parameter leicht angepasst werden, um bei 300 K und 10 K eine gute Simulation des Spektrums zu erreichen. Abbildung 6-21 zeigt die resultierende Simulation des Raumtemperaturspektrums. Die vibronischen Kopplungsparameter unterscheiden sich nur geringfügig von den zuvor besprochenen. Wesentlicher Unterschied ist die Asymmetrie in den d_{22} angeregten Zuständen, die deutlich ausgeprägter ist (siehe Abbildung 6-25).

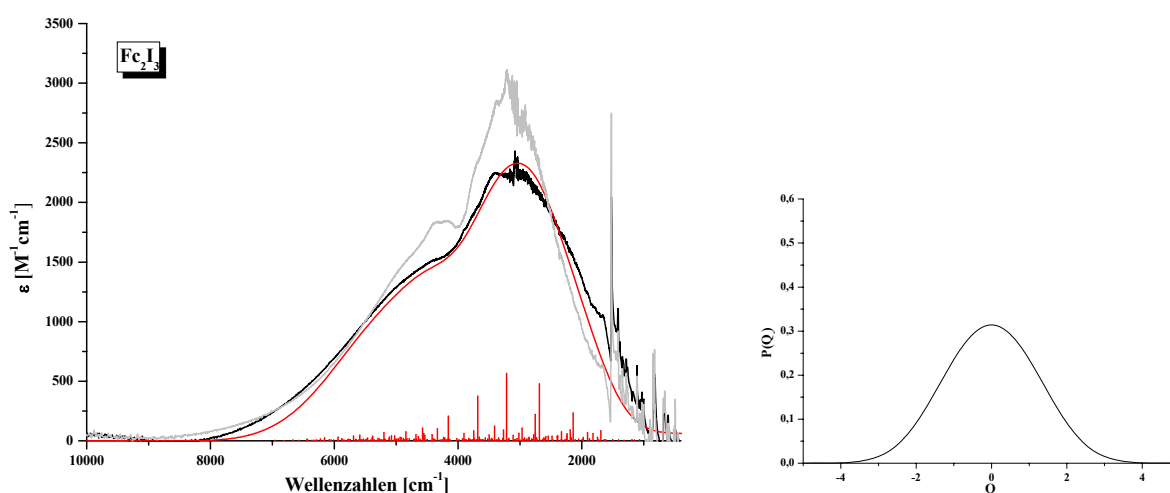


Abbildung 6-21: Simulation der niederenergetischen Banden von Biferrocenium-Triiodid bei $T= 300$ K sowie Wahrscheinlichkeitsverteilung entlang der Q -Koordinate; weitere Parameter sind Tabelle 6-2 zu entnehmen.

Auch hier erhält man für die Simulation des Raumtemperaturspektrums eine zentrosymmetrische Wahrscheinlichkeitsverteilung entlang der Q -Koordinate, wohingegen bei tiefen Temperaturen mit $W = 350 \text{ cm}^{-1}$ das Maximum bei $Q_e = 0.80$ liegt.

Analyse der Wechselwirkungen: Biferrocenium-Verbindungen

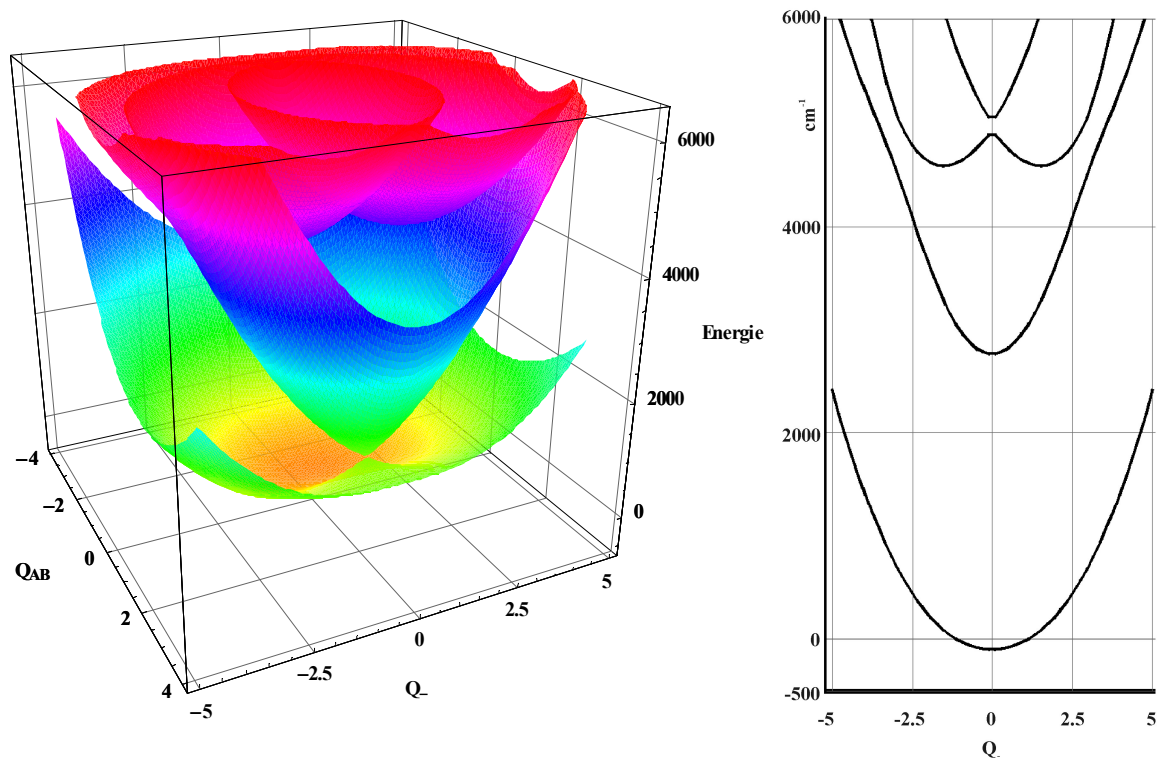


Abbildung 6-22: Dreidimensionale Darstellung der Potentialhyperflächen des Vier-Zustands-CI-Modells für Biferrocenium-Triiodid bei $T=300$ K, weitere Parameter sind Tabelle 6-2 zu entnehmen.

Wie in Abbildung 6-23 zu sehen ist, verliert die Simulation insbesondere mit Einführung der Asymmetrie bei tiefen Temperaturen im Vergleich zum Experiment an Intensität. Diese Diskrepanz zwischen simuliertem und gemessenem Spektrum bedarf eventuell einer weiteren Analyse der Dipolmomente, wie weiter unten erläutert wird.

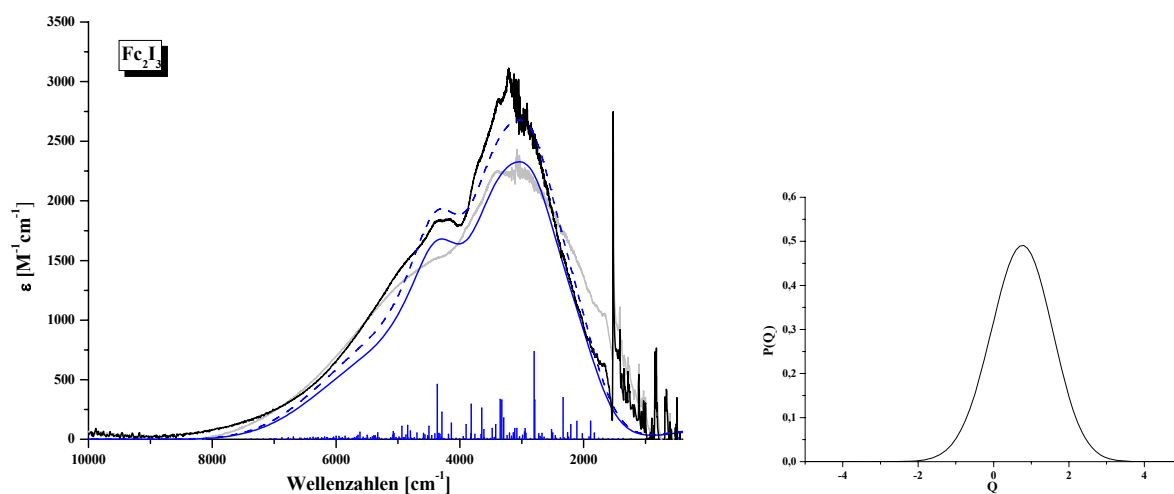


Abbildung 6-23: Simulation der niederenergetischen Banden von Biferrocenium-Triiodid bei $T=10$ K mit $W=350$ cm^{-1} (gestrichelt: Faktor 1.15) sowie Wahrscheinlichkeitsverteilung entlang der Q -Koordinate; weitere Parameter sind Tabelle 6-2 zu entnehmen.

Die Simulation der niederenergetischen Bande bei tiefen Temperaturen ohne eine Asymmetrie liefert zwar bessere Ergebnisse der Gesamtintensität, die Lage der Bande ist jedoch nicht gut wiedergegeben. Ein Vergleich mit den in Abbildung 6-24 dargestellten Ergebnissen für $W = 0$ bei $T = 10$ K verdeutlicht dies.

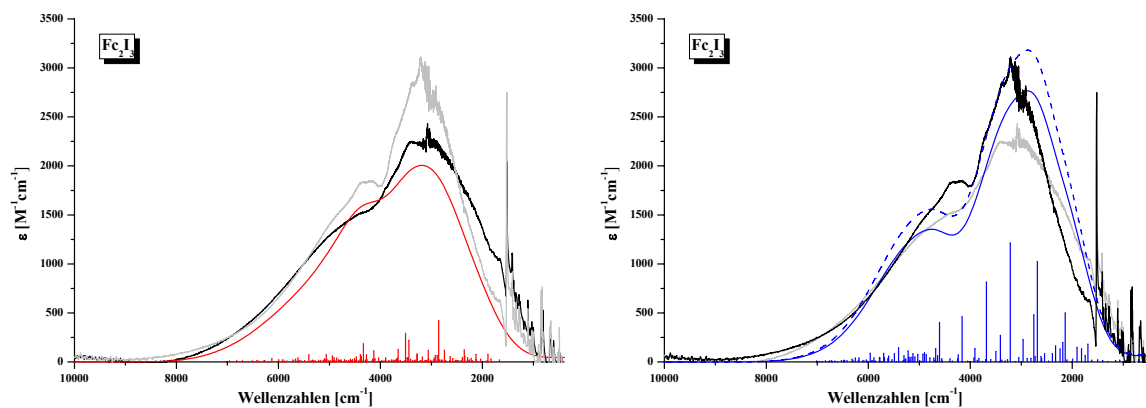


Abbildung 6-24: Simulation der niederenergetischen Banden von Biferrocenium-Triiodid bei 300 K mit $W = 350$ cm^{-1} sowie bei $T = 10$ K mit $W = 0$ cm^{-1} (gestrichelt: Faktor 1.15); weitere Parameter sind Tabelle 6-2 zu entnehmen.

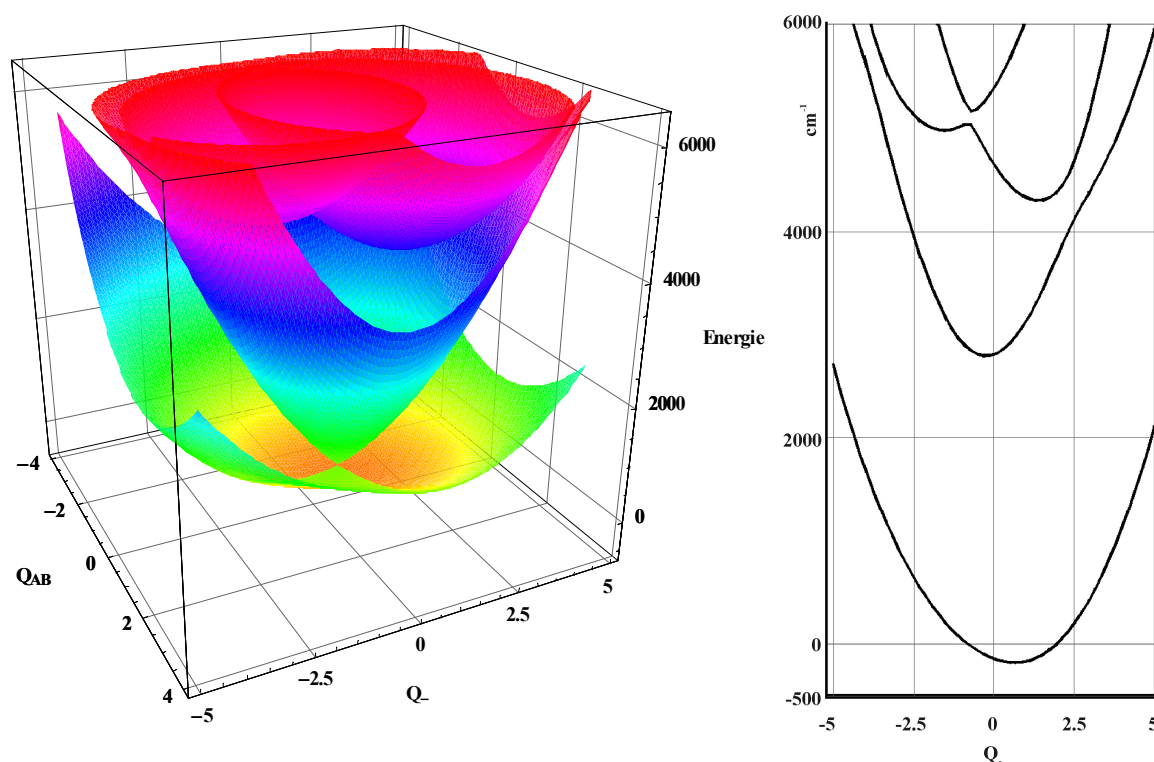


Abbildung 6-25: Dreidimensionale Darstellung der Potentialhyperflächen des Vier-Zustands-CI-Modells für Biferrocenium-Triiodid bei $T = 10$ K, weitere Parameter sind Tabelle 6-2 zu entnehmen.

Analyse der Wechselwirkungen: Biferrocenium-Verbindungen

Biferrocenium-Triiodid						
Δ_1	Δ_2	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	ζ
3000 cm ⁻¹	4850 cm ⁻¹	-1.90	1.10	-0.55	1.15	700 cm ⁻¹
$W_{T=300K}$	$W_{T=10K}$	$\Gamma_{T=300K}$	$\Gamma_{T=10K}$	h ν_-	h ν_+	
0 cm ⁻¹	350 cm ⁻¹	550 cm ⁻¹	450 cm ⁻¹	310 cm ⁻¹	506 cm ⁻¹	

Tabelle 6-2: Ergebnisse der Analyse der IVCT-Bande von Biferrocenium-Triiodid; Berücksichtigung der Asymmetrie nach PKS.

6.7.3 Analyse der optischen Spektren von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid

Im Folgenden werden nun die Absorptions-Spektren der doppelt ethylierten Biferrocenium-Verbindung mit Hilfe des Vier-Zustands-CI-Modells untersucht.

6.7.3.1 Analyse der optischen Spektren von Et₂Fc₂I₃ unter Berücksichtigung der Asymmetrie nach Gasyna

Im Spektrum der dialkylierten Verbindung besitzt die höherenergetische IVCT-2-Bande geringere Intensität als in der Stammverbindung. Da die Intensität der d_{z²} angeregten Zustände in dem vibronischen Vier-Zustands-CI-Modell über eine Konfigurationswechselwirkung mit dem Grundzustand induziert wird, resultiert aus der Analyse der optischen Spektren für das 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid mit $\zeta = 500 \text{ cm}^{-1}$ eine etwas geringere Konfigurationswechselwirkung als im Falle des Biferrocenium-Triiodids.

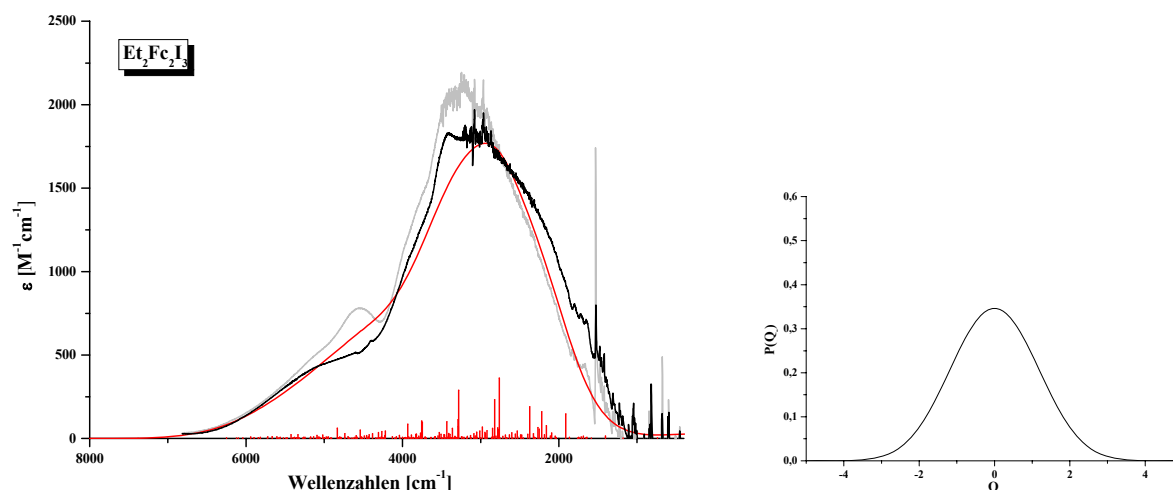


Abbildung 6-26: Simulation der niederenergetischen Banden von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid bei $T=300$ K sowie Wahrscheinlichkeitsverteilung entlang der Q_2 -Koordinate; weitere Parameter sind Tabelle 6-3 zu entnehmen.

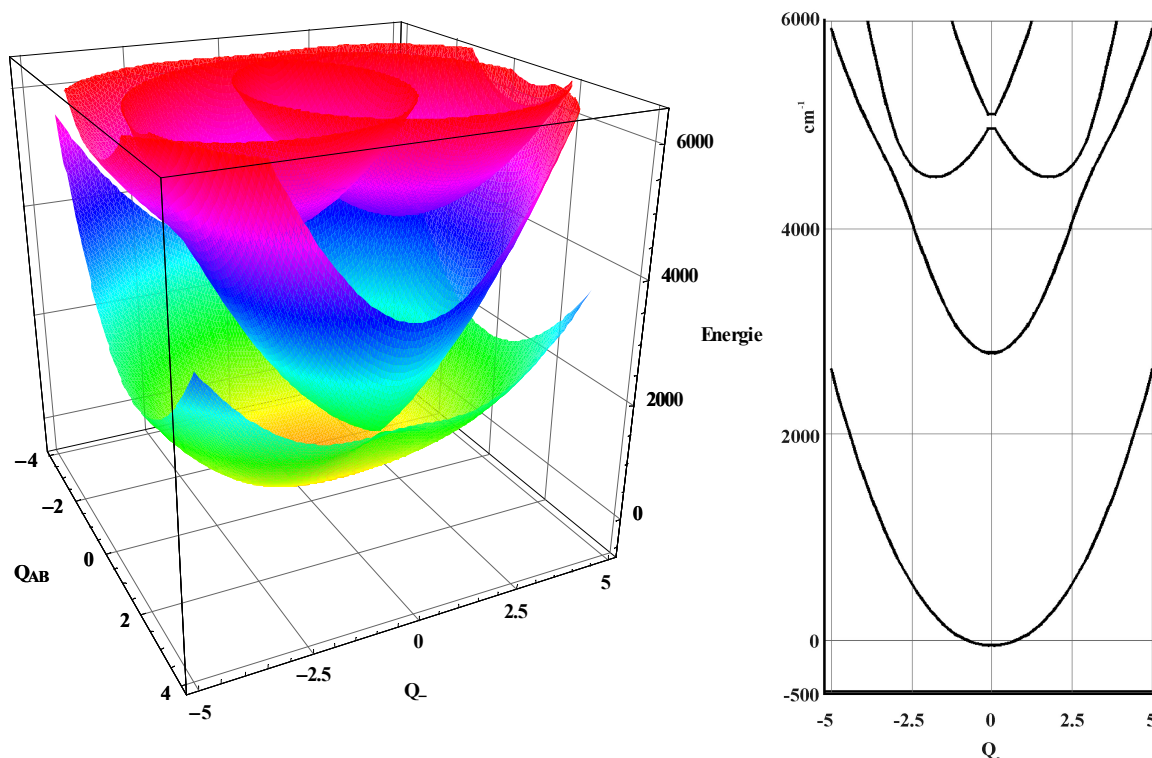


Abbildung 6-27: Dreidimensionale Darstellung der Potentialhyperflächen des Vier-Zustands-CI-Modells für 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid bei $T=300$ K, weitere Parameter sind Tabelle 6-3 zu entnehmen.

Für die Kopplung in der Q_1 -Koordinate wird mit $\lambda_2 = 1.00$ ein unwesentlich kleinerer Wert erhalten als für Biferrocenium-Triiodid, die Größenordnung ist jedoch dieselbe. Etwas kleiner im Vergleich zur Stammverbindung sind mit $\lambda_1 = -1.50$ und $\lambda_3 = -0.30$ jedoch die Kopplungen

Analyse der Wechselwirkungen: Biferrocenium-Verbindungen

in der symmetrischen Q_{AB} -Mode. Die energetische Lage der Übergänge IVCT-1 und IVCT-2 ist in beiden Verbindungen jeweils etwa identisch, für das 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid erhält man mit dem kleineren Wechselwirkungsparameter ζ dennoch eine etwas größere Aufspaltung Δ_2 .

Für das Tieftemperaturspektrum von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid liegt die simulierte Bande ohne Berücksichtigung der Asymmetrie mit denselben Parametern wiederum bei zu niedriger Energie (Abbildung 6-29). Mit einem Asymmetrieparameter von $R=0.14$ wird die Lage der Bande besser wiedergegeben (Abbildung 6-28), womit man ein Maximum in der Wahrscheinlichkeitsverteilung in der Q -Koordinate bei $Q=1.00$ erhält.

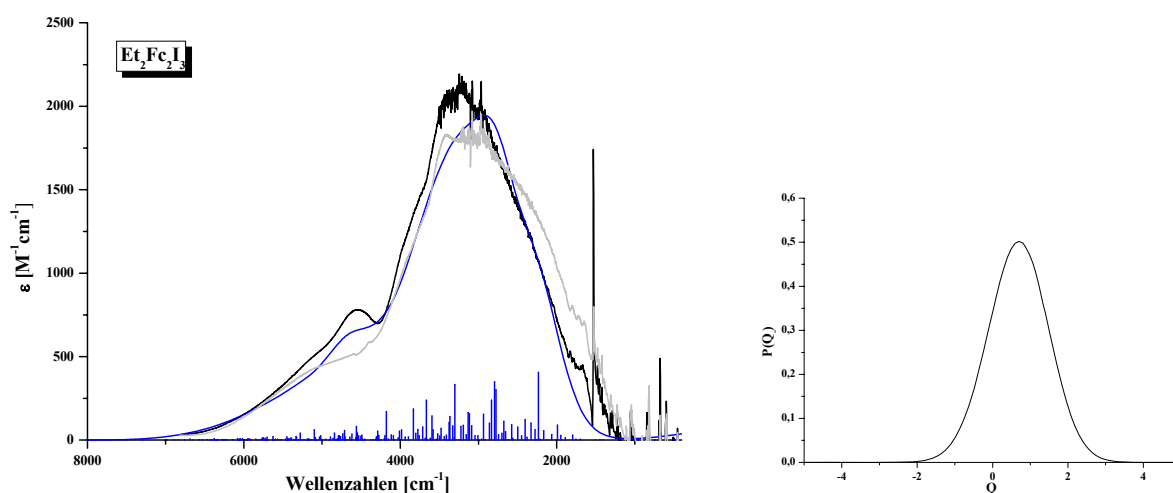


Abbildung 6-28: Simulation der niederenergetischen Banden von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid bei $T=10\text{ K}$ sowie Wahrscheinlichkeitsverteilung entlang der Q -Koordinate; weitere Parameter sind Tabelle 6-3 zu entnehmen.

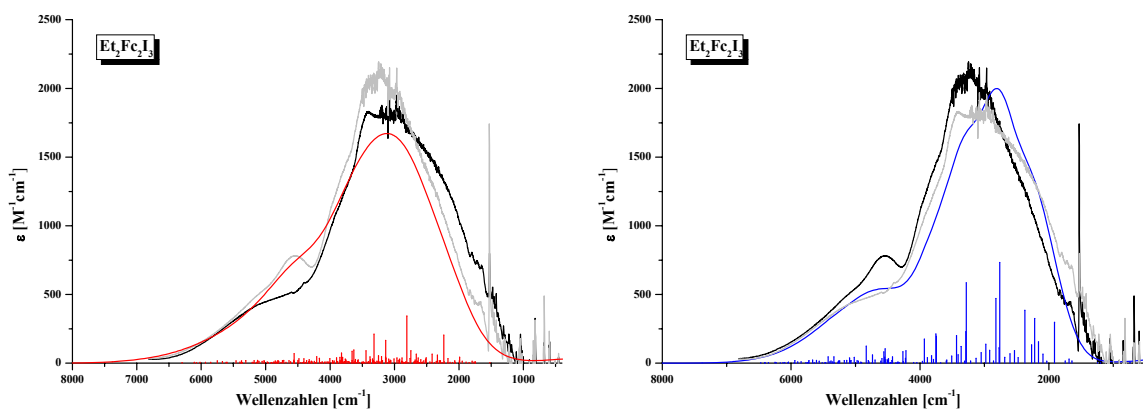


Abbildung 6-29: Simulation der niederenergetischen Banden von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid bei $T=300\text{ K}$ mit $R=0.14$ sowie $T=10\text{ K}$ mit $R=0$; weitere Parameter sind Tabelle 6-3 zu entnehmen.

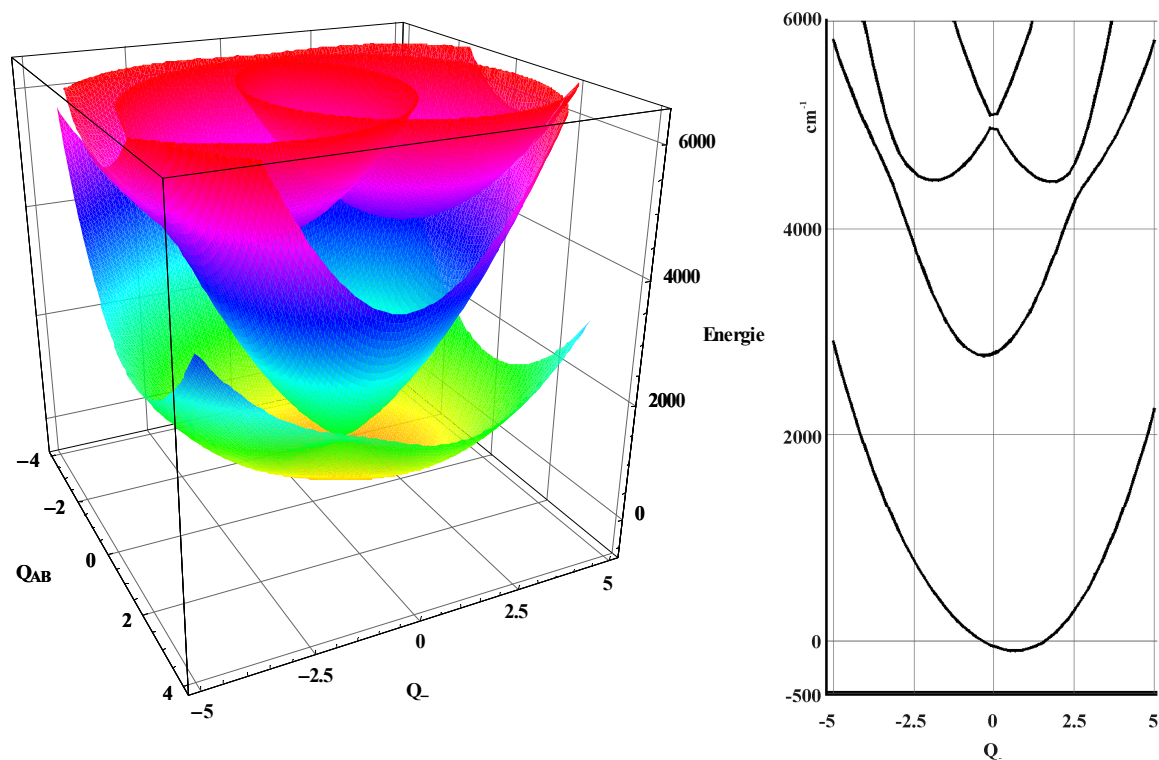


Abbildung 6-30: Dreidimensionale Darstellung der Potentialhyperflächen des Vier-Zustands-CI-Modells für 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid bei T=10 K, weitere Parameter sind Tabelle 6-3 zu entnehmen.

1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid						
Δ_1	Δ_2	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	ζ
2900 cm ⁻¹	4950 cm ⁻¹	-1.50	1.00	-0.30	1.35	500 cm ⁻¹
$R_{T=300K}$	$R_{T=10K}$	$\Gamma_{T=300K}$	$\Gamma_{T=10K}$	$h\nu_-$	$h\nu_+$	
0.00	0.14	450 cm ⁻¹	350 cm ⁻¹	310 cm ⁻¹	506 cm ⁻¹	

Tabelle 6-3: Ergebnisse der Analyse der IVCT-Bande von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid; Berücksichtigung der Asymmetrie nach Gasyna.

6.7.3.2 Analyse der optischen Spektren von Et₂Fc₂I₃ unter Berücksichtigung der Asymmetrie nach PKS

Wird die zur Beschreibung der Tieftemperaturspektren notwendige Asymmetrie nicht über eine Konfigurationswechselwirkung eingeführt, wie in Abschnitt 6.4.1 erläutert, sondern als Verschiebung der Potentialtöpfe über ein Off-diagonales Matrixelement, so müssen die zur

Analyse der Wechselwirkungen: Biferrocenium-Verbindungen

zufriedenstellenden Simulation der Bande notwendigen elektronischen und vibronischen Wechselwirkungsparameter wiederum leicht angepaßt werden, um sowohl bei 300 K als auch bei 10 K die charakteristischen Eigenschaften des Spektrums wiederzugeben. Die resultierenden Kopplungsparameter zeigt Tabelle 6-4.

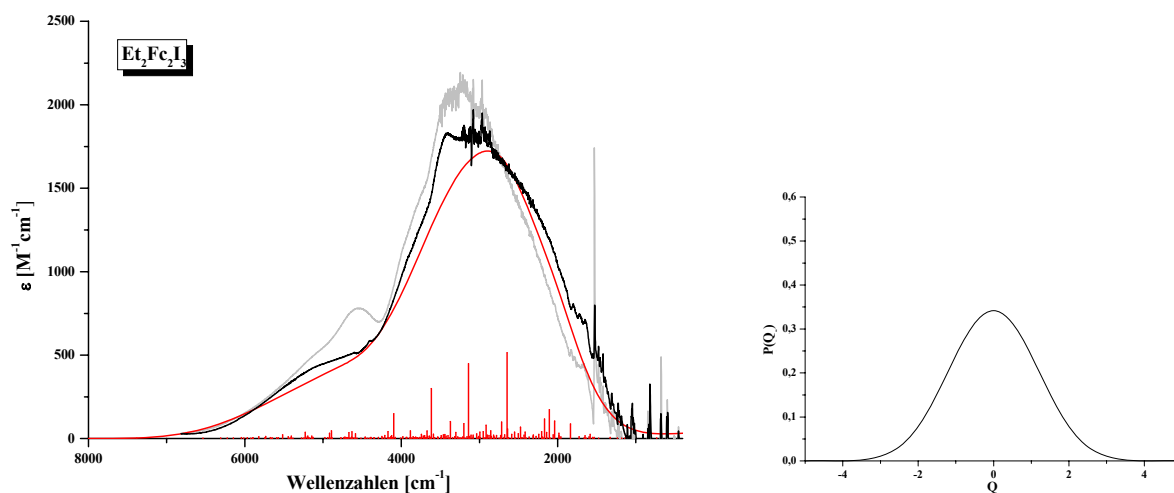


Abbildung 6-31: Simulation der niederenergetischen Banden von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid bei $T=300\text{ K}$ sowie Wahrscheinlichkeitsverteilung entlang der Q -Koordinate; weitere Parameter sind Tabelle 6-4 zu entnehmen.

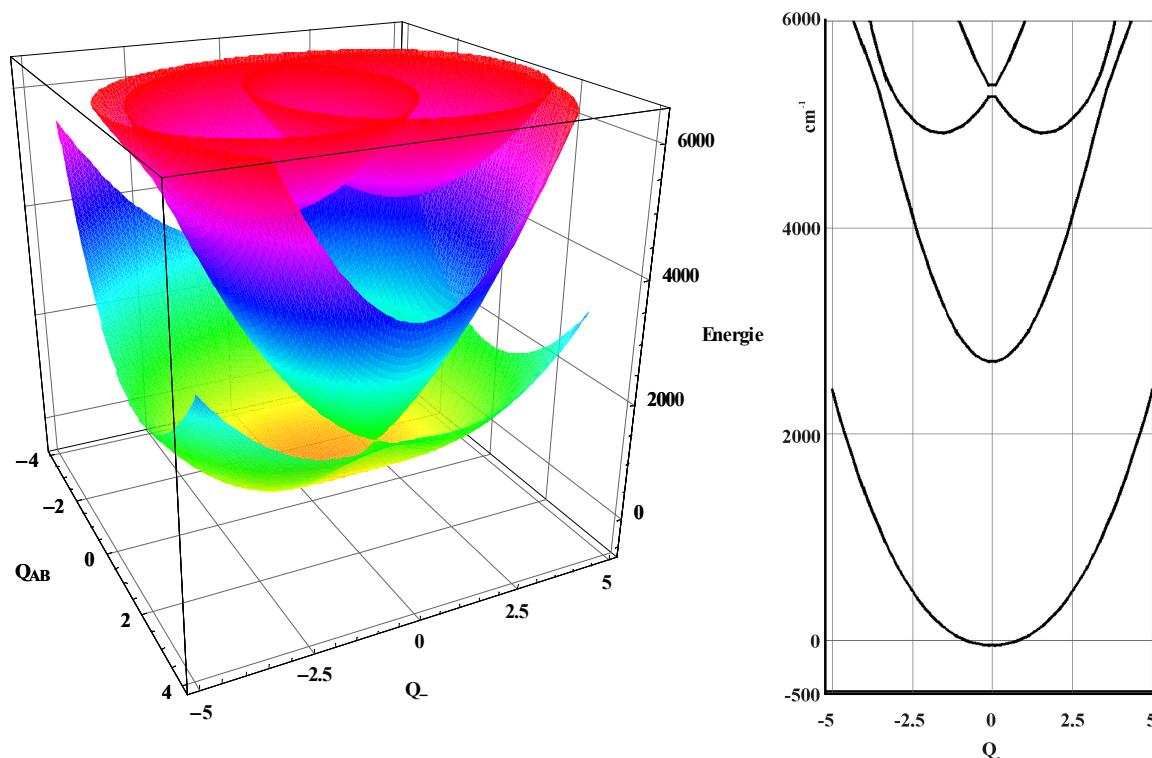


Abbildung 6-32: Dreidimensionale Darstellung der Potentialhyperflächen des Vier-Zustands-CI-Modells für 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid bei $T=10\text{ K}$, weitere Parameter sind Tabelle 6-4 zu entnehmen.

Abbildung 6-31 zeigt das mit den in Tabelle 6-4 angegebenen Parametern erhaltene simulierte Spektrum. Die hiermit erhaltene Wahrscheinlichkeitsverteilung ist symmetrisch mit einem Maximum bei $Q=0$. Gleiches gilt für die Potentielle Energie, deren Minimum für den Grundzustand bei $Q=0$ liegt. Die d_{z^2} angeregten Zustände besitzen aufgrund der geringeren elektronischen Wechselwirkung wiederum zwei Minima. Diese angeregten Zustände sind demzufolge auf den Untereinheiten lokalisiert.

Während die vibronischen Kopplungsparameter sowohl in der symmetrischen Q_{AB} - als auch in der antisymmetrischen Q -Mode nahezu identisch zu den zuvor erhaltenen sind, muß die Separation der d_{z^2} angeregten Zustände Δ_2 von 2050 cm^{-1} auf 2450 cm^{-1} vergrößert werden, um die Lage der der IVCT-2-Bande bei tiefen Temperaturen entsprechend wiederzugeben.

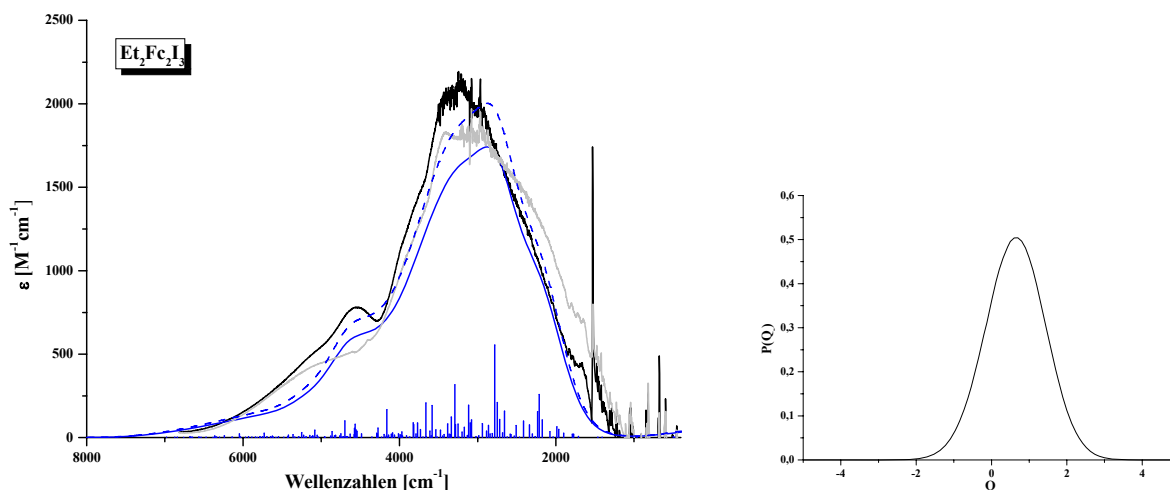


Abbildung 6-33: Simulation der niederenergetischen Banden von 1',1''-Diethylbiferrocenium-Triiodid bei $T=10\text{ K}$ sowie Wahrscheinlichkeitsverteilung entlang der Q -Koordinate; weitere Parameter sind Tabelle 6-4 zu entnehmen.

Wie Abbildung 6-34 zeigt, liefert die Simulation des Tieftemperaturspektrums ohne Berücksichtigung der Asymmetrie keine zufriedenstellenden Ergebnisse in Bezug auf die Lage der Banden. Das asymmetrische Potential mit $W = 380\text{ cm}^{-1}$ (siehe Abbildung 6-35) führt wiederum zu einer Wahrscheinlichkeitsverteilung mit einem Maximum bei $Q=0.70$.

Analyse der Wechselwirkungen: Biferrocenium-Verbindungen

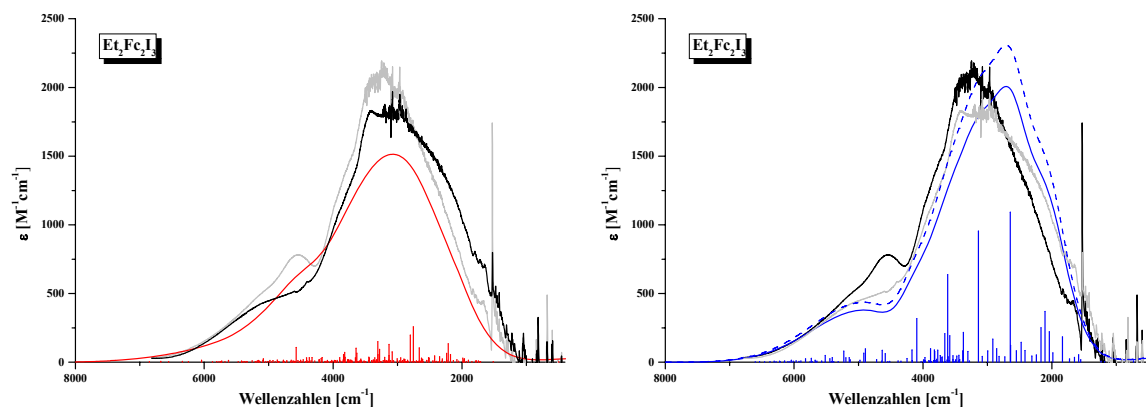


Abbildung 6-34: Simulation der niederenergetischen Banden von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid bei 300 K mit $W = 380 \text{ cm}^{-1}$ sowie bei $T = 10 \text{ K}$ mit $W = 0$; weitere Parameter sind Tabelle 6-4 zu entnehmen.

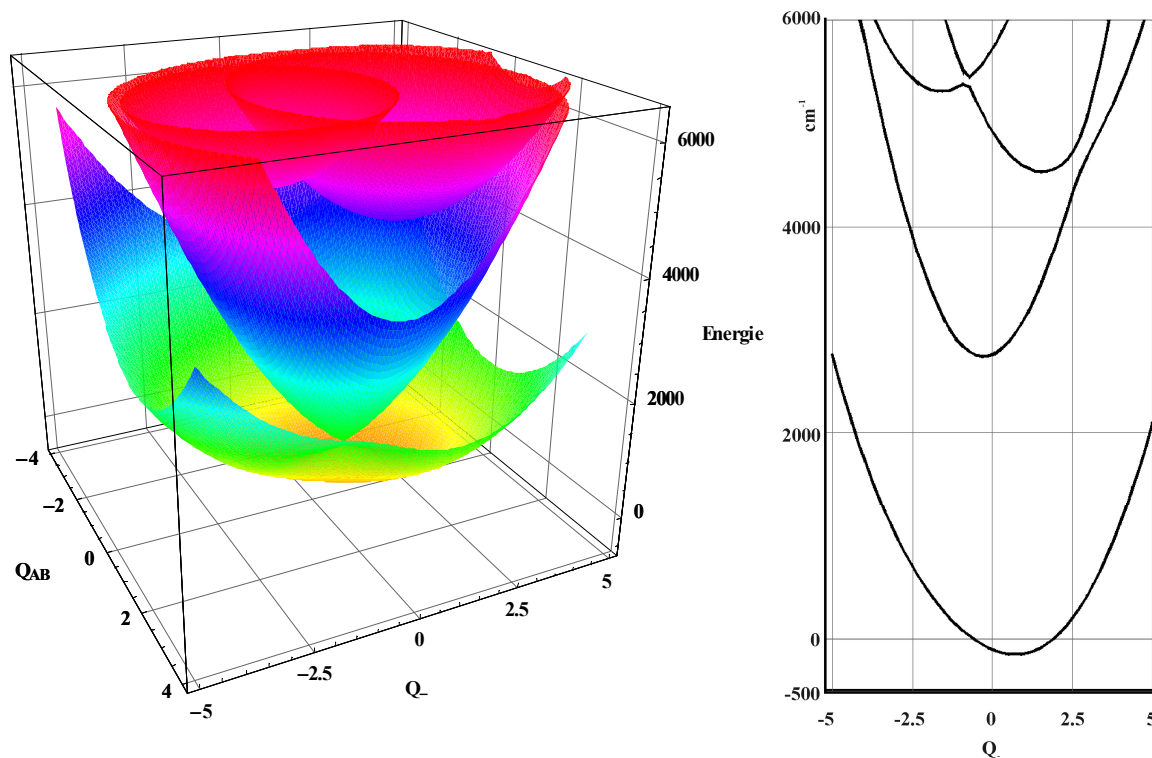


Abbildung 6-35: Dreidimensionale Darstellung der Potentialhyperflächen des Vier-Zustands-CI-Modells für 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid bei $T = 10 \text{ K}$; weitere Parameter sind Tabelle 6-4 zu entnehmen.

1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid						
Δ_1	Δ_2	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	ζ
2800 cm ⁻¹	5250 cm ⁻¹	-1.55	1.10	-0.45	1.15	500 cm ⁻¹
$W_{T=300K}$	$W_{T=10K}$	$\Gamma_{T=300K}$	$\Gamma_{T=10K}$	$h\nu_-$	$h\nu_+$	
0 cm ⁻¹	380 cm ⁻¹	450 cm ⁻¹	350 cm ⁻¹	310 cm ⁻¹	502 cm ⁻¹	

Tabelle 6-4: Ergebnisse der Analyse der IVCT-Bande von Biferrocenium-Triiodid; Berücksichtigung der Asymmetrie nach PKS.

6.7.4 Analyse der optischen Spektren der doppelt-verbrückten Verbindung Biferrocenylenium-Triiodid

Die optischen Spektren der Biferrocenylenium-Salze werden in 4.3 erläutert, nun soll auf die Analyse der IVCT-Banden mit dem vibronischen Vier-Zustands-CI-Modell eingegangen werden. Zur besseren Übersichtlichkeit sind in den hier dargestellten Spektren die Banden, die keinem IVCT zugeordnet wurden, entfernt.

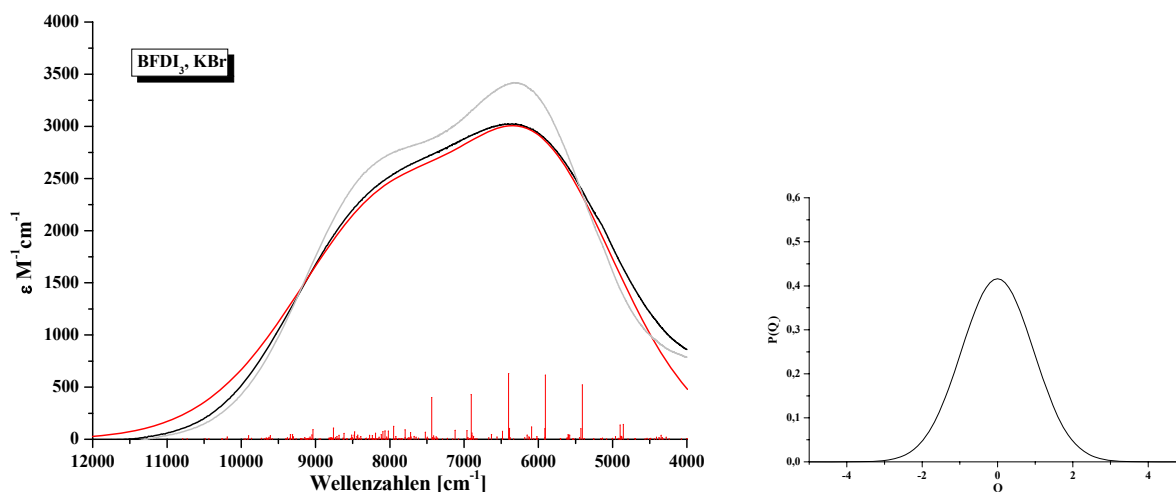


Abbildung 6-36: Raumtemperatur- und simuliertes Spektrum von Biferrocenylenium-Triiodid; die dazugehörigen Parameter zeigt Tabelle 6-5.

Abbildung 6-36 zeigt die IVCT-Banden des Absorptionsspektrums von Biferrocenylenium-Triiodid zusammen mit der auf dem Vier-Zustands-CI-Modell basierenden Simulation dieses Spektrums. Entsprechend der größeren Aufspaltung der $d_{x^2-y^2}$ -bindenden und -antibindenden

Analyse der Wechselwirkungen: Biferrocenium-Verbindungen

Kombination, die auch aus den dichtefunktionaltheoretischen Rechnungen (Abschnitt 3.7.2) erhalten wurde, liegt diese Bande mit einem Maximum bei etwa 6370 cm^{-1} bei höherer Energie als in den einfach-verbrückten Biferrocen-Verbindungen. Zusammen mit einem Konfigurationswechselwirkungsparameter ζ von 700 cm^{-1} und einer ausgeprägten Kopplung in der symmetrischen Q_{AB} -Mode ergibt sich eine Aufspaltung Δ_1 von 6650 cm^{-1} . Gegenüber den einfach-verbrückten Verbindungen ist die Kopplung in der symmetrischen Mode etwas stärker, was anhand des Molekülorbital-Schemas (Abbildung 3-18) deutlich wird: Es wird ein Elektron aus dem Cp-Cp bindenden MO $\langle 83b \rangle$ in die antibindende Kombination $\langle 84b \rangle$ angeregt. Ersteres besitzt jedoch verglichen mit der einfach-verbrückten Verbindung weniger Ligandencharakter, so daß die Kopplung in der doppelt-verbrückten Verbindung zwar stärker ist, jedoch nicht doppelt so groß. Diese Kopplung wird insbesondere in der dreidimensionalen Darstellung der Potentialhyperfläche in Abbildung 6-37 deutlich, in der der erste angeregte Zustand entlang der Q_{AB} -Koordinate stark verschoben ist. Die Kopplung in der antisymmetrischen Mode ist von vergleichbarer Größenordnung wie in den einfach-verbrückten Verbindungen.

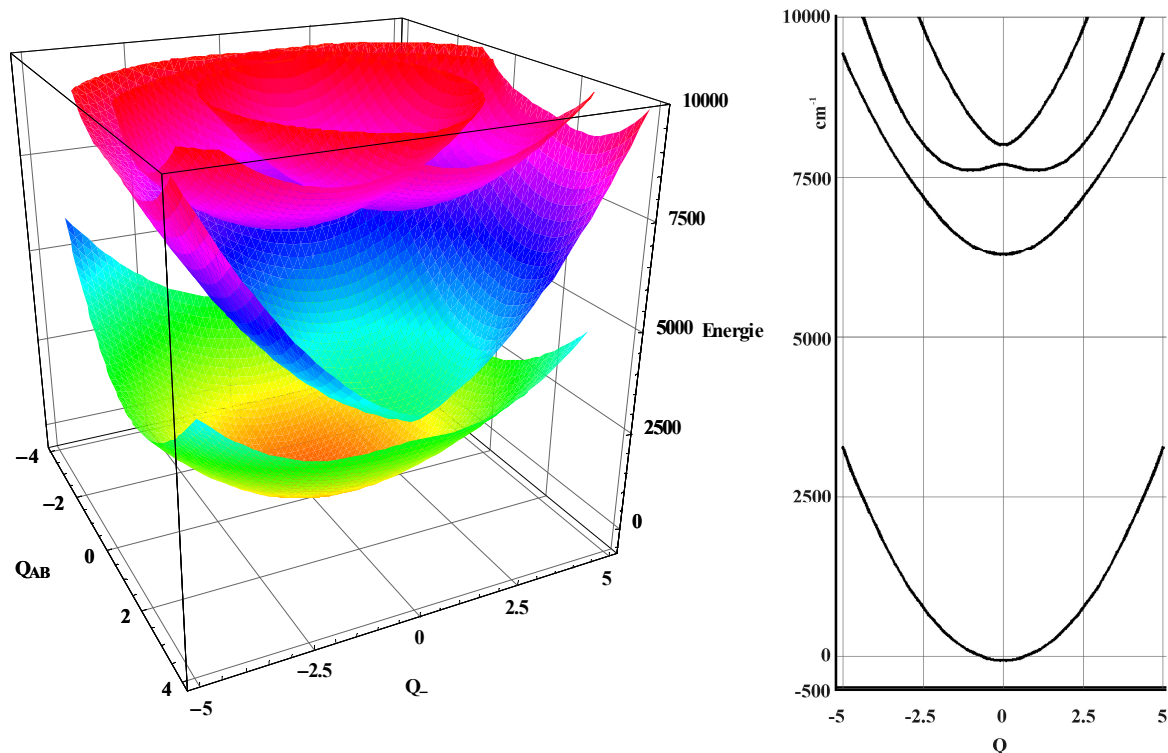


Abbildung 6-37: Dreidimensionale Darstellung der Potentialhyperflächen des Vier-Zustands-CI-Modells für Biferrocenium-Triiodid; weitere Parameter sind Tabelle 6-5 zu entnehmen.

Im Gegensatz zu den einfach-verbrückten Verbindungen erhält man für das Biferrocenylenium-Triiodid sowohl für das Tieftemperaturspektrum als auch für das Raumtemperaturspektrum eine gute Simulation mit denselben Parametern ohne eine Asymmetrie zu berücksichtigen. Zwar liegt auch hier das Maximum der simulierten Bande bei tiefen Temperaturen etwas zu niedrig in der Energie, jedoch nicht so ausgeprägt wie in den einfach-verbrückten Verbindungen. Wird auch für die Spektren des Biferrocenylenium-Triiodids eine Asymmetrie in der Simulation der Spektren berücksichtigt, so wirkt sich diese aufgrund der sehr viel größeren elektronischen Wechselwirkung weniger stark auf die Wahrscheinlichkeitsverteilung entlang der Q-Koordinate aus.

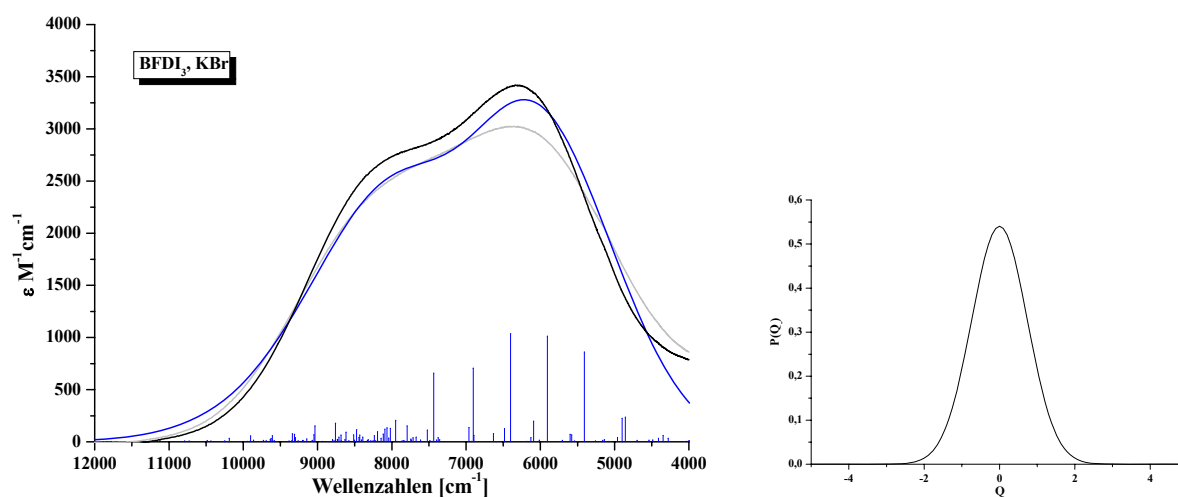


Abbildung 6-38: Tieftemperatur- und simuliertes Spektrum von Biferrocenylenium-Triiodid; die dazugehörigen Parameter zeigt Tabelle 6-5.

Biferrocenylenium-Triiodid						
Δ_1	Δ_2	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	ζ
6650 cm^{-1}	7650 cm^{-1}	-2.30	0.90	-0.65	0.95	700 cm^{-1}
$\Gamma_{T=300K}$	$\Gamma_{T=10K}$	$h\nu_-$	$h\nu_+$			
900 cm^{-1}	800 cm^{-1}	310 cm^{-1}	525 cm^{-1}			

Tabelle 6-5: Ergebnisse der Analyse der IVCT-Banden von Biferrocenylenium-Triiodid.

6.8 Diskussion

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die elektronischen Anregungs-Spektren der gemischtvalenten Biferrocenium- und Biferrocenylenium-Verbindungen analysiert. Als Grundlage diente hierbei ein Vier-Zustands-Konfigurationswechselwirkungs-Modell, das auf dem Molekülorbital-Schema der Verbindungen basiert. Höchstes voll besetztes Orbital der Verbindungen ist demzufolge die bindende Kombination der $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale. Die entsprechende antibindende Kombination liegt bei höherer Energie und ist mit nur einem Elektron besetzt und bildet das SOMO. Elektronische Anregung kann also von der besetzten in die halb-besetzte Kombination erfolgen. In den Elektronen-Anregungs-Spektren liegt diese Bande im MIR-Bereich. Trotz einiger Untersuchungen^{85,86,87,88,89,90,91,92,93,94} der spektroskopischen Eigenschaften sowie deren Lösungsmittel- und Druckabhängigkeit, ist die Existenz dieser niederenergetischen Bande der einfach-verbrückten Biferrocenium-Verbindungen bisher offenbar unentdeckt geblieben.

Die Absorptions-Spektren zeigen eine weitere Bande bei etwas höherer Energie. Das Molekülorbital-Schema zeigt, daß jeweils ein Satz bindender und antibindender Kombinationen der d_{xy} - sowie d_{z^2} -Orbitale für diesen Übergang in Frage kommt. Von den in Betracht zu ziehenden Übergängen ist jedoch nur ein Übergang aus den d_{z^2} -Kombinationen für alle Verbindungen elektrisch-Dipol erlaubt. Diese zweite Bande wurde daher einer $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ -Anregung zugeordnet, die in Metall-Metall-Richtung polarisiert ist. Somit läßt sich das in Abbildung 6-5 dargestellte vereinfachte Molekülorbital-Schema konstruieren, welches als Basis für die Auswertung der optischen Spektren dient.

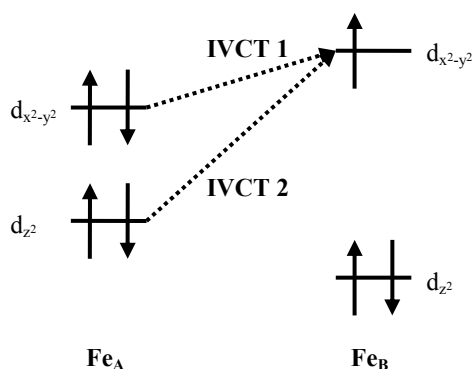


Abbildung 6-39: Vereinfachtes Molekülorbitalschema der Biferrocenium-Verbindungen zur Darstellung der niederenergetischen Banden IVCT-1 und IVCT-2.

Die Berücksichtigung vibronischer Kopplung führt dann zu dem in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten vibronischen Vier-Zustands-CI-Modell. Das Modell basiert im Wesentlichen auf dem von Piepho, Krausz und Schatz vorgestellten (PKS) Modell der vibronischen Kopplung⁴⁵ sowie deren Erweiterungen^{106,108,112} und erlaubt die explizite Bestimmung der Wellenfunktionen und damit die Simulation der optischen Spektren. Aus diesem Modell resultieren vibronische Kopplungsparameter λ_1 bis λ_4 , von denen die ersten beiden die Kopplung des Grundzustandes mit dem ersten angeregten Zustand und die beiden anderen die Kopplung mit den d_{z^2} -angeregten Zuständen beschreiben (siehe Abbildung 6-5). Damit liefern die vibronischen Kopplungsparameter λ_1 und λ_2 zusammen mit der elektronischen Wechselwirkung Δ_1 wesentliche Informationen zur Valenz-Delokalisation in diesen Systemen.

Nach Wong und Schatz¹⁰⁵ kann der vibronische Kopplungsparameter für die Kopplung in der PKS-Mode (der antisymmetrischen Mode) aus der Differenz der Gleichgewichtsabstände der oxidierten und reduzierten Form berechnet werden:

$$\lambda = 2\Delta r \pi \sqrt{\frac{3\nu m_L}{h}}$$

Mit Δr als Bindungslängendifferenz (0.04 Å), ν , der Frequenz der Q-Mode (310 cm⁻¹) und m_L , der Masse des Liganden (C₅H₅), ergibt sich hieraus ein λ_2 von 1.69. Jedoch ist die korrekte Bestimmung der Bindungslängendifferenz der beiden Oxidationsstufen nicht ganz einfach. So werden unter anderem unterschiedliche Werte der Cp-Abstände für verschiedene Salze erhalten. Zudem unterscheiden sich das Ferrocen und dessen Salze teilweise in ihrer Symmetrie. So wird für das Neutrale Molekül in kristalliner Phase die gestaffelte Konformation gefunden, die Salze des Ferrocenium-Kations zeigen sowohl die gestaffelte als auch die ekliptische Konformation. Hierbei variieren die Resultate abhängig vom Gegenion. Die Bestimmung der vibronischen Kopplungskonstante über die Bindungslängendifferenz liefert also unter anderem aufgrund der Schwierigkeiten, diese Differenz exakt anzugeben, nur einen Anhaltspunkt. Weiterhin ist nach Bersuker die vibronische Kopplung eine Orbitaleigenschaft und ist damit abhängig von den Bindungseigenschaften des entsprechenden Molekülorbitals. Die von Bersuker eingeführten „Orbital Vibronic Constants“ (OVC) bieten die Möglichkeit aufgrund von Betrachtungen der beteiligten Molekülorbitale qualitative Aussagen zum

Analyse der Wechselwirkungen: Biferrocenium-Verbindungen

Ausmaß der vibronischen Kopplung zu treffen. Insbesondere lassen sich die relativen Vorzeichen der vibronischen Kopplungen voraussagen.

Basierend auf dem vibronischen Vier-Zustands-CI-Modell wird für die Kopplung in der pseudo-Jahn-Teller aktiven Q.-Mode ein λ_2 -Wert von etwa 1.0 erhalten. In Verbindung mit der elektronischen Wechselwirkung Δ_1 von etwa 3000 cm^{-1} für die einfach-verbrückten Biferrocenium-Salze und etwa 6650 cm^{-1} für das doppelt-verbrückte Biferrocenylenium ergibt sich damit eine starke Grundzustands-Delokalisation sowohl für die einfach-verbrückten Biferrocenium-Verbindungen als auch für das doppelt-verbrückte Biferrocenylenium-Ion.

Die d_{z^2} -angeregten Zustände besitzen eine geringfügig größere Kopplungskonstante λ_4 von etwa 1.1. Diese Zustände besitzen intrinsisch jedoch eine kleinere elektronische Wechselwirkung, die im Modell daher vernachlässigt wurde. Diese kleinere Wechselwirkung führt zur Ausbildung eines Doppeltopfpotentials. Die d_{z^2} -angeregten Zustände sind damit auf einer der Untereinheiten lokalisiert. Die Lösungsmittelabhängigkeit der IVCT-Bande 1 ist schwächer ausgeprägt als die der Bande 2. Diese unterschiedliche Lösungsmittelabhängigkeit kann auf die unterschiedliche Lokalisation der angeregten Zustände zurückgeführt werden: Die Anregung des IVCT-1 verläuft von einem nahezu delokalisierten bindenden in ein ebenfalls nahezu delokalisiertes antibindendes Molekülorbital. Die Dipolmomentsänderung und damit die Lösungsmittelabhängigkeit sind somit gering. Im Falle der Anregung des IVCT-2 verläuft diese von dem nahezu delokalisierten bindenden Molekülorbital in ein lokalisiertes, antibindendes Orbital, wobei die Dipolmomentsänderung und damit die Lösungsmittelabhängigkeit größer ist.

Während die optischen Spektren in einer Polystyrolmatrix kaum temperaturabhängig sind, zeigen die Spektren in Kaliumbromid, die Kristallite der Verbindung enthalten, eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. So verschiebt das Maximum insbesondere der niederenergetischen Bande IVCT-1 bei tieferen Temperaturen leicht zu höheren Energien. Diese Temperaturabhängigkeit der optischen Festkörperspektren macht die Einführung eines temperaturabhängigen Parameters notwendig, um die Spektren bei allen Temperaturen zufriedenstellend beschreiben zu können. Hierbei liefert die Veränderung verschiedener Parameter eine Verschiebung der Bande zu höherer Energie: Eine verstärkte Kopplung in der Q.-Mode führt zur verstärkten Ausbildung eines Doppeltopf-Potentials und somit zu einer

Erhöhung der Übergangsenergien. In der Potentialhyperfläche führt eine solche verstärkte Kopplung tendenziell zur Ausbildung zweier Minima entlang der Q-Koordinate. Abhängig von der elektronischen Wechselwirkung führt dies jedoch nicht zwangsläufig zu einer Lokalisation des Systems bei tiefen Temperaturen. Mit den aufgrund der Analyse der Schwingungs-spektroskopischen Daten gewonnenen Frequenzen der Q- und Q_{AB} -Mode liegt das niedrigste Schwingungsniveau auch bei einer stärkeren Kopplung von $\lambda_2 = 1.5$ oberhalb der „Barriere“ der potentiellen Energie, so daß das System bei tiefen Temperaturen delokalisiert. Dieses Ergebnis widerspricht aber der experimentellen Beobachtung der mittels Mößbauer-Spektroskopie beobachteten Lokalisation bei tiefen Temperaturen. Eine Zunahme in der elektronischen Wechselwirkung Δ_1 hat ebenfalls eine Verschiebung der niederenergetischen Bande zur Folge. Die vergrößerte elektronische Wechselwirkung führt wiederum zu einer stärkeren Delokalisation des Systems, im Widerspruch zu der erwähnten Lokalisation bei tiefen Temperaturen.

Ein weiterer Parameter, der die Energie der Übergänge beeinflusst, ist die Symmetrie der potentiellen Energie entlang der q-Koordinate. Ein asymmetrisches Potential führt zu einer Verschiebung der Bande zu höheren Energien. Gleichzeitig erhält man in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen bei tiefen Temperaturen eine Lokalisation des Systems. Jedoch führt auch die Simulation der Spektren mit einem asymmetrischen Potential sowohl bei tiefen als auch bei hohen Temperaturen nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen. Demzufolge wurden die Anregungs-Spektren mit der Option einer temperaturabhängigen Asymmetrie simuliert.

Die Berücksichtigung der Asymmetrie im vibronischen Vier-Zustands-CI-Modell erfolgte hierbei durch zwei verschiedene in der Literatur für andere Modelle beschriebene Varianten, zum einen über ein Off-diagonales Matrixelement⁴⁵, zum anderen als Konfigurationswechselwirkung¹⁰⁸ der elektronischen Zustände. Letztere sollte zumindest für Zwei-Zustands-Modelle bevorzugt werden, da in diesem Fall das dynamische Problem mit der bereits gestörten Basis behandelt wird und somit exaktere Ergebnisse liefern sollte.¹¹⁶

In Kombination mit dem Vier-Zustands-CI-Modell wirken sich die unterschiedlichen Modelle insbesondere auf die höher gelegenen angeregten Zustände 3 und 4 unterschiedlich aus. Die Konfigurationswechselwirkung mischt die ursprünglichen Molekülorbitale, so daß neue

Analyse der Wechselwirkungen: Biferrocenium-Verbindungen

Molekülorbitale mit neuen elektronischen Zuständen resultieren. Im Falle einer verschwindenden elektronischen Wechselwirkung Δ zwischen den beteiligten Molekülorbitalen führt diese Konfigurationswechselwirkung daher nicht zu einer Asymmetrie, da identische elektronische Zustände gemischt werden. Für die angeregten Zustände 3 und 4 resultiert daher aufgrund der vernachlässigbaren elektronischen Wechselwirkung eine deutlich geringere absolute Asymmetrie als für den Grundzustand.

Die physikalische Interpretation der Asymmetrie in diesem Modell ist eine kooperative elastische Wechselwirkung, die zu einer statischen Verzerrung der Dimere im Kristall führt, wie sie auch schon in anderen Analysen dieser Verbindungsklasse angenommen wurde. Damit muß sich die Asymmetrie sowohl für den Grundzustand als auch die angeregten Zustände abhängig von der Empfindlichkeit dieser Zustände auf diese Verzerrung auswirken. Diese Empfindlichkeit der Molekülorbitale entspricht den von Bersuker eingeführten „Orbital Vibronic Constants“ und damit den vibronischen Kopplungskonstanten λ . Die Asymmetrie wird daher als Off-diagonales Element mit den zugehörigen vibronischen Kopplungskonstanten skaliert.

Der Effekt der beiden verschiedenen Methoden zur Berücksichtigung der Asymmetrie wirkt sich hierbei weniger auf die resultierenden Spektren als auf die Potentialhyperfläche aus. Die Simulation der IVCT-Absorptions-Spektren liefert mit beiden Methoden vergleichbare Werte der vibronischen Kopplungsparameter sowohl in der molekularen Q_{AB} -Mode als auch in der antisymmetrischen Q -Mode. Die Übereinstimmung der simulierten Spektren mit den experimentellen Daten ist hierbei in beiden Modellen vergleichbar, wobei die simulierte Gesamtintensität bei tiefen Temperaturen abweichend von den experimentellen Beobachtungen abnimmt.

Um das Absorptionsprofil zu erhalten, wird für jeden vibronischen Übergang die Oszillatorenstärke berechnet. Hierzu muß das elektrisch Dipolmatrixelement zwischen den elektronischen Zuständen bestimmt werden. Dies kann zum einem mit der Dipol-Länge, zum anderen über die Dipol-Geschwindigkeit geschehen. Beide Methoden sollten das gleiche Ergebnis liefern, wenn exakte Wellenfunktionen verwendet werden. Praktisch werden jedoch genäherte Wellenfunktionen verwendet, so daß sich die Resultate unterscheiden können. Untersuchungen atomarer Übergänge, für die die optischen Intensitäten besser bekannt sind,

zeigten, daß beide Methoden in unterschiedlichen Fällen jeweils bessere Ergebnisse liefern.¹¹⁷ Tendenziell werden die absoluten Intensitäten bei der Verwendung beider Methoden stark überbewertet.¹¹⁵ Für das Creutz-Taube Ion wurde aber beispielsweise gezeigt, daß diese Überbewertung bei der Verwendung des Dipol-Geschwindigkeits-Formalismus weniger ausgeprägt ist.¹¹² Dennoch werden mit beiden Methoden nahezu dieselben Bandenprofile erhalten. Die Bestimmung der Oszillatorenstärke der oben gezeigten Simulationen erfolgte unter Verwendung der Dipol-Länge. Weitergehende Untersuchungen müssen zeigen, inwieweit sich die Ergebnisse bei der Verwendung des Dipol-Geschwindigkeits-Formalismus verändern.

Die aus der Simulation der spektroskopischen Daten erhaltenen vibronischen Kopplungsparameter sowie die resultierenden Potentialhyperflächen sprechen für eine ausgesprochene Delokalisation, dennoch sind die Verbindungen als Class II entsprechend der Robin und Day Klassifizierung einzustufen.

Analyse der Wechselwirkungen: Biferrocenium-Verbindungen

7 Schwingungs-Spektroskopie

Für die Analyse der niederenergetischen intervalenten optischen Übergänge (IVCT) mit Hilfe des vibronischen Vier-Zustands-CI-Modells in Abschnitt 6 ist eine Zuordnung der Schwingungs-Spektren der dimeren Verbindungen notwendig. Hierbei sind insbesondere die symmetrische und antisymmetrische Kombination der symmetrischen Metall-Ligand-Streckschwingung von Interesse (die Q_+ - und Q_- -Mode). Zwar ist die Lage der symmetrischen Metall-Ligand-Streckschwingung für die monomere Verbindung bekannt, die Lage der Kombinationsschwingungen in den einfach- und doppelt-verbrückten Dimeren ist jedoch bislang nicht näher untersucht.

7.1 Schwingungs-spektroskopische Analyse von Ferrocen

Abbildung 7-1 zeigt das Raman- und MIR-FIR-Spektrum von Ferrocen sowie die theoretisch auf BP86/LANL2DZ-Level berechneten Spektren im Bereich bis 1000 cm^{-1} . Die Berechnung der Schwingungsfrequenzen erfolgt an optimierten Strukturen ohne Vorgabe der Symmetrie, die resultierende Struktur ist jedoch sehr nahe an der D_{5h} -Symmetrie und die Schwingungsmoden werden daher gemäß dieser Punktgruppe bezeichnet.

Im Raman-Spektrum sind in diesem Bereich nur zwei Peaks zu erkennen, wobei der intensivste Peak bei 309 cm^{-1} der Metall-Ligand-Streckschwingung zugeordnet wird; diese ist als a_1' -Mode (a_{1g} in D_{5d}) Raman-aktiv. Weiterhin wird der Peak bei 390 cm^{-1} der symmetrischen Ring-Metall-Ring-Kippschwingung zugeordnet. Im berechneten Spektrum werden beide Schwingungen mit zu niedriger Energie wiedergegeben, die energetische Abfolge und die Energiedifferenz stimmen jedoch gut überein. Die Numerierung der Schwingungsmoden erfolgt nach der von Lippincott und Nelson¹¹⁸ vorgeschlagenen Vorgehensweise.

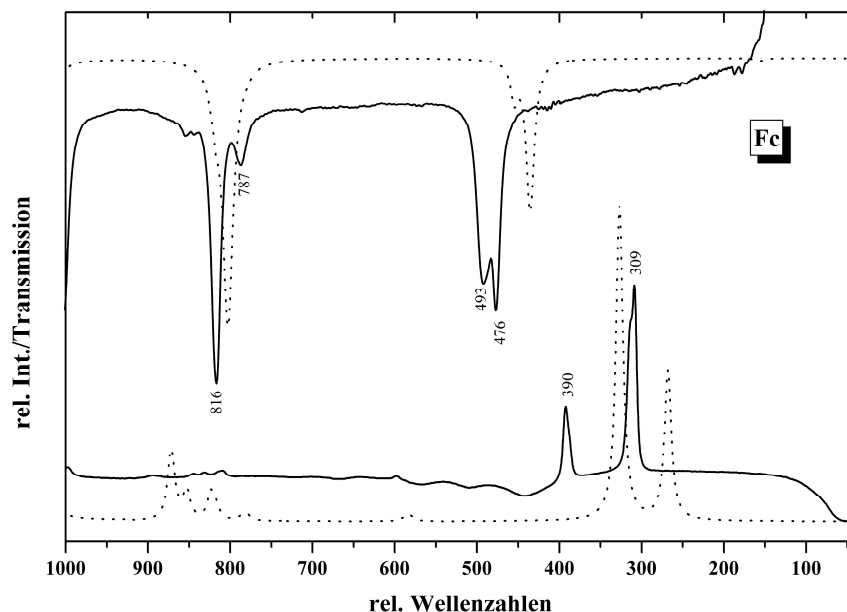


Abbildung 7-1: MIR-FIR- (RbI) und Raman- sowie die entsprechenden berechneten (gepunktet) Spektren von Ferrocen.

Ferrocen

exp.		Sym	Zuordnung	ber.	
IR	Raman			B3LYP	BP86
179		e_1'	antisym. Ring-Kipp-Schwingung (ν_{22})	155,159	153,161
	309	a_1'	sym. Ring-Metall-Streckschwingung (ν_4)	267	285
	390	e_1''	sym. Ring-Kippschwingung (ν_{16})	326,327	338,339
476		a_2''	asym. Ring-Metall-Streckschw. (ν_{11})	454	469
493		e_1'	asym. Ring-Metall-Biegeschw. (ν_{21})	435 (2x)	454,455
800-900	800-900		C-H Deformationen	800-900	800-900

Tabelle 7-1: Zuordnung der Schwingungs-spektroskopischen Daten von Ferrocen.

7.2 Biferrocen-Verbindungen

Abbildung 7-2 zeigt die IR- und Raman-Spektren des neutralen Biferrocens zusammen mit denen vom Biferrocenium-Triiodid. Bis auf die zusätzlichen Banden des Triiodid-Anions bei 110 cm^{-1} und 157 cm^{-1} sind die Schwingungs-Spektren beider Verbindungen im Prinzip identisch. Diese Unempfindlichkeit der Molekülschwingungen gegenüber der Oxidation des Ferrocens wurde auch schon für die monomere Verbindung beobachtet, in der beispielsweise

die symmetrische Metall-Ligand-Schwingung in ihrer Lage im Prinzip nicht auf die Oxidation reagiert, jedoch in der Intensität deutlich abnimmt. Die Analyse der Schwingungsspektroskopischen Daten mit Hilfe der dichtefunktionaltheoretischen Berechnungen wurde daher exemplarisch an der Neutral-Verbindung durchgeführt, die Zuordnung sollte aber auch für das Kation Gültigkeit haben.

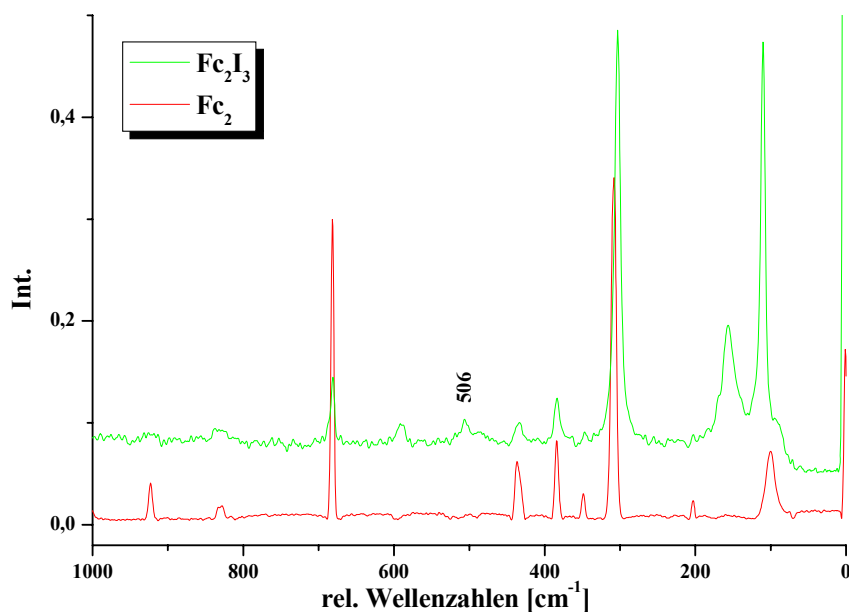


Abbildung 7-2: FT-Raman- und MIR-FIR-Spektren von Biferrocen (Fc₂) und Biferrocenium-Triiodid (Fc₂I₃).

Als symmetrische Q_{AB}-Schwingungsmode mit wesentlichem Metall-Metall-Charakter ist in den Rechnungen die Mode bei etwa 470 cm⁻¹ zu nennen, die in den Spektren der Neutral-Verbindung scheinbar nicht zu beobachten ist. Im Triiodid-Salz findet man bei 506 cm⁻¹ eine Bande. Der Vergleich mit Tetrabutylammonium-Triiodid zeigt, daß diese Bande nicht dem Gegenion zuzuschreiben ist. Aufgrund der Tatsache, daß hier alle Schwingungen mit zu niedrigen Frequenzen berechnet wurden, wird diese Schwingung bei 506 cm⁻¹ der Schwingung der Metallocen-Einheiten gegeneinander und damit der Q_{AB}-Mode zugeordnet. Im Spektrum des 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid ist diese Bande intensiver und liegt bei 502 cm⁻¹.

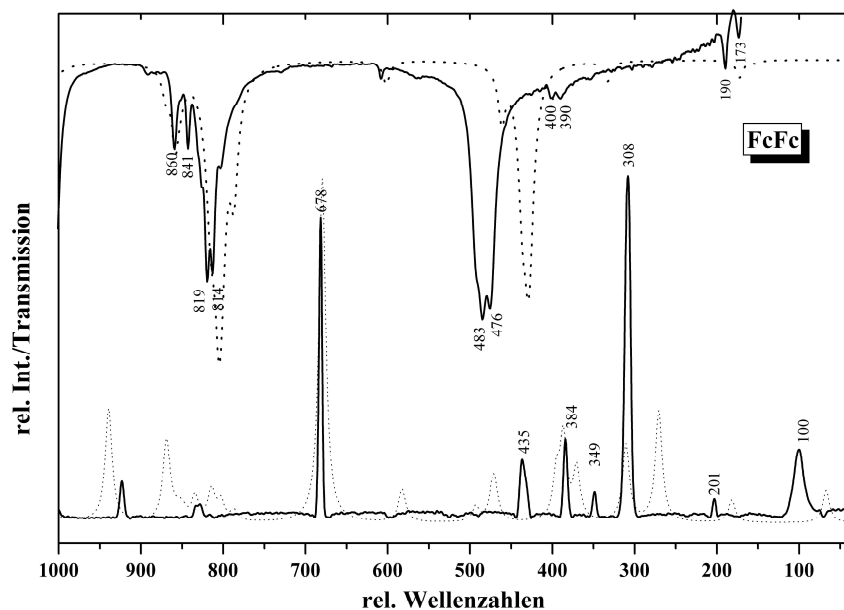


Abbildung 7-3: MIR-FIR- (Rbl) und Raman- sowie die entsprechenden berechneten (gepunktet) Spektren von Biferrocen.

Biferrocen

exp.		Sym	Zuordnung	ber.	
IR	Raman			B3LYP	BP86
	100	a_g	sym. Komb. Ring-M-Biege ($\nu_{22}-\nu_{22}$)	67	70
173		a_u	antisym. Komb. Ring-M-Biege ($\nu_{22}+\nu_{22}$)	151	152
190		b_u	antisym. Komb. Ring-M-Biege ($\nu_{22}+\nu_{22}$)	173	170
	201	b_g	sym. Komb. Ring-M-Biege ($\nu_{22}-\nu_{22}$)	181	183
	308	a_g	sym. Komb. sym. M-Cp-Streck ($\nu_4+\nu_4$)	270	284
	308	b_u	antisym. Komb. sym. M-Cp-Streck ($\nu_4-\nu_4$)	269	288
	349	a_g	sym. Komb. sym. M-Cp Kipp. ($\nu_{16}+\nu_{16}$)	310	317
	384	a_u	antisym. Komb. sym. M-Cp Kipp. ($\nu_{16}-\nu_{16}$)	342	343
	435	a_g	antisym. Komb. sym. Kipp. ($\nu_{16}+\nu_{16}$)	386	389
476		b_u	antisym. Komb. antisym. Kipp. ($\nu_{21}+\nu_{21}$)	428	446
483		a_u	antisym. Komb. antisym. Kipp. ($\nu_{21}+\nu_{21}$)	435	452
484		a_u	antisym. Komb. antisym. Streck ($\nu_{11}+\nu_{11}$)	461	484
	506(I ₃)	a_g	M-M Streckschwingung	469	474
678		a_g	Deformation Brückenatome	679	630
800-900	800-900		CH-Deformationen	800-900	800-900

Tabelle 7-2: Zuordnung der Schwingungs-spektroskopischen Daten von Biferrocen.

7.3 Biferrocenylen und Biferrocenylenium-Triiodid

Wie bereits im einfach-verbrückten Biferrocen beobachtet werden konnte, unterscheiden sich die Schwingungs-Spektren der Neutralverbindung und des Kations unwesentlich, so daß auch hier für die Analyse der Spektren Rechnungen an der Stammverbindung durchgeführt wurden. Die für die Analyse der vibronischen Wechselwirkungen wesentliche Schwingung der Metallocen-Einheiten gegeneinander ist in der DFT-Rechnung für die zweifach verbrückte Verbindung mit etwa 480 cm^{-1} gegenüber der einfach-verbrückten Verbindung zu etwas höherer Energie verschoben. Im Spektrum der Neutralverbindung findet man eine schwache Bande bei 525 cm^{-1} , der diese Schwingung zugeordnet wird.

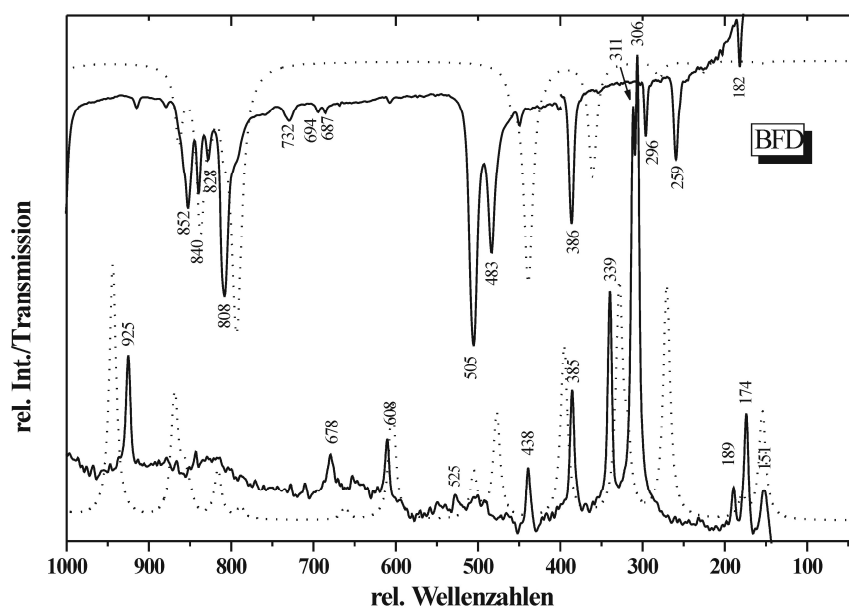


Abbildung 7-4: MIR-FIR- (RbI) und Raman- sowie die entsprechenden berechneten (gepunktet) Spektren von Biferrocenylen.

Biferrocenylen					
exp.		Zuordnung		ber.	
IR	Raman	Sym		B3LYP	BP86
	151	b _{2g}	Biegeschwingung Fulvalenid	154	155
	174	b _{3g}	sym. Komb. Ring-M-Biege (v ₂₂ -v ₂₂)	159	153
182		b _{2u}	antisym. Komb. Ring-M-Biege (v ₂₂ +v ₂₂)	160	157
	189	a _{1g}	sym. Komb. Ring-M-Biege (v ₂₂ -v ₂₂)	178	173
259		b _{1u}	antisym. Komb. Ring-M-Biege (v ₂₂ +v ₂₂)	228	235
296		b _{3u}	antisym. Komb. sym. Kipp. (v ₁₆ -v ₁₆)	279	277
	306	a _{1g}	sym. Komb. sym. M-Cp-Streck (v ₄ +v ₄)	270	284
	311	a _{1g}	sym. Komb. sym. M-Cp-Streck (v ₄ +v ₄)	270	284
	339	a _{1g}	sym. Komb. antisym Kipp. (v ₂₁ -v ₂₁)	318	318
	385	b _{1g}	sym. Komb. sym M-Cp-Kipp. (v ₁₆ +v ₁₆)	328	339
386		b _{1u}	antisym. Komb. Ring-M-Biege (v ₂₂ +v ₂₂)	360	364
	438	b _{2g}	sym. Komb. sym M-Cp-Kipp. (v ₁₆ +v ₁₆)	359	390
483		b _{1u}	antisym. Komb. antisym Kipp. (v ₂₁ +v ₂₁)	438	443
	525		Metall-Metall Streckschwingung	477	485
505		b _{2u}	antisym. Komb. antisym Kipp. (v ₂₁ +v ₂₁)	439	457
	608	a _{1g}	Deformation Brückenatome	604	563
	678	b _{2g}	Deformation Brückenatome	661	608
800-900	800-900		CH Deformationen	800-900	800-900

Tabelle 7-3: Zuordnung der Schwingungs-spektroskopischen Daten von Biferrocenylen.

8 NMR-Spektroskopie

Aufgrund der Tatsache, daß die doppelt-verbrückte Verbindung Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat in der Literatur als paramagnetisch beschrieben ist, soll hier näher auf die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen eingegangen werden. Weiterhin werden die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen am 1'-1''-Diethylferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat diskutiert.

8.1 ^1H - und ^{13}C -Spektroskopie von FcCcPF_6 und BFFeCoPF_6

Die ^1H -NMR-Daten von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat (FcCcPF_6) sind literaturbekannt.¹¹⁹ Die Proton-Resonanzen sind in Bereichen zu finden, die typisch für Ferrocen beziehungsweise Cobaltocenium-Verbindungen sind und zeigen ein AA'XX'-Kopplungsschema mit Kopplungskonstanten von etwa 2 Hz. Bezüglich der ^{13}C -NMR-Daten ist anzumerken, daß die Linienbreiten der Cobaltocenium-Signale beinahe doppelt so groß wie die der Ferrocen-Signale sind. Dies kann auf das große Kernquadrupolmoment des ^{59}Co -Kerns zurückgeführt werden. Eine weitere Zuordnung der Signale erfolgt unter der Annahme, daß die ^{13}C -Shifts mit denen der Protonen korreliert sind, wie dies häufig in Metallocen-Verbindungen der Fall ist.¹²⁰ Die Ergebnisse dieser Zuordnung zeigt Abbildung 8-3.

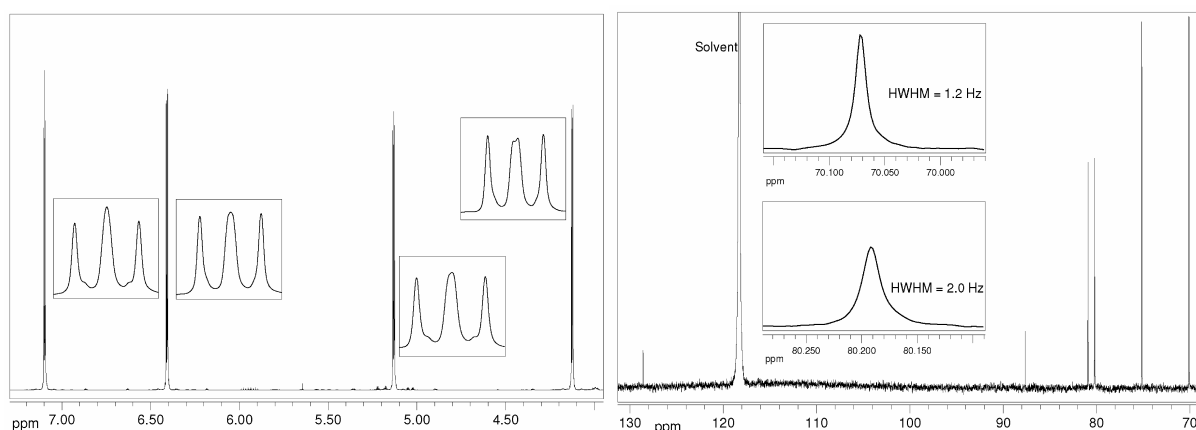


Abbildung 8-1: ^1H - und ^{13}C - NMR-Spektrum von BFFeCoPF_6 .

NMR-Spektroskopie

Auch für das doppelt-verbrückte Ferrocenylen-Cobaltocenylum-Hexafluorophosphat (BFFeCoPF_6) konnten hochaufgelöste ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erhalten werden; dies steht im Widerspruch zu früheren Beobachtungen, die für diese Verbindung ein paramagnetisches Verhalten ergaben.³⁸ Dies legt nahe, daß diese Verbindung wie auch ihr einfach-verbrücktes Gegenstück diamagnetisch ist.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt vier Gruppen von Signalen, von denen jede mit einer Kopplungskonstanten von etwa 2.0 Hz in zwei Dubletts aufgespalten ist. Die Zuordnung dieser Signale ist jedoch nicht offensichtlich. Die Zuordnung der Hochfeld-verschobenen Signale bei 4.24 und 5.13 ppm zur Ferrocen-Einheit und der Tieffeld-verschobenen Signale bei 6.40 und 7.10 ppm zur Cobaltocenium-Einheit, wie aufgrund der chemischen Verschiebungen der Stammverbindungen (Ferrocen: 4.2 und Cobaltocenium-Salze etwa 5.6 ppm) zu vermuten ist, liefert nicht das richtige Ergebnis. Das zweidimensionale ^1H -COSY-NMR-Spektrum von BFFeCoPF_6 (Abbildung 8-2) zeigt eindeutig, daß die Signale bei 4.24 und 6.40 ppm sowie die bei 7.10 und 5.13 ppm zusammengehören.

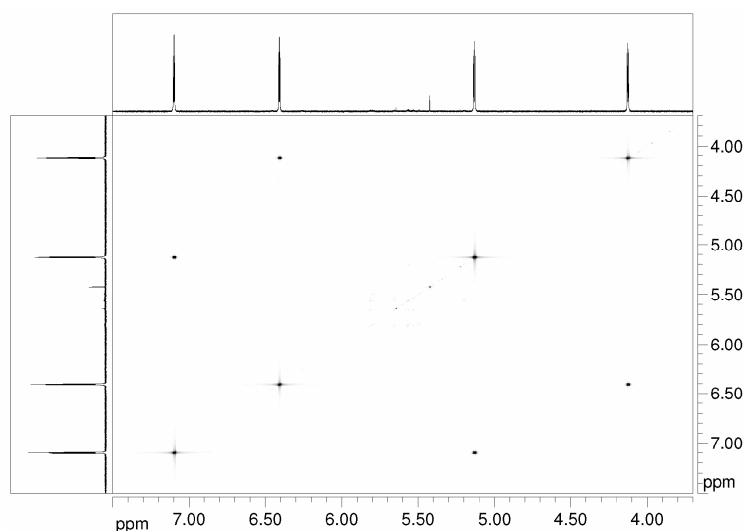


Abbildung 8-2: Zweidimensionales COSY ^1H -NMR-Spektrum von BFFeCoPF_6 .

Solch signifikante Differenzen in den ^1H -NMR-Verschiebungen wurden auch schon für die isoelektronischen Fe(II)-Fe(II)- und Co(III)-Co(III)-Bisfulvalen-Verbindungen beobachtet. In der Dieisen-Verbindung liegen diese Signale bei 3.77 und 5.27 ppm¹²¹, in der Dicobalt-Verbindung bei 5.48 und 7.48 ppm.¹²² Die weitere Zuordnung bezüglich der 2,5- und 3,4-Positionen der Cp-Ringe sind vor dem Hintergrund der ^1H -NMR-Daten der substituierten

Verbindung Acetylbiferrocenyl¹²³ möglich, und führen zu dem Schluß, daß die Hochfeld-verschobenen Signale zu den Protonen in 2 und 5 Position und die in 3 und 4 Stellung zu den Tieffeld-verschobenen Protonen gehören (siehe Abbildung 8-3).

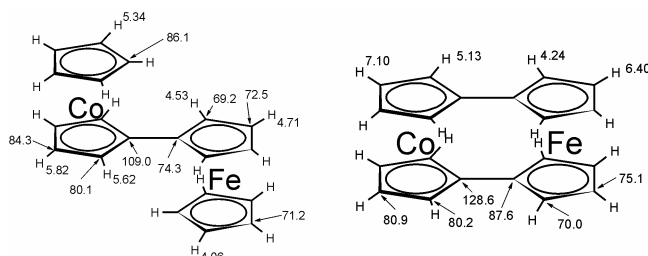


Abbildung 8-3: ¹H- und ¹³C- NMR-Zuordnung von FcCcPF₆ und BFFeCoPF₆.

Die Cyclopentadienyl-Protonen beider Ringe bilden ein AA'XX'-Spin-System. Da der Unterschied in den vicinalen und meta-Kopplungen aber gering ist, resultiert ein Signal, das dem eines A₂X₂-Spin-Systems gleicht, welches ein Triplett ergibt. Abbildung 8-1 zeigt das ¹³C-NMR-Spektrum von BFFeCoPF₆. Auch hier sind die Linienbreiten der Cobaltocenium-Signale wieder deutlich größer als die der Ferrocen-Einheit. Die Korrelation der ¹³C-Signale mit den ¹H-NMR-Signalen führt schließlich zu der in Abbildung 8-3 dargestellten Zuordnung der NMR-Signale.

8.2 ¹H-NMR-Daten von Et₂FcCcPF₆

Die Protonenresonanz-Spektren der heterobimetallischen, doppelt-alkylierten Verbindung 1'-1''-Diethylferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat, die durch die Kopplung zweier Halbsandwich-Verbindungen synthetisiert wurde, sind nicht leicht zu interpretieren und werden hier nur kurz dargestellt. Abbildung 8-4 zeigt das ¹H-Übersichts-Spektrum, weiterhin sind die Ausschnitte der Bereiche, in denen die Resonanzen endständiger Methylgruppen in ethylierten Ferrocen und Cobaltocenium-Verbindungen erwartet werden, vergrößert dargestellt.

NMR-Spektroskopie

Für einfache, ethylierte Ferrocen-Verbindungen wie beispielsweise Ethylferrocen liegen die Signale dieser Ethylgruppen im Bereich von 1.0 ppm. In der entsprechenden Cobaltocenium-Verbindung ist diese Signalgruppe bei 1.26 ppm zu finden. Die Signale zeigen sich aufgrund der Kopplung mit den zwei benachbarten Protonen als Tripletts mit einer Kopplungskonstante von etwa 7.5 Hz. Die doppelt-ethylierte Biferrocen-Verbindung 1'-1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid zeigt ein Signal bei 1.04 ppm für beide Ethylgruppen, die also chemisch und magnetisch äquivalent sind. Ein ähnliches Resultat wird daher auch für die isoelektronische Verbindung 1'-1'''-Diethylferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat erwartet, die jeweils ein Signal für die Ethylgruppe am Ferrocen und am Cobaltocenium-Ion liefern sollte.

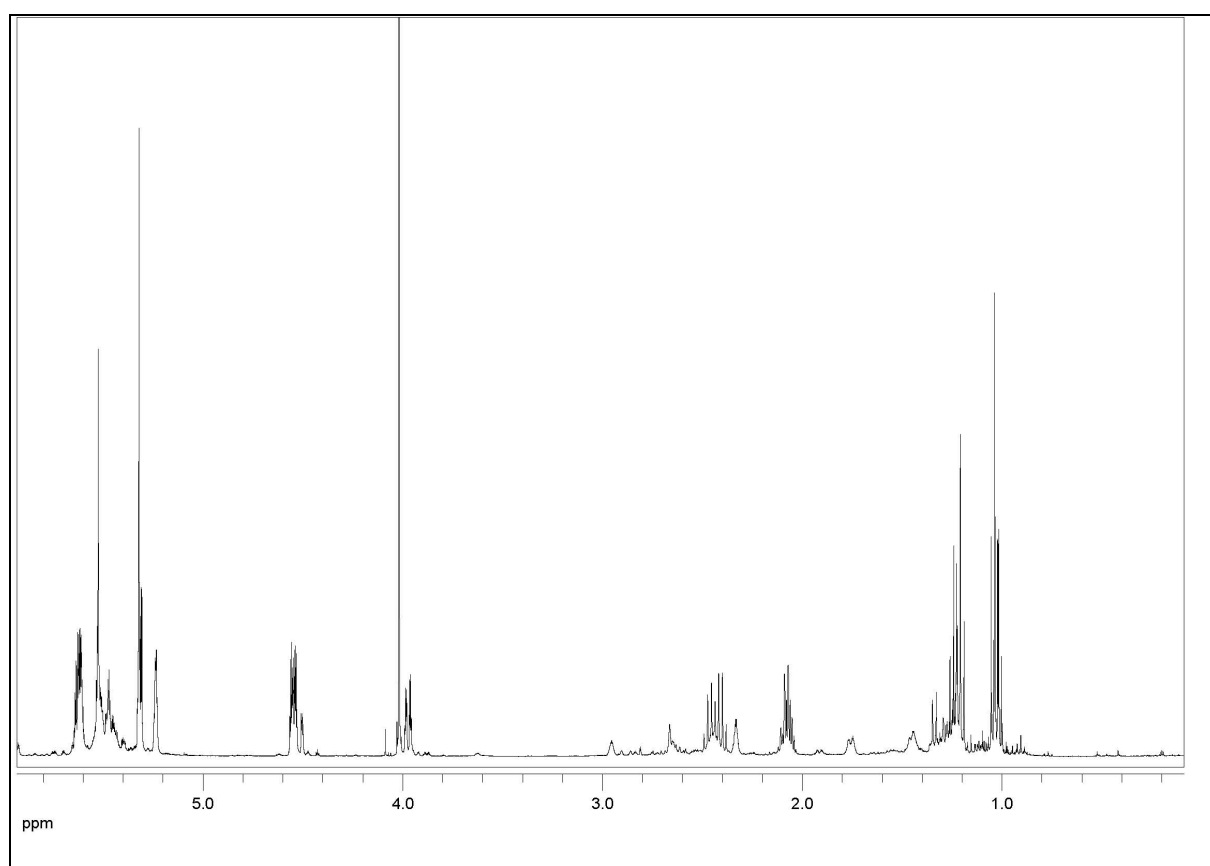


Abbildung 8-4: ^1H -NMR-Spektrum von 1'-1'''-Diethylferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat.

In dem Spektrum des Syntheseprodukts finden sich trotz mehrfacher chromatographischer Aufarbeitung mehrere solcher Tripletts in den genannten relevanten Bereichen. Alle weiteren analytischen Methoden wie die Elementaranalyse, die Massenspektrometrie sowie die EDX-Analyse sprechen für ein sauberes Produkt, so daß angenommen wird, daß diese Signale nicht auf Verunreinigungen zurückzuführen sind.

Die chemische und magnetische Äquivalenz der Cyclopentadienyl-Protonen und der Ethyl-Protonen ist auf die im Vergleich zur ^1H -NMR-Spektroskopie schnelle Rotation der Cyclopentadienyl-Ringe zurückzuführen, aus der mittlere Verschiebungen der möglichen gestaffelten und ekliptischen Konformation der Ringe resultieren. Bei heteroanular doppelt-substituierten Metallocenen resultieren theoretisch fünf Stellungsisomere für jede dieser Konformationen, die jedoch aufgrund der schnellen Relaxation im NMR-Experiment normalerweise nicht beobachtet werden können.

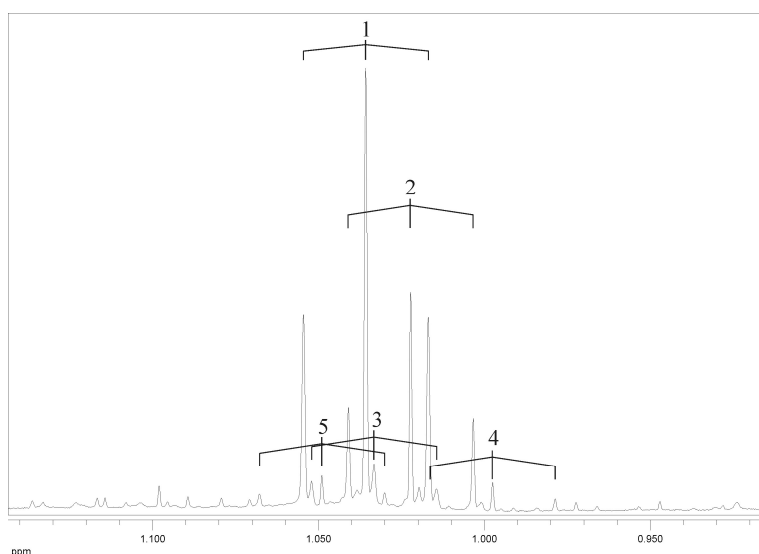


Abbildung 8-5: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von 1'-1''-Diethylferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat.

Eine plausible Erklärung der ^1H -NMR-Daten ist daher möglicherweise in der eingeschränkten inneren Rotation der Cyclopentadienylringe in dieser Verbindung zu finden, wie in Abbildung 8-7 für die Cobaltocenium-Seite dargestellt ist. Der Grund für diese eingeschränkte Rotation könnte vielleicht eine direkte Metall-Metall-Wechselwirkung sein, die zu einer *cis*-Stellung der Metallocen-Untereinheiten führt, so daß die Cyclopentadienyl-Ringe nicht mehr uneingeschränkt rotieren können.

NMR-Spektroskopie

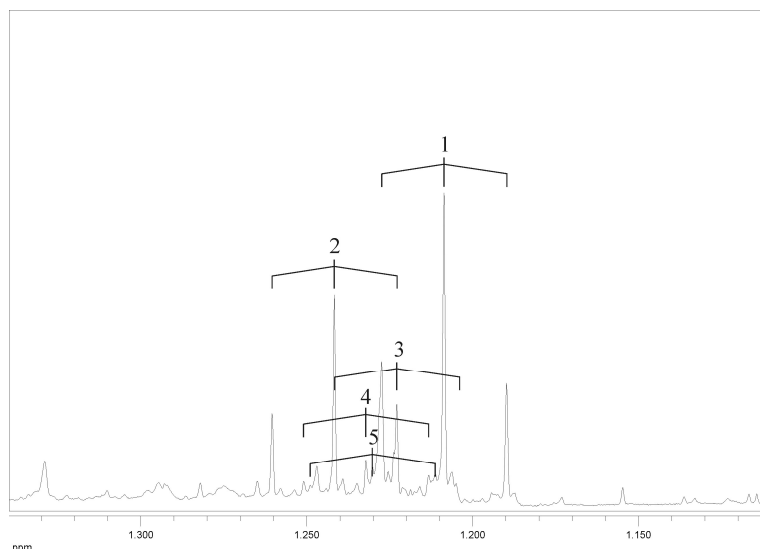


Abbildung 8-6: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von 1',1''-Diethylferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat.

Es ist anzumerken, daß die Metallocen-Verbindungen hier in der ekliptischen Konformation dargestellt sind, was nicht in allen Verbindungen korrekt sein muß. Die zusätzliche Auswirkung dieser Konformationsisomere wird nicht berücksichtigt.

Analog sind auch auf der Ferrocen-Untereinheit fünf solcher Rotationsisomere möglich, hiervon sind, wie auch auf der Cobaltocenium-Seite jeweils zwei synclinale und anticlinale Stellungen Enantiomere.

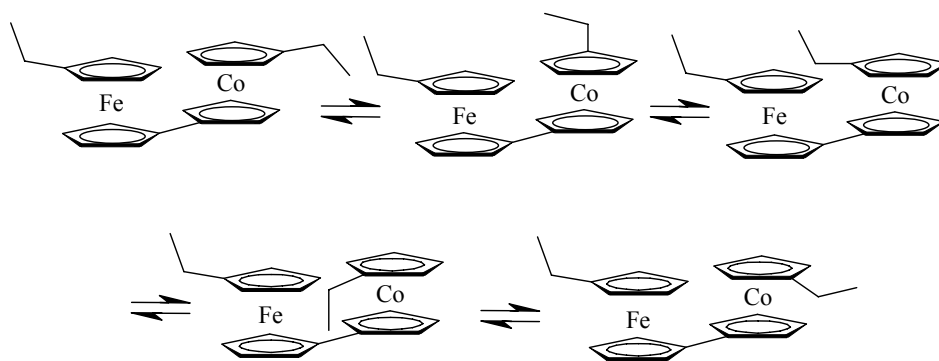


Abbildung 8-7: Mögliche (D_{5h}) Rotationsisomere doppelt-substituierter Metallocen-Verbindungen.

Die Kombination dieser verschiedenen Rotationsisomere auf beiden Untereinheiten kann also zu der Häufung der ^1H -NMR-Signale führen. Temperaturabhängige ^1H -NMR-Messungen konnten jedoch keinen Beweis für diese Vermutung liefern.

9 Pulverdiffraktometrie, Thermoanalyse und Magnetochemie

In Abschnitt 2 wurden die Auswirkungen einer Heterometallsubstitution auf die Mößbauer-Spektren der gemischtvalenten Biferrocenium-Verbindungen durch Mischkristallbildung mit analogen Ferrocenyl-Cobaltocenium-Verbindungen untersucht. Um sicherzustellen, daß hierbei tatsächlich Mischkristalle hergestellt wurden und die inaktive Spezies in das Gefüge der Biferrocenium-Dimere aufgenommen wurde, ohne daß sich dessen Kristallstruktur ändert, wurden diese Mischungen röntgenographisch untersucht. Ein anderer Aspekt, der bei der Ladungsdelokalisation der Biferrocenium-Verbindungen eine Rolle spielt, ist die Thermochemie, die im Falle des Biferrocenium-Triiodid Hinweise auf eine Phasenumwandlung liefert.

9.1 Dynamische Differenz-Kalorimetrie

Die Messung der Wärmekapazität bei konstantem Druck liefert im Falle des Biferrocenium-Triiodid ein endothermes Ereignis in dem Temperaturbereich, in dem mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie der Beginn der Ladungs-Delokalisation beobachtet wird.⁵⁹ Hier soll nun geklärt werden, inwieweit sich die Mischkristallbildung auf diesen Effekt auswirkt. Abbildung 9-1 zeigt die Ergebnisse der differenzkalorimetrischen Untersuchungen an Biferrocenium-Triiodid sowie einer Mischung aus Biferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 4:1. Während in der Reinverbindung bei 336 K ein schwacher endothermer Peak beobachtet wird, ist dieser in der Mischung nicht zu beobachten. Dies stimmt mit den Mößbauer-spektroskopischen Beobachtungen überein, die für eine solche Mischung in diesem Temperaturbereich keine besondere Temperaturabhängigkeit zeigen.

Pulverdiffraktometrie und Thermoanalyse

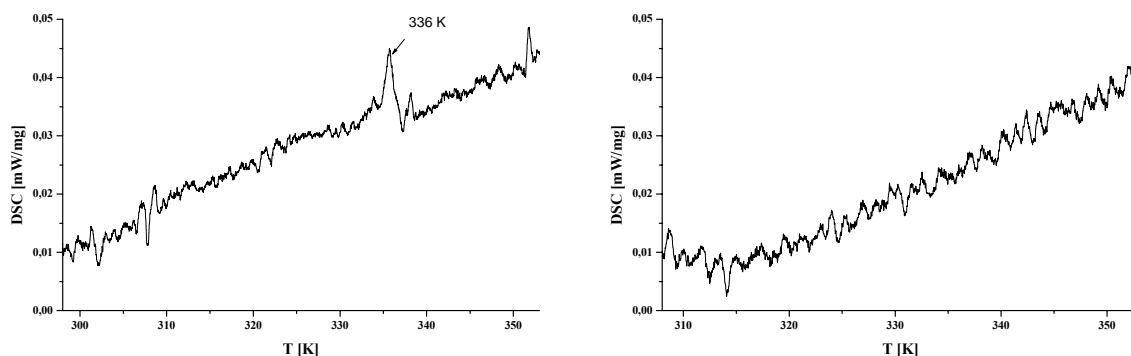


Abbildung 9-1: DSC-Messung von Biferrocenium-Triiodid (links) sowie einer Mischung aus Biferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 4:1.

9.2 Pulverdiffraktometrie

In Abschnitt 9.1 wurden die differenzkalorimetrischen Daten von Biferrocenium-Triiodid untersucht; im Falle der Reinverbindung wird ein endothermes Ereignis in dem Temperaturbereich beobachtet, in dem sich Mößbauer-spektroskopisch ein Sprung in der Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen zeigt. Mittels temperaturabhängiger Pulverdiffraktometrie sollte geklärt werden, inwieweit sich hierbei die Kristallstruktur der Verbindung ändert.

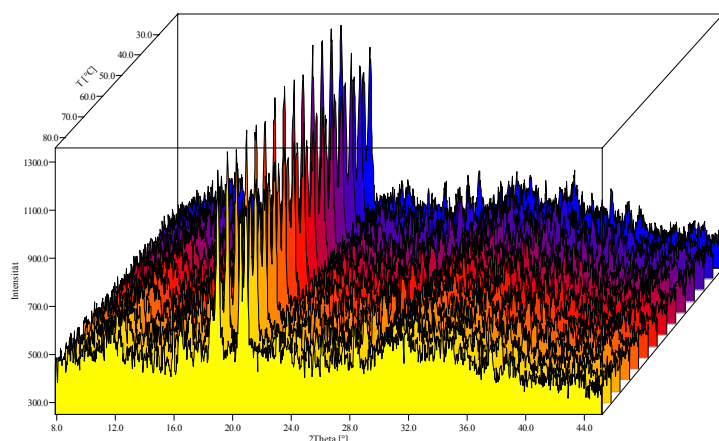


Abbildung 9-2: Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme von Biferrocenium-Triiodid.

Im Temperaturbereich zwischen 330 K und 340 K werden jedoch keinerlei Veränderungen der Pulverdiffraktogramme festgestellt, die Kristallstruktur bleibt also während des Übergangs zum Mößbauer-delokalisierten System erhalten.

Eine weitere Frage, die mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie geklärt werden kann, ist die Auswirkung der gemischten Kristallisation der Fc_2 - und FcCc -Dimere. Die Pulverdiffraktogramme der unsubstituierten Verbindungen erweisen sich hierbei als identisch, was darauf hinweist, daß diese Verbindungen isostrukturell kristallisieren. Eine Mischkristallbildung dieser Verbindungen sollte daher unproblematisch sein.

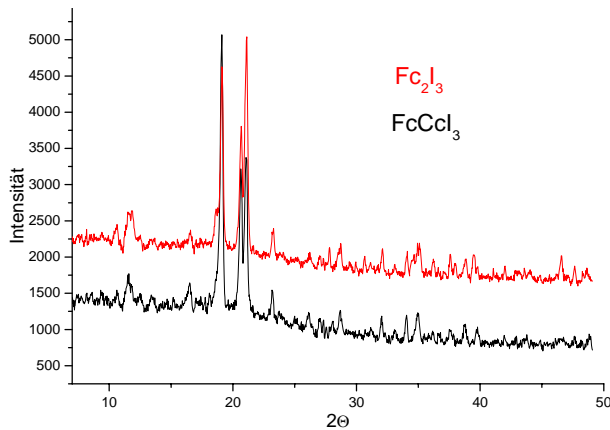


Abbildung 9-3: Pulverdiffraktogramm (PD) von Biferrocenium-Triiodid und Ferrocenylcobaltocenium-Triiodid.

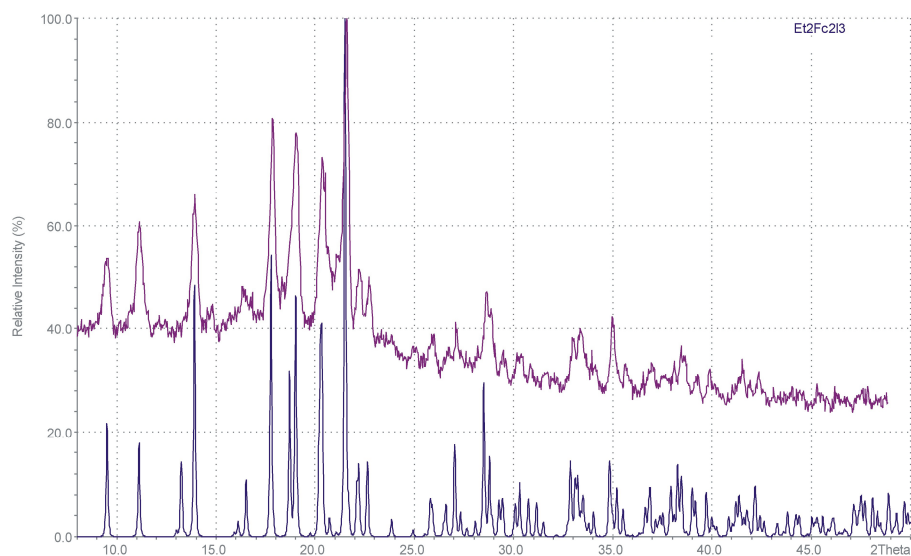


Abbildung 9-4: PD einer Mischung aus 1',1''-Diethylbiferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid (oberer Plot) sowie das aus der Kristallstruktur berechnete theoretische PD von $\text{Et}_2\text{Fc}_2\text{I}_3$.

Leider konnte die dem 1',1''-Diethylbiferrocenium-Triiodid analoge ethyl-substituierte Ferrocenyl-Cobaltocenium-Verbindung nicht kristallin erhalten werden. Für die Heterometallsubstitution wurde daher auch hier das unsubstituierte FcCcI_3 verwendet. Abbildung 9-4 zeigt das Pulverdiffraktogramm einer Mischung aus

1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 4:1 sowie das aus der Kristallstruktur von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid berechnete Pulverdiffraktogramm. Das experimentelle Pulverdiffraktogramm entspricht dem der Reinsubstanz, nur in sehr großen Konzentrationen von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid kann dessen Anwesenheit im Pulverdiffraktogramm nachgewiesen werden. Da die Methode der Pulverdiffraktometrie nicht geeignet ist, kleine kristalline Beimischungen zu identifizieren, verbleibt eine gewisse Unsicherheit bei der Mischkristallbildung.

9.3 Magnetochemie

Das doppelt-verbrückte Dimer BFFeCoPF_6 ist als paramagnetisch mit einem temperaturabhängigen magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 2.37 \text{ BM}$ bei 295 K und 1.03 BM bei 77 K beschrieben.^{38,39} Dieses für ein aus zwei d^6 Closed-Shell zusammengesetztes Dimer erstaunliche Ergebnis sowie die Tatsache, daß kein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von der Substanz erhalten werden konnte, wurden mit einem temperaturabhängigen $\text{Fe(II)-Co(III)} \leftrightarrow \text{Fe(III)-Co(II)}$ -Ladungsausgleich erklärt.³⁸ Abbildung 9-5 zeigt die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität dieser Verbindung, die keine Anzeichen für einen temperaturabhängigen Effekt zeigt. Eine Temperaturabhängigkeit konnte nur am Rohprodukt festgestellt werden. Weiterhin zeigt die Verbindung insbesondere bei längerer Lagerung in Lösung Zerfallsprodukte, die paramagnetisch sind.

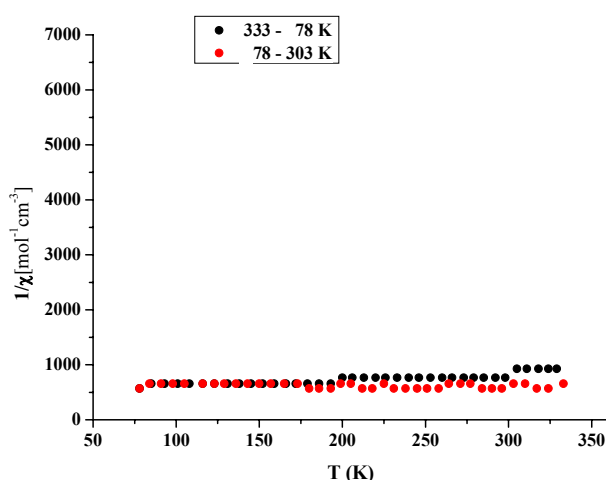


Abbildung 9-5: Magnetische Suszeptibilität von BFFeCoPF_6 nach chromatographischer Reinigung.

10 Experimenteller Teil

10.1 Methoden

10.1.1 Mößbauer-Spektroskopie

Die Mößbauer-Spektren wurden an einem Standard-Transmissions-Aufbau mit horizontaler Messanordnung durchgeführt. Als Antriebseinheit dient das MR260A Drive-System zusammen mit dem MVT1000 Velocity-Transducer der Firma Wissenschaftliche Elektronik GmbH, Starnberg im triangulären Antriebsmodus. Weiterhin wurde eine 25 mCi ^{57}Co -Quelle in Rhodium-Matrix der Firma Cyclotron Co. Ltd. Obrosnik verwendet. Zur Kühlung der Proben diente der Continuous-Flow-Cryostat CF506 mit dem Temperatur-Controller ITC502 von Oxford Instruments; die Probe wird über ein Austauschgas (Helium) im Kryostaten gekühlt. Die Data-Aquisition-Card CMCA-550 der Wissenschaftlichen Elektronik GmbH, Starnberg diente zur Datenerfassung. Die Kalibrierung erfolgte mit den inneren vier Linien des Sextetts von α -Eisen bei Raumtemperatur. Nähere Details zur Apparatur können an anderer Stelle eingesehen werden.¹²⁴ Die Proben wurden in Acrylgefäße eingewogen und luftdicht verschlossen. Die angegebenen Mößbauer-Daten stammen aus Anpassung lorentzförmiger Linien mit dem Programm Environment For Fitting „EFFI“, von Dr. H. Spiering, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, an die Rohdatensätze. Die Angabe chemischer Verschiebungen erfolgt relativ zu α -Eisen bei 300 K. Die statistischen Fehler der einzelnen Werte wurden dem Fit-Programm entnommen.

10.1.2 UV-Vis-Spektroskopie

Die UV-VIS Spektren wurden mit einem Cary 5 UV-VIS-NIR-Spektrometer von Varian, Darmstadt, in einem Meßbereich von 3300 nm bis 200 nm mit einer Auflösung von 0.1 nm aufgenommen, wobei die Substanzen in Kaliumbromid mit 10 t/cm² im Vakuum verpresst wurden.

Weiterhin wurde das UV/Vis Spektralphotometer Specord 100 der Firma Analytik Jena verwendet. Messungen in Lösung erfolgten in einer CaF₂-Zelle oder in Quarzglas-Küvetten Suprasil[®] 300 mit einer Schichtdicke von 1.0 mm.

Experimenteller Teil

10.1.3 DFT-Rechnungen

Die Geometrie-Optimierungen und Frequenzberechnungen wurden mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie mit dem Hybridfunktional B3LYP, d. h. Beckes Drei-Parameter-Hybridfunktional (B3) in Verbindung mit dem Korrelations-Funktional von Lee, Yang und Parr^{125,126,127} oder mit dem BP86-Funktional durchgeführt.^{125,128} Für alle Berechnungen wurde der LANL2DZ-Basissatz verwendet. Dieser enthält Dunning/Huzinga doppel- ζ Basisfunktionen (D95)¹²⁹ für die Metalle der ersten Übergangsreihe und Los Alamos effektive Kernpotenziale plus Double-Zeta-Funktionen für alle anderen Atome.^{130,131} Als Konvergenzkriterium war die relative Änderung in der Dichte-Matrix von weniger als $1 \cdot 10^{-5}$ für Single-Point-Rechnungen und $1 \cdot 10^{-8}$ für Optimierungen. Für alle Rechnungen wurden die in Gaussian98 implementierten Prozeduren verwendet.¹³² Die Darstellung der Molekülstrukturen sowie der Wellenfunktionen erfolgte mit dem Programm Gaussview 2.1.

10.1.4 Kernresonanz-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AC200 mit einer Protonenresonanzfrequenz von 200 MHz in deuteriertem Dichlormethan aufgenommen. Chemische Verschiebungen werden relativ zu TMS als substitutivem Standard angegeben. Weiterhin wurde ein AVANCE 400 Puls Fourier Transform Spektrometer der Firma Bruker bei einer ¹H-Frequenz von 400,13 MHz verwendet.

10.1.5 Elementaranalyse

Die CHN-Analysen wurden mit einem CHNS-O-Elementaranalysator Euro EA 3000 Serie der Firma Euro Vector durchgeführt. Die Verbrennung erfolgt im Sauerstoffstrom in Zinntöpfchen. Die Halogenanalysen wurden mit Hilfe eines Potentiographen E536 der Firma Metrohm, Herisau durchgeführt. Als Meßelektrode wurde ein Silberstab eingesetzt, während als Referenzelektrode eine Quecksilbersulfat-Elektrode verwendet wurde. Titriert wurde mit 0,01 n Silbernitrat-Lösung.

10.1.6 Raman-Spektroskopie

Mit einem NIR-Fourier-Transform-Raman-Spektrometer IFS 66/CS mit Vorsatz FRA 106 der Firma Bruker Rheinstetten wurden FT-Ramanspektren im Messbereich von 20 bis 3300 cm^{-1} bei einer Auflösung von 2 cm^{-1} aufgenommen. Als Lichtquelle diente ein 350 mW-NdYAG-Laser der Firma Adlas (Lübeck) mit einer Anregungswellenlänge von 1064 nm.

10.1.7 Infrarot-Spektroskopie

Die MIR-Spektren wurden an einem druckluftgespülten Genesis Typ I Spektrometer von ATI Mattson, Madison, in einem Meßbereich von 400 cm^{-1} bis 6000 cm^{-1} mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} aufgenommen. Die Substanzen wurden mit Kaliumbromid bei 10t/ cm^2 im Vakuum verpresst.

10.1.8 Pulverdiffraktometrie

Die Pulverdiffraktogramme wurden an einem STOE Stadi-P in Transmission mit einer Wellenlänge von 154.18 pm aufgenommen.

10.1.9 DSC

Die dynamische Differenz-Kalorimetrie erfolgte mit einem DSC 204 der Firma Netzsch im Stickstoffstrom.

10.1.10 Massen-Spektrometrie

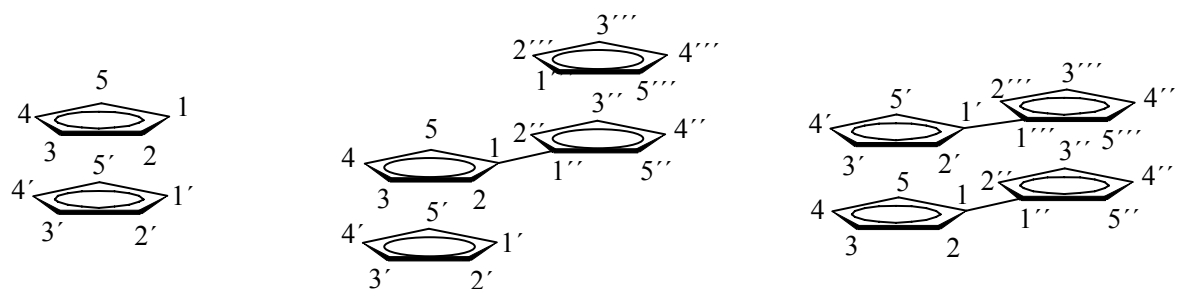
MALDI-TOF-Massenspektren wurden an einem Biflex III Massenspektrometer der Firma Bruker mit 19 kV Beschleunigungsspannung aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte ohne zusätzliche Matrix mit einem Stickstofflaser bei 337 nm.

10.1.11 EDX

Für die semiquantitative Mikroanalyse wurde ein energiedispersives Röntgen-Spektrometer Philips ESEM XL 30 mit EDAX-Detektor verwendet.

10.1.12 Zur Nomenklatur von Metallocen-Verbindungen

Zum besseren Verständnis der Substanzbezeichnungen sowie der angegebenen NMR-Daten sei hier kurz auf die Nomenklatur von ein- und mehrkernigen Metallocen-Verbindungen eingegangen. Die entsprechenden Cyclopentadienyl-Ringe werden systematisch durchnummeriert, wie Schema 10-1 zeigt. Hierbei wird jeder weitere Ring mit einem zusätzlichen ' versehen. Entsprechend gelangt man bei den Bimetallocen-Verbindungen zu Substitutionsmöglichkeiten an den Ringen 1 bis 1''.



Schema 10-1: Zur Nomenklatur von Metallocen-Verbindungen und Angabe der NMR-Daten.

Wenn zwei Metallocen-Verbindungen in den Positionen 1 und 1'' sowie 1'' und 1''' miteinander verknüpft sind, existieren verschiedene in der Literatur verwendete Varianten der Nomenklatur. In dieser Arbeit werden solche doppelt-verbrückten Bimetallocen-Verbindungen als Biferrocenylene bezeichnet. Die Numerierung der Cyclopentadienyl-Ringe erfolgt analog zu den einfach-verbrückten Verbindungen. Weiterhin werden solche doppelt verbrückten Bimetallocen-Verbindungen als Bis(fulvalen)-Dimetallverbindungen bezeichnet. Insbesondere wenn die beiden Metallocen-Einheiten nicht direkt miteinander verknüpft sind, sondern über ein oder mehr weitere Atome, so wird häufig die Metallocenophan-Nomenklatur verwendet. Als letzte Variante sei hier die Bezeichnung als 1,1'-Bimetalloceen erwähnt. Damit wäre das hier untersuchte Biferrocenylene jeweils als Bis(fulvalen)-Dieisen, [0,0]Ferrocenophan oder 1,1'-Biferrocen zu bezeichnen.

10.2 Synthesen

10.2.1 Allgemeine Bemerkungen zu den Synthesen

Für die Umsetzung luft- beziehungsweise feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen wurden Standard-Schlenk-Techniken verwandt. Dabei erfolgte die Synthese unter Argon 4.8 oder Stickstoff 5.0 Schutzgasatmosphäre. Die Gase wurden zur weiteren Trocknung vor der Verwendung noch zusätzlich über *di*-Phosphorpentaoxid geleitet.

Die zur Synthese verwendeten Lösungsmittel (Reinheit p. a.) wurden zuvor wie folgt absolutiert und frisch destilliert:

Diethylether und Tetrahydrofuran wurden über eine Natrium-Kalium-Legierung, *n*-Heptan über Natrium und Dichlormethan über Calciumhydrid destilliert.

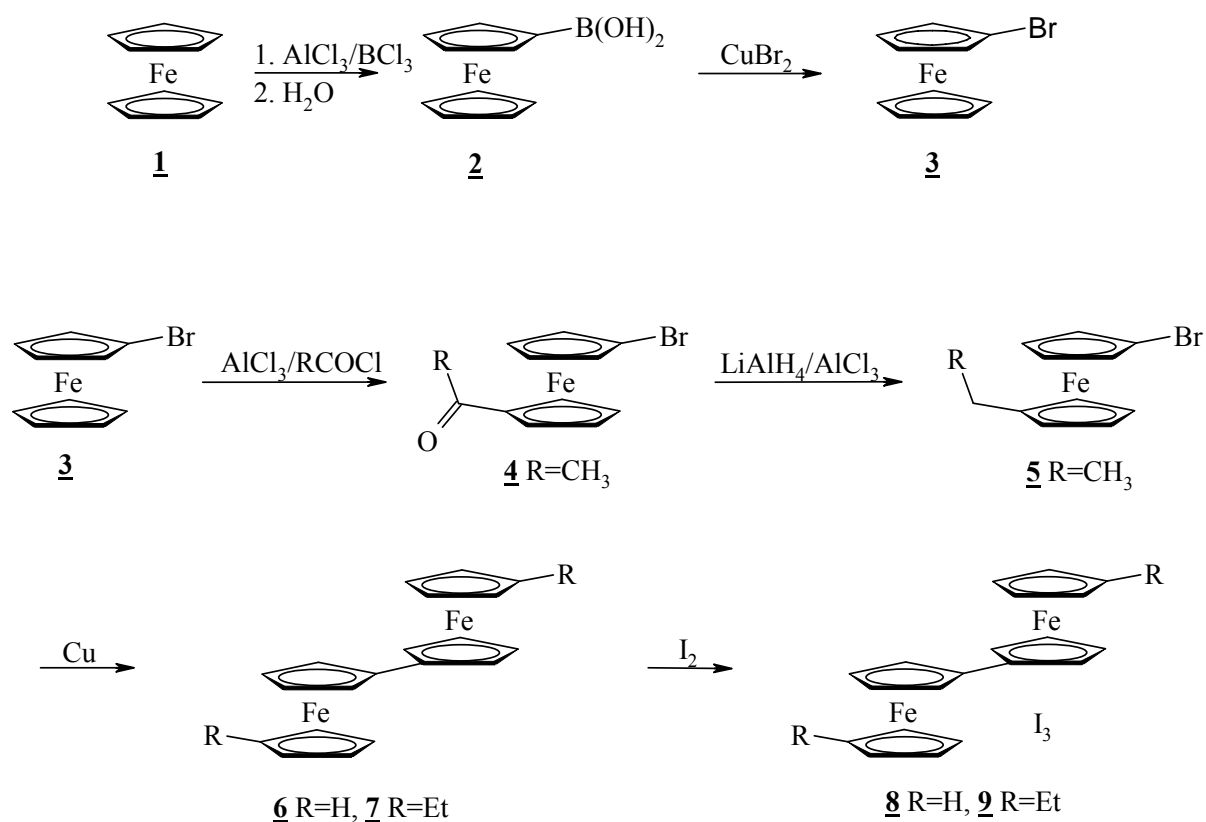
Die zur Chromatographie verwendeten Lösungsmittel (Reinheit „reinst“) wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Für die Dünnschichtchromatographie wurden DC-Fertigfolien POLYGRAM[®] ALOX N/UV₂₅₄ oder DC-Aluminiumfolien Kieselgel 60 F₂₅₄, für die Säulenchromatographie Aluminiumoxid N oder Kieselgel, 0.04-0.0063 mm der Firma Macherey-Nagel verwendet.

Empfindliche Feststoffe wurden unter Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre in Handschuhkästen Labmaster 130 der Firma Braun gehandhabt.

10.3 Darstellung dialkylierter Biferrocen-Verbindungen

Ferrocen ist aufgrund der hohen Elektronendichte an den Cyclopentadienyl-Ringen der elektrophilen Substitution zugänglich. Verglichen mit Benzol reagiert es $3 \cdot 10^6$ mal schneller.¹³³ Diese Eigenschaft erschließt eine Vielzahl möglicher Umsetzungen des Substrats. Unter anderem sind so auch Kopplungen der Metallocen-Einheiten und deren Alkylierung recht leicht zu erhalten und in der Literatur beschrieben. Einen schematischen Überblick zur Synthese dialkylierter Biferrocene zeigt Schema 10-2.



Schema 10-2: Syntheseweg zur Darstellung dialkylierter Biferrocenium-Salze.

Das Ferrocen wird zunächst in einer elektrophilen Substitution mit Bortribromid und Aluminiumtrichlorid als Lewisäure zum Ferrocenboronsäurechlorid umgesetzt, das dann zur Säure hydrolysiert wird. Diese wird in einer wässrigen Lösung mit Kupfer(II)bromid behandelt, wodurch die Säuregruppe durch das Halogen ersetzt wird. Das erhaltene Bromferrocen ist durch Wasserdampfdestillation in eine gekühlte Vorlage überführbar und bildet die Grundlage für weitere Umsetzungen.

Durch die Halogenierung ist der Cyclopentadienylring gegenüber elektrophilen Angriffen deaktiviert. Eine direkte Alkylierung des anderen Ringes ist jedoch nicht möglich, da dieser dadurch reaktiver wird und Mehrfachalkylierungen resultieren. Daher wird der noch unsubstituierte Ring in einer Friedel-Crafts-Reaktion mit Aluminiumtrichlorid und einem Carbonsäurechlorid acyliert. Die Carbonylfunktion wird mit Lithiumaluminiumhydrid und Aluminiumtrichlorid reduziert, was zu der gewünschten Alkylgruppe führt. Das alkylierte Bromferrocen kann dann in einer Ullmann-Kupplung direkt mit aktiviertem Kupfer ohne Zusatz eines Lösungsmittels zum Biferrocen umgesetzt werden. Durch Oxidation mit Iod gelangt man zum gemischtvalenten Biferrocenium-System, wobei das Produkt als Triiodid-Salz ausfällt.

10.3.1 Ferrocenboronsäure (**2**)¹³⁴

Zu 30.7 g (165 mmol) Ferrocen (**1**) und 7.33 g (54.9 mmol) Aluminiumtrichlorid in 200 mL über Natrium destilliertem *n*-Heptan wurden unter Eiskühlung 5 mL (52.3 mmol) Bortribromid in 40 mL *n*-Heptan innerhalb 30 min zugegeben. Der Ansatz wurde anschließend 4 h unter Rückfluß erhitzt.

Unter Eiskühlung wurden 150 mL 10 proz. wäßrige Natronlauge zugegeben und anschließend 3 h gerührt. Nach Zugabe von 100 mL Diethylether wurde die Mischung filtriert, der Filterkuchen verworfen und die wäßrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde zweimal mit je 20 mL 10 proz. wäßriger Natronlauge extrahiert.

Die vereinigten wäßrigen Phasen wurden unter Eiskühlung mit 2N Schwefelsäure neutralisiert. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, das Filtrat mit Diethylether extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Filterkuchen und Extraktionsprodukt wurden über *di*-Phosphoroxoxid getrocknet und lieferten 5.3 g (23.0 mmol; 44 %) eines curryfarbenen Pulvers.

Elementaranalyse: theor.: C: 52.25 %, H: 4.82 %.

exp.: C: 52.68 %, H: 4.84 %.

Experimenteller Teil

10.3.2 Bromferrocen (**3**)¹³⁵

Zu 400 mL einer 87.5 mM, wäßrigen Kupfer(II)bromid-Lösung wurden 2.0 g (8.7 mmol) Ferrocenboronsäure gegeben. Die Lösung wurde erhitzt und das erhaltene Produkt mit dem Wasserdampf überdestilliert. Das Destillat wurde dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die Lösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und 2.11 g (7.96 mmol; 91 %) des Produkts als oranges Öl erhalten. Durch Kühlung konnte dies auch kristallin erhalten werden.

Elementaranalyse: theor.: C: 45.34 %, H: 3.42 %, Br: 30.16 %.

exp.: C: 46.17 %, H: 3.52 %, Br: 29.68 %.

10.3.3 Biferrocen (**6**)¹³⁶

Die Ullmann-Kupplung wurde gemäß den Angaben von Yamakawa *et. al.* durchgeführt. Hierzu wurden 5 g Kupferpulver unter Argon im Ultraschallbad 3 h aktiviert. Unter Inertgas-Atmosphäre wurden hierzu 1.4 g (5.28 mmol) Bromferrocen gegeben und 24 h auf 65 °C erhitzt. Der Rückstand wurde mit Toluol bis zur Farblosigkeit der Extrakte in der Wärme extrahiert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die Substanz über Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester 20:1 chromatographiert. Damit wurden 529 mg (1.43 mmol; 54 %) Biferrocen als oranges Pulver erhalten.

Elementaranalyse: theor.: C: 64.91 %, H: 4.90 %.

exp.: C: 63.49 %, H: 5.14 %.

¹H-NMR: (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.84 (m, J = 0.6 Hz, 8 H, C2-5+C2''-5'', CH), 4.19 (s, 10 H, C2'-5'+C1'''-5''').

10.3.4 Biferrocenium-Triiodid (**8**)

In 30 mL Toluol wurden 200 mg (540 µmol) Biferrocen gelöst und unter Rühren mit 205 mg (810 µmol) Iod in 25 mL Toluol tropfenweise versetzt. Der aufgefallene Feststoff wurde

abfiltriert und lieferte nach Trocknung im Vakuum 321 mg (427 μ mol; 79 %) eines schwarzen Feststoffs.

Elementaranalyse: theor.: C: 32.00 %, H: 2.42 %, I: 50.71 %.

exp.: C: 31.88 %, H: 2.36 %, I: 49.63 %.

10.3.5 1-Acetyl-1'-bromferrocen (**4**)¹³⁷

Zur Darstellung des Acylierungsreagenz nach Perrier wurden zu 5.30 g (39.7 mmol) Aluminiumtrichlorid in 50 mL Dichlormethan bei 0 °C 2.5 mL (35.0 mmol) frisch destilliertes Acetylchlorid gegeben. Der Ansatz wurde 1.5 h bei dieser Temperatur gerührt.

Weiterhin wurden 3.00 g (11.3 mmol) Bromferrocen in 300 mL Dichlormethan gelöst und bei 0 °C innerhalb einer Stunde mit 25 mL des Acylierungsreagenz versetzt. Die jetzt tiefviolette Lösung wurde 1 h weiter bei dieser Temperatur und dann 1 h bei 20 °C gerührt.

Anschließend wurde der Ansatz auf 100 g Eis gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit 100 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung sowie zweimal mit je 25 mL Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das Produkt enthält laut DC kein unverändertes Edukt mehr, jedoch ein weiteres, zweifach substituiertes Produkt. Das Rohprodukt wurde daher säulenchromatographisch über saurem Aluminiumoxid mit Toluol als Laufmittel getrennt. Es wurden 2.55 g (8.30 mmol; 73 %) rötlich-braunes Produkt erhalten.

Elementaranalyse: theor.: C: 46.95 %, H: 3.61 %.

exp.: C: 47.25 %, H: 3.56 %

¹H-NMR: (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.38 (s, 3 H, COCH₃), 4.17 (dd, J = 2 Hz, 2 H, C2'+5', CH), 4.44 (dd, J = 2 Hz, 2 H, C3'+4', CH), 4.54 (dd, J = 2 Hz, 2 H, C2+5, CH), 4.77 (dd, J = 2 Hz, 2 H, C3+4, CH).

Experimenteller Teil

10.3.6 1-Brom-1'-ethylferrocen (**5**)²⁷

Es wurden 2.54 g (66.9 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 70 mL Diethylether vorgelegt. Unter Eiskühlung wurden innerhalb 30 min 3.23 g (10.5 mmol) 1-Acetyl-1'-bromferrocen, gelöst in 30 mL Diethylether zugetropft. Das Eisbad wurde nach 10 min entfernt und der Ansatz dann weitere 60 min bei 20 °C gerührt.

Zu der jetzt grünen Lösung wurden unter Eiskühlung portionsweise 3.33 g (25.0 mmol) Aluminiumtrichlorid gegeben und der Ansatz 30 min mit Eisbad und weitere 60 min bei 20 °C gerührt.

Nach Zugabe von 40 mL Wasser wurde die organische Phase abgetrennt und die wäßrige dreimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 10 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung, dann mit 10 mL Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Produkt ist DC rein.

Es wurden 2.86 g (9.76 mmol; 93 %) 1-Brom-1'-ethylferrocen erhalten.

Elementaranalyse: theor.: C: 49.02 %, H: 4.80 %.

exp.: C: 49.23 %, H: 5.03 %.

¹H-NMR: (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.17 (t, J = 7.5 Hz, 3 H, CH₃), 2.37 (q, J = 7.5 Hz, 2 H, CH₂), 4.07 (dd, J = 1.9 Hz, 2 H, C2'+5', CH), 4.10 (dd, J = 1.9 Hz, 2 H, C3'+4', CH), 4.11 (dd, J = 1.9 Hz, 2 H, C3+4, CH), 4.32 (dd, J = 1.9 Hz, 2 H, C2+5, CH).

10.3.7 1',1''-Diethylbiferrocen (**7**)

Die Darstellungsweise entspricht der des Biferrocens.¹³⁶ Hierzu wurden 5 g Kupferpulver unter Argon im Ultraschallbad 3 h aktiviert. Dazu wurden 1.20 g (4.21 mmol) 1-Brom-1'-ethylferrocen in 10 mL Diethylether gegeben. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und die Apparatur mit Argon gespült. Dann wurde der Ansatz für 24 h auf 130 °C gehalten. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung mit Dichlormethan bis zur Farblosigkeit des Extrakts gewaschen. Die erhaltene Lösung wurde mit 20 mL Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt chromatographisch über saurem Aluminiumoxid mit Cyclohexan als Laufmittel gereinigt.

Es wurden 420 mg (986 μmol ; 46 %) rötlich-braunes 1',1'''-Diethylbiferrocen erhalten. Außerdem wurden 831 mg (2.83 mmol) unverändertes 1-Brom-1'-ethylferrocen zurückgewonnen.

Elementaranalyse: theor.: C: 67.64 %, H: 6.15 %.

exp.: C: 67.53 %, H: 6.22 %.

$^1\text{H-NMR}$: (200 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.04 (t, J = 7.5 Hz, 6 H, CH_3), 2.15 (q, J = 7.5 Hz, 4 H, CH_2), 3.84 (m, J = 0.6 Hz, 8 H, C2-C5+C2''-C5'', CH), 4.13 (dd, J = 1.8 Hz, 4 H, C2+5+2''+5'', CH), 4.28 (dd, J = 1.8 Hz, 4 H, C3+4+3''+4'', CH).

10.3.8 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid (**9**)²¹

Zu 233 mg (547 μmol) 1',1'''-Diethylbiferrocen in 20 mL Toluol wurden unter Rühren tropfenweise 210 mg (827 μmol) Iod, gelöst in 30 mL Toluol, gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde der Ansatz noch weitere 2 h bei 20 °C gerührt, ausgefallener Feststoff abfiltriert, mit Toluol und anschließend mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 351 mg (435 μmol ; 83 %) 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid als schwarzer Feststoff erhalten. In Lösung ist die Substanz grün (Dichlormethan) oder rot-braun (Acetonitril).

Elementaranalyse: theor.: C: 35.73 %, H: 3.25 %.

exp.: C: 33.58 %, H: 3.34 %.

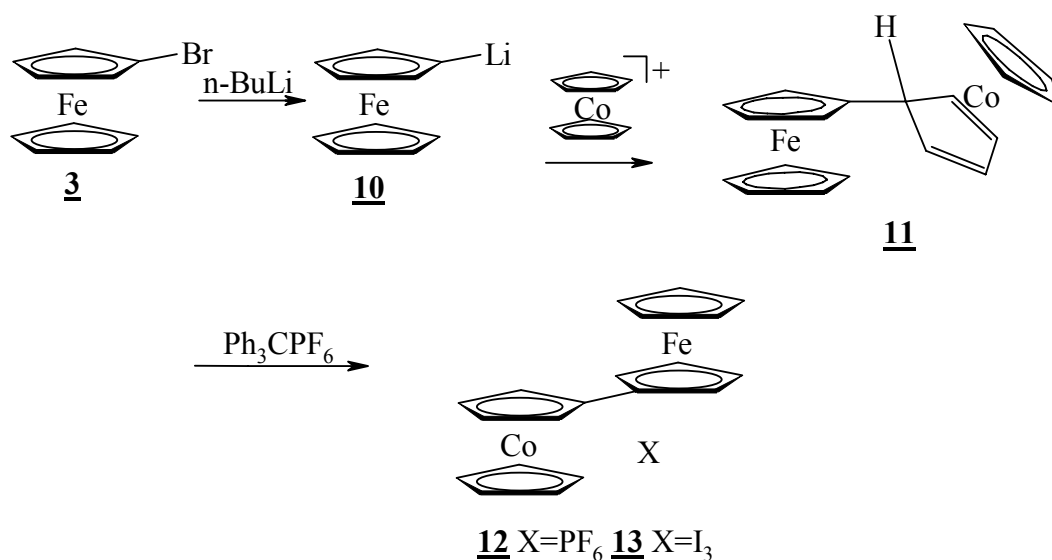
10.4 Darstellung substituierter Ferrocenyl-Cobaltocenium-Salze

10.4.1 Darstellung über nucleophile Addition und Eliminierung am Cobaltocenium-Kation

Cobaltocenium-Salze zeigen unter den üblichen Reaktionsbedingungen entgegen dem isoelektronischen Ferrocen keine aromatischen Substitutionsreaktionen mit elektrophilen Reagenzien am C_5H_5 -Ring.¹³⁸

Experimenteller Teil

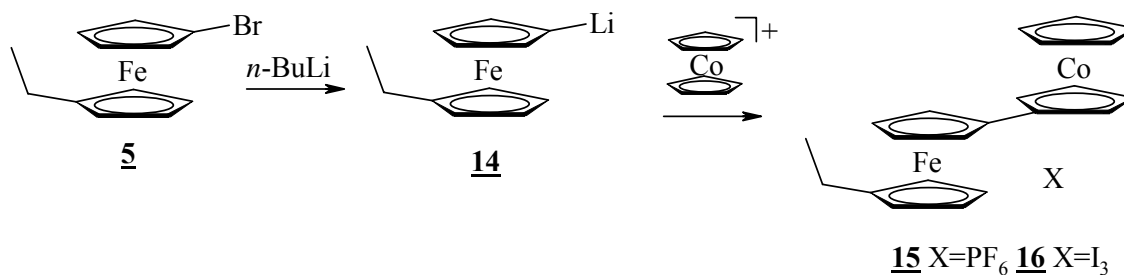
Wohl aber gelingt eine nucleophile Addition mit Lithium-Organyle¹³⁹ zu Verbindungen der Form $C_5H_5CoC_5H_5R$. Hieraus lassen sich mit Hydrid-Akzeptoren substituierte Cobaltocenium-Salze erhalten.¹⁴⁰ Somit läßt sich eine Kopplung mit anderen Metallocenen wie Ferrocen erreichen. In Schema 10-3 ist die Synthese zum unsubstituierten gemischten Eisen-Kobalt-Bimetalloccen als heterometallisches Analogon zum Biferrocen gezeigt.



Schema 10-3: Synthese eines gemischten Eisen-Cobalt-Bimetalloccens.

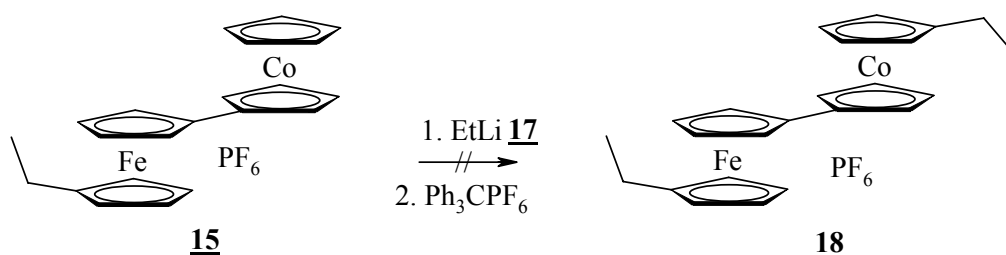
Die Synthese startet ebenfalls mit dem Bromferrocen, das mit einer äquimolaren Menge *n*-Butyllithium zum Lithioferrocen umgesetzt wird, welches das Cobaltocenium-Salz nucleophil angreift. Mit einem Hydridakzeptor wie Triphenylcarbonium-Hexafluorophosphat erhält man dann aus dem $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-exo-5-ferrocenyl-1,3-cyclopentadien})\text{cobalt}$ das Ferrocenyl-Cobaltocenium-Ion als Hexafluorophosphat.

Leider gelingt jedoch die Substitution der Untereinheiten nicht so glatt wie das bei dem Biferrocen-System der Fall ist. Insbesondere ist die angestrebte symmetrische Alkylierung der beiden Metallocen-Einheiten die Herausforderung. Der Ablauf der unternommenen Schritte ist im Folgenden dargestellt. Zur Substitution der Ferrocen-Einheit dieses Systems besteht die Möglichkeit, anstelle des Bromferrocen bereits alkyliertes Bromferrocen zu verwenden:



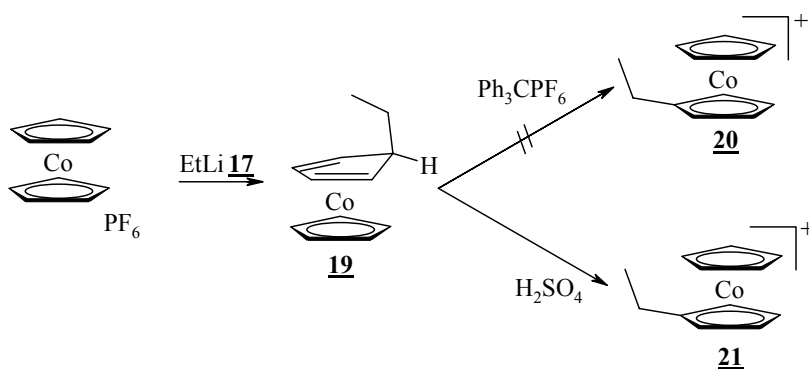
Schema 10-4: Substitution der Ferrocen-Einheit durch Verwendung eines alkylierten Ferrocens.

Um zum symmetrisch-substituierten Produkt zu gelangen, wurde zunächst versucht, dieses Produkt mit Ethyllithium einer nucleophilen Addition und dann einer Hydridabstraktion, nach der für das Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat beschriebenen Weise zu unterziehen, wie in Schema 10-5 gezeigt ist. Das gewünschte Produkt konnte so jedoch nicht erhalten werden.



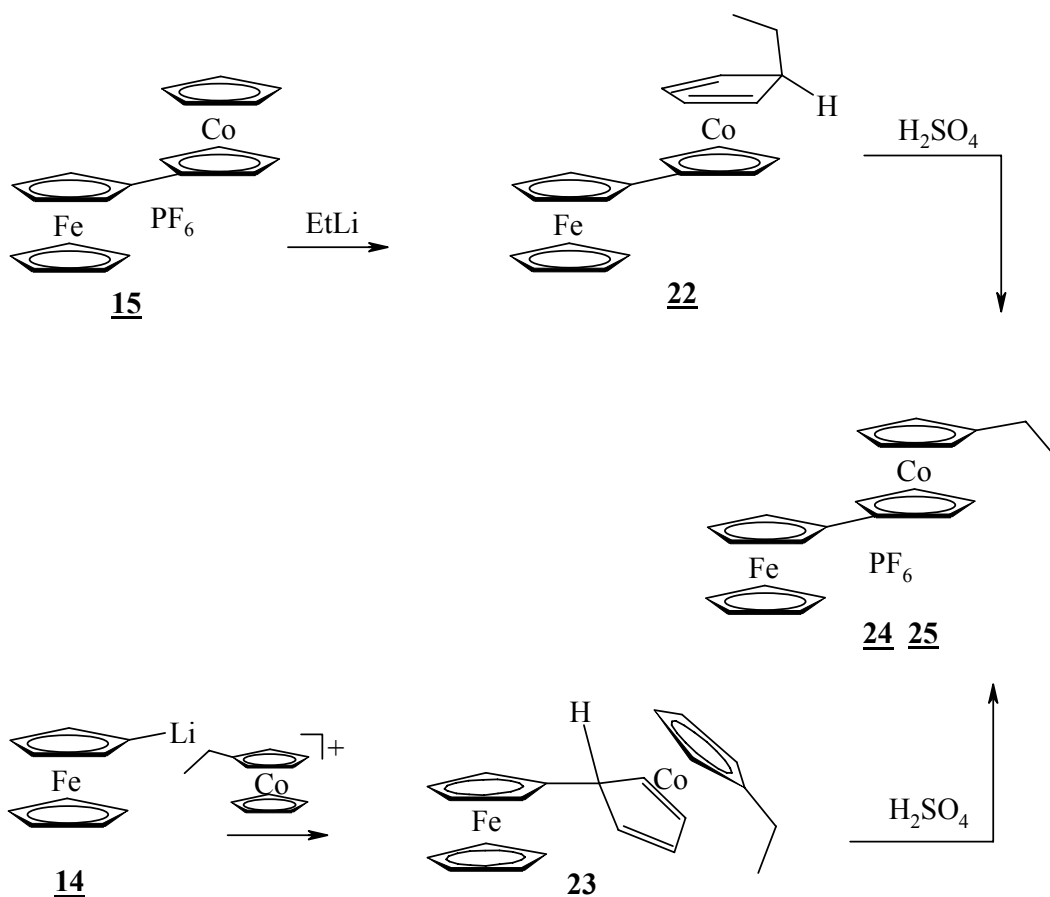
Schema 10-5: Versuch der Substitution der Cobaltocenium-Einheit.

Auch Ethylcobaltocenium-Hexafluorophosphat konnte auf diese Weise nicht erhalten werden, welches jedoch in einer Reaktion mit Schwefelsäure in Tetrahydrofuran zugänglich war. Daher ergaben sich zwei Möglichkeiten, die zum dialkylierten Ferrocenyl-Cobaltocenium-Salz führen könnten:



Schema 10-6: Darstellung substituierter Cobaltocenium-Salze.

Experimenteller Teil



Schema 10-7: Darstellung der möglichen Reaktionswege zur Substitution der Cobaltocen-Einheit.

Da auch auf keinem der in Schema 10-7 beschriebenen Synthesewege das gewünschte zweifach substituierte Produkt erhalten werden konnte, wurde zur Substitution auch die Möglichkeit der Ankopplung substituierter Cyclopentadienyl-Derivate an das Zentralatom in die Untersuchungen mit einbezogen. Dies wird in 10.4.2 weiter erläutert.

10.4.1.1 Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat (**12**)¹¹⁹

Zur Darstellung des Mono-Lithioferrocen (**10**)¹⁴¹ wurden 794 mg (3.02 mmol) Bromferrocen in 90 mL Diethylether unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und mit einem Ethanol/Trockeneisbad heruntergekühlt. Dazu wurden tropfenweise 1.95 mL (3.06 mmol) einer 1.6 molaren *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan gegeben und der Ansatz 3 h unter Kühlung gerührt, wobei sich dieser leicht verdunkelte.

In einem weiteren Kolben wurden 734 mg (2.19 mmol) Cobaltocenium-Hexafluorophosphat in 300 mL Tetrahydrofuran suspendiert. Dieser Kolben wurde über ein gewinkeltes Glasrohr mit dem anderen verbunden und ebenfalls mit einem Ethanol/Trockeneisbad gekühlt. Die beiden Mischungen wurden in einem Guß vereinigt, zum Lichtschutz mit Aluminiumfolie abgedeckt und über Nacht weiter gerührt, wobei das Reaktionsgemisch langsam mit dem Kältebad auf 20 °C erwärmte.

Die nun rote Lösung wurde bei 20 °C im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der rotbraune Rückstand in 120 mL Dichlormethan aufgenommen. Hierzu wurden 1.03 g (2.66 mmol) Triphenylcarbonium-Hexafluorophosphat, gelöst in 30 mL Dichlormethan bei 20 °C innerhalb 10 min gegeben, wobei sich die Lösung schon ab den ersten Tropfen dunkel verfärbte. Nach beendeter Zugabe wurde eine dunkle, grünlich-blaue Lösung erhalten. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum bei 20 °C abgezogen und ein violetter Feststoff erhalten. Dieser wurde mit 20 mL Portionen Diethylether bis zur Farblosigkeit des Extrakts gewaschen und dann in 60 mL Dichlormethan aufgenommen.

Die erhaltene Lösung wurde zweimal mit je 10 mL eisgekühltem Wasser gewaschen und im Anschluß über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand aus Dichlormethan/Diethylether umkristallisiert.

Es wurden 1.018 g (1.96 mmol; 89 %) einer in Aufsicht schwarzen, in Lösung jedoch tief violetten Substanz erhalten.

Elementaranalyse: theor.: C: 46.36 %, H: 3.50 %.

exp.: C: 46.54 %, H: 3.62 %.

¹H-NMR: (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 5.09 (s, 5 H, C1'''-5''', CH), 4.59 (dd, J = 1.5 Hz, 2 H, C2''+5'', CH), 4.67 (dd, J = 1.5 Hz, 2 H, C3''+4'', CH), 5.39 (s, 5 H, C1'-5', CH), 5.70 (dd, J = 1.5 Hz, 2 H, C2+5, CH), 5.80 (dd, J = 1.5 Hz, 2 H, C3+4, CH).

10.4.1.2 Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid (**13**)

Um das Ferrocenyl-Cobaltocenium-Ion als Triiodid-Salz zu erhalten, wurden 250 mg (483 µmol) Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat in 80 mL Methanol

Experimenteller Teil

gelöst und mit 500 mg (802 μmol) Tetrabutylammonium-Triiodid, gelöst in 40 mL Methanol, versetzt. Der bei 6 °C ausgefallene Rückstand wurde abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Elementaranalyse: theor.: C: 31.86 %, H: 2.41 %, I: 50.50 %.

exp.: C: 32.18 %, H: 2.35 %, I: 50.88 %.

$^1\text{H-NMR}$: (200 MHz, CD_2Cl_2): δ = 5.09 (s, 5 H, $\text{C}1''''\text{-}5''''$, CH), 4.59 (dd, J = 1.5 Hz, 2 H, $\text{C}2''+5''$, CH), 4.67 (dd, J = 1.5 Hz, 2 H, $\text{C}3''+4''$, CH), 5.39 (s, 5 H, $\text{C}1'\text{-}5'$, CH), 5.70 (dd, J = 1.5 Hz, 2 H, $\text{C}2+5$, CH), 5.80 (dd, J = 1.5 Hz, 2 H, $\text{C}3+4$, CH).

10.4.1.3 1-(1''''-Ethyl)ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat (**15**)

Die Darstellungsweise entspricht der zuvor beschriebenen des Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphats unter Verwendung von 1-Brom-1'-Ethylferrocen.

Zu 442 mg (2.03 mmol) 1-Brom-1'-Ethylferrocen in 80 mL Diethylether wurden bei -70 °C 1.3 mL (2.07 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan getropft und der Ansatz 2.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Mischung wurde zu einer ebenfalls auf -70 °C gekühlten Suspension von 602 mg (1.80 mmol) Cobaltocenium-Hexafluorophosphat in 220 mL Tetrahydrofuran gegeben, lichtgeschützt abgedeckt und über Nacht, unter langsamer Erwärmung auf 20 °C, gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in 30 mL Dichlormethan aufgenommen.

Zu der rotbraunen Lösung wurden bei 20 °C 698 mg (1.80 mmol) Triphenylcarbonium-Hexafluorophosphat in 30 mL Dichlormethan gegeben, 30 min gerührt und im Anschluß das Lösungsmittel i. Vak entfernt. Der Rückstand wurde mit Diethylether, anschließend mit Wasser und wieder mit Diethylether gewaschen. Das Produkt konnte nicht kristallin erhalten werden und wurde daher über neutralem Aluminiumoxid mit Acetonitril als Laufmittel gereinigt.

Es wurden 566 mg einer zähen, violetten, in Lösung blauen (CH_2Cl_2) oder violetten (THF) Substanz erhalten. Das zunächst noch verunreinigte Produkt (wahrscheinlich *n*-Butylcobaltocenium-Hexafluorophosphat) ließ sich auch durch die übliche

Chromatographie nicht zufriedenstellend reinigen, konnte aber als Triiodid-Salz (**16**) ¹H-NMR-rein erhalten werden. Die NMR-Daten beziehen sich auf das Triiodid-Salz.

Elementaranalyse: theor.: C: 48.38 %, H: 4.06 % (**15**).

exp.: C: 47.81 %, H: 4.63 % (**15**).

theor.: C: 33.79 %, H: 2.84 %, I: 48.69 % (**16**).

exp.: C: 33.61 %, H: 2.97 %, I: 49,11 % (**16**).

¹H-NMR: (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.08 (t, J = 7.5 Hz, 3 H, CH₃), 2.14 (q, J = 7.5 Hz, 2 H, CH₂), 4.04 (dd, J = 1.8 Hz, 2 H, C2''' + 5''', CH), 4.07 (dd, J = 1.8 Hz 2 H, C2''' + 4''', CH), 4.63 (dd, J = 1.8 Hz, 2 H, C3' + 4', CH), 4.69 (dd, J = 1.8 Hz, 2 H, C2' + 5', CH), 5.49 (dd, J = 1.8 Hz, 2 H, C1' - 5', CH), 5.80 (dd, J = 1.8 Hz, 2 H, C2 + 5, CH), 5.88 (dd, J = 1.8 Hz, 2 H, C3 + 4, CH).

10.4.1.4 Ethyllithium (**17**)³⁹

Unter Inertgasatmosphäre wurden zu 0.3 mL (3.65 mmol) Ethyliodid in 30 mL Diethylether unter Kühlung mit Ethanol/Trockeneis tropfenweise 5 mL (7.50 mmol) einer 1.5 molaren *t*-Butyllithium Lösung in Hexan gegeben. Der Ansatz wurde 45 min mit dem Kältebad und anschließend bis zur Erwärmung auf 20 °C gerührt. Die Lösung wurde unmittelbar ohne weitere Reinigung oder Gehaltsbestimmung in den weiteren Synthesen eingesetzt.

10.4.1.5 1-(1'''-Ethylferrocenyl)1'-ethylcobaltocenium-Hexafluorophosphat (**18**)

Zu einer Suspension von 53 mg (97.1 μmol) 1-(1'''-Ethyl)ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat in 60 mL Diethylether und 20 mL Tetrahydrofuran wurde unter Inertgasatmosphäre bei -70 °C 1 mL (100.0 μmol) einer etwa 10⁻⁴ molaren Ethyllithium-Lösung in Diethylether gegeben. Der Ansatz wurde 2 h im Kältebad und anschließend über Nacht bei 20 °C gerührt.

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in 20 mL Dichlormethan aufgenommen und bei 20 °C mit einer Lösung aus 38 mg (98.0 μmol) Triphenylcarbonium-Hexafluorophosphat in 10 mL Dichlormethan versetzt und anschließend

Experimenteller Teil

30 min gerührt. Nach dem Aufarbeiten in der üblichen Weise (waschen mit Diethylether, Wasser, Diethylether) zeigte ein $^1\text{H-NMR}$, daß keine Umsetzung zum gewünschten Produkt stattfand.

10.4.1.6 $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-exo-5-ethyl-1,3-cyclopentadien})\text{cobalt (19)}$ ⁴¹

Eine mit Ethanol/Trockeneis gekühlte Suspension von 480 mg (1.43 mmol) Cobaltocenium-Hexafluorophosphat in 70 mL Diethylether wurde unter Inertgasschutz mit 1.43 mmol Ethyllithium in Diethylether versetzt. Nach 10 min Rühren unter Kühlung verfärbte sich der Ansatz rot. Dieser wurde dann noch weitere 60 min im Kältebad und weiter bis zur Erwärmung auf 20 °C gerührt, wobei sich die Farbe intensivierte.

Bei dem Versuch, das Produkt destillativ zu reinigen, konnte dies leider nicht isoliert werden. Daher wurde ein weiterer Versuch mit einer veränderten Aufarbeitung⁴² unternommen:

Das Gemisch wurde unter Eiskühlung tropfenweise mit 10 mL Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak wurde ein rötlich-braunes Öl erhalten, das ohne weitere Reinigung für die nächste Umsetzung eingesetzt wurde.

10.4.1.7 Ethylcobaltocenium-Hexafluorophosphat (20, 21)

Hier wurde zunächst ein Versuch unternommen, das gewünschte Produkt nach einer von El Murr³⁷ (für R = Methyl und Phenyl substituierte Substrate des $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-exo-5-R-1,3-cyclopentadien})\text{cobalt}$) beschriebenen Variante zu erhalten.

Hierzu wurden 215 mg (853 μmol) $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-exo-5-ethyl-1,3-cyclopentadien})\text{cobalt}$ in 40 mL Dichlormethan gelöst und unter Eiskühlung mit 330 mg (853 μmol) Triphenylcarbonium-Hexafluorophosphat, gelöst in 15 mL Dichlormethan, versetzt. Die Lösung verfärbt sich spontan von rot nach braun. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Diethylether, dann mit Wasser und wieder mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der erhaltene Rückstand ließ sich nicht mehr lösen, wurde daher verworfen und das Produkt schließlich wie folgt erhalten⁴³:

Zu 0.2 mL Schwefelsäure (96 %) in 20 mL Tetrahydrofuran wurden tropfenweise unter Eiskühlung 148 mg (597 μmol) (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -exo-5-ethyl-1,3-cyclopentadien)cobalt), gelöst in 2 mL Tetrahydrofuran, gegeben. Der zunächst beobachtete Farbumschlag von rot nach gelb blieb gegen Ende der Zugabe aus, daher wurden bis zum vollständigen Farbumschlag noch einige Tropfen Schwefelsäure zugegeben. Zu der Mischung wurden 10 mL eisgekühltes Wasser gegeben und diese dann i. Vak auf ca. 10 mL eingengt. Unter Eiskühlung wurde das Produkt durch Zugabe einer gesättigten Ammonium-Hexafluorophosphat Lösung ausgefällt, abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen und im Vakuum getrocknet, wodurch 46 mg (127 μmol ; 21 %) eines gelben Pulvers erhalten wurden.

Elementaranalyse: theor.: C: 39.80 %, H: 3.90 %.

exp.: C: 40.2 %, H: 3.8 %.

$^1\text{H-NMR}$: (200 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.26 (t, J = 7.5 Hz, 3H, CH_3), 2.50 (q, J = 7.5 Hz, 2 H, CH_2), 5.59 (dd, J = 1.8 Hz, 2 H, C2+5, CH), 5.61 (dd, J = 1.8 Hz, 2 H, C3+4, CH), 5.63 (s, 5 H, C1'-5', CH).

10.4.1.8 1-Ferrocenyl-1'''-ethylcobaltocenium-Hexafluorophosphat (24, 25)

Die Darstellungsmethode entspricht wiederum der des Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat, mit dem Unterschied, daß in diesem Falle Ethylcobaltocenium-Hexafluorophosphat als Substrat verwendet wurde. Hiervon wurden 50 mg (138 μmol) in 60 mL Tetrahydrofuran gelöst und mit 155 μmol des in der üblichen Weise dargestellten Mono-Lithioferrocen in 20 mL Diethylether bei -70°C versetzt. Nach Erwärmen auf 20°C mit dem Kältebad wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, und der Rückstand in 20 mL Dichlormethan aufgenommen. Zu der Lösung wurden 53 mg (138 μmol) Triphenylcarbonium-Hexafluorophosphat in 10 mL Dichlormethan gegeben und 1 h gerührt. Der vom Lösungsmittel befreite Rückstand wurde zweimal mit je 10 mL Diethylether gewaschen, in 50 mL Dichlormethan aufgenommen, mit 5 mL Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 8 mg eines dunklen Feststoffs erhalten.

Experimenteller Teil

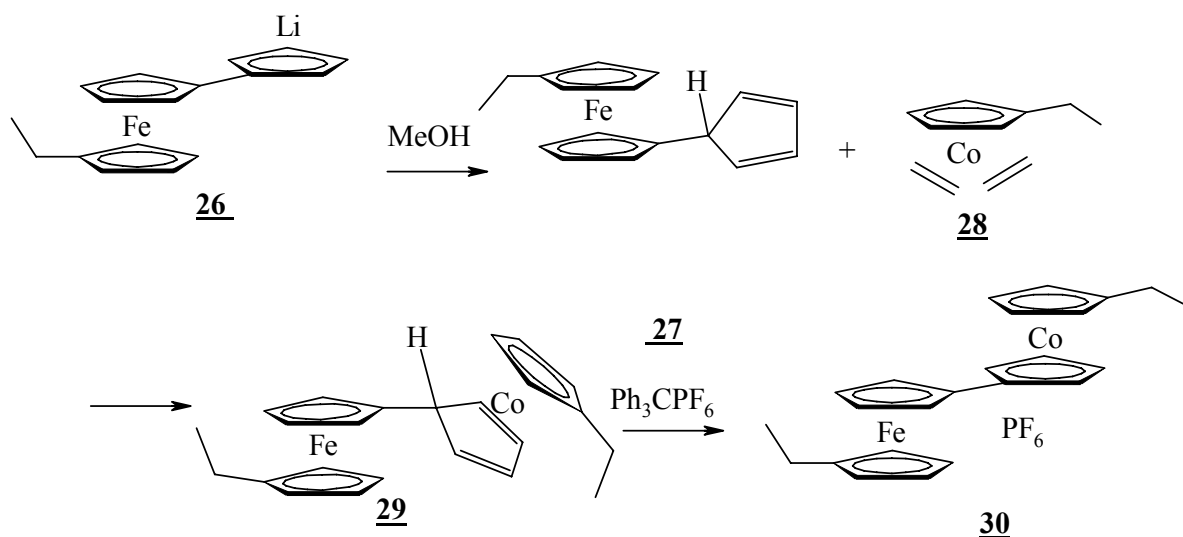
Das Protonenresonanz-Spektrum des Rohprodukts zeigt Signale, die dem Produkt zuzuordnen sind, daneben jedoch auch einige, die wahrscheinlich einer Substitution am Fulvalenid zuzuschreiben sind. Leider konnte das Produkt bei dem Versuch, es chromatographisch über Kieselgel mit Acetonitril als Laufmittel zu reinigen nicht wieder von dem Kieselgel gelöst werden, da dieses in Gegenwart des Kieselgels unter Lichteinwirkung zersetzt wird.

10.4.2 Darstellung über Halbsandwich-Verbindungen

Eine weitere Möglichkeit substituierte Metallocen-Verbindungen darzustellen ist, bereits substituierte Cyclopentadienid-Liganden in der Synthese des Metallocens zu verwenden. Hierbei werden gleiche oder unterschiedliche Halbsandwich-Verbindungen an ein bereits in einem Halbsandwich enthaltenes oder zusätzlich eingeführtes Zentralatom gebunden. Beispiele hierzu sind in der Literatur beschrieben und dienen hier als Vorlage.

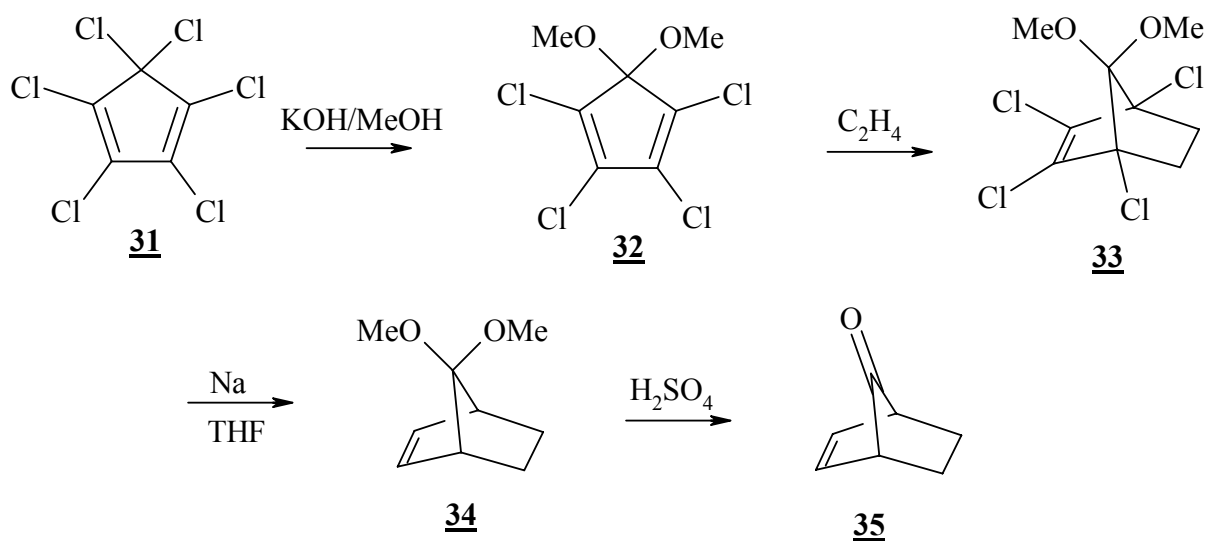
Ebenfalls bekannt ist die Möglichkeit, die labilen Ethylen-Liganden von Bis-Olefin-Komplexen gegen andere Alkene oder auch Diene auszutauschen.¹⁴² Bei Verwendung von Ferrocen-substituierten Cyclopentadienen als Substrat sollte man also nach Austausch der zwei Ethen-Liganden durch das Cyclopentadien zu den bekannten η^5 - η^4 -Cyclopentadien-Co(I)-Verbindungen kommen, die sich mittels Hydridabstraktion zum Cobaltocenium-Kation umsetzen lassen, wie in Schema 10-8 gezeigt.

Das Ferrocen-substituierte Cyclopentadien soll hierbei in-situ aus einem ebenfalls Ferrocen substituierten Lithiocyclopentadienid durch Hydrolyse erhalten werden, eine Isolierung dieser Spezies ist leider nicht möglich, da es bei der Aufarbeitung zur Diels-Alder-Polymerisation neigt. Diese Klasse von Verbindungen ist über die Verwendung von Norbornenon als elektrophilem Cyclopentadien-Synthone erhältlich.



Schema 10-8: Substitution der Cobaltocenium-Seite unter Verwendung des η^5 -Ethylcyclopentadienyl-bis-(ethylen)cobalt.

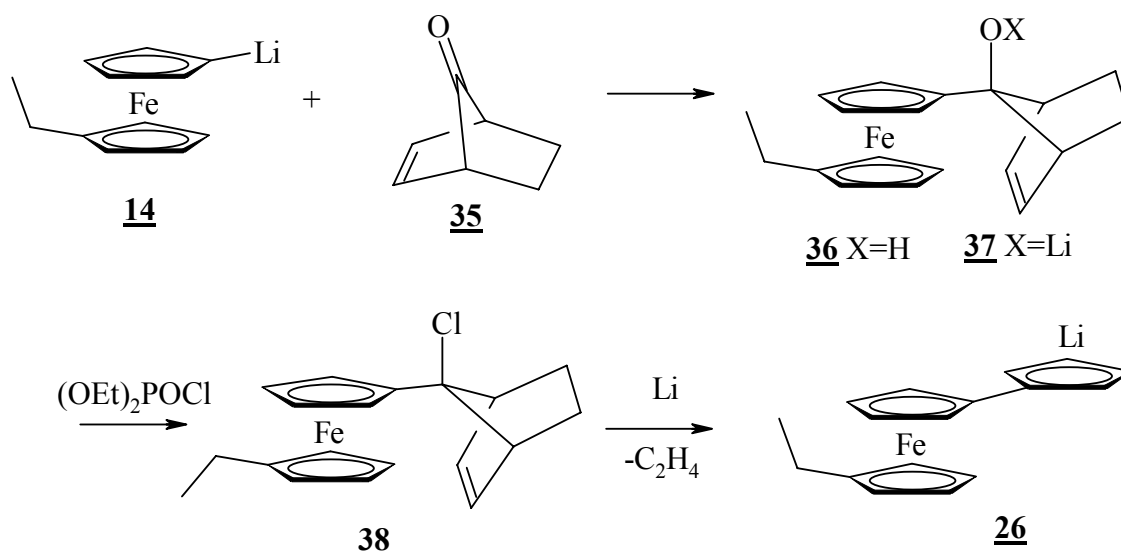
Zur Synthese des Norbornenons¹⁴³ wird zunächst Hexachlorocyclopentadien als Ausgangsprodukt nach Einführung zweier Methoxy-Gruppen über eine Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf mit gasförmigem Ethylen zum geschützten und noch halogenierten Norbornen umgesetzt. Hieraus kann dann nach Dehalogenierung und freisetzen der Carbonylfunktion Norbornenon erhalten werden wie in Schema 10-9 gezeigt ist.



Schema 10-9: Synthese von Norbornenon.

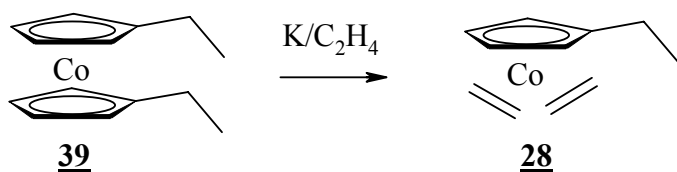
Experimenteller Teil

Mittels lithierter Ferrocen-Verbindungen kann nun eine C-C-Verknüpfung erreicht werden.¹⁴⁴ Das erhaltene Lithioalkoholat wird mit einem milden Halogenierungsmittel umgesetzt und das erhaltene Produkt mit metallischem Lithium umgesetzt. Unter Dehalogenierung und anschließender spontaner Retro-Diels-Alder Reaktion erhält man das gewünschte Ferrocen-substituierte Lithiocyclopentadienid.



Schema 10-10: Synthese von 1'-Ethyl-ferrocenyl-lithiocyclopentadienid.

Das (η^5 -Ethylcyclopentadienyl)-bis-(ethylen)cobalt kann aus Diethylcobaltocen durch Umsetzung und Reduktion mit Kalium in Gegenwart von Ethylen erhalten werden.¹⁴²

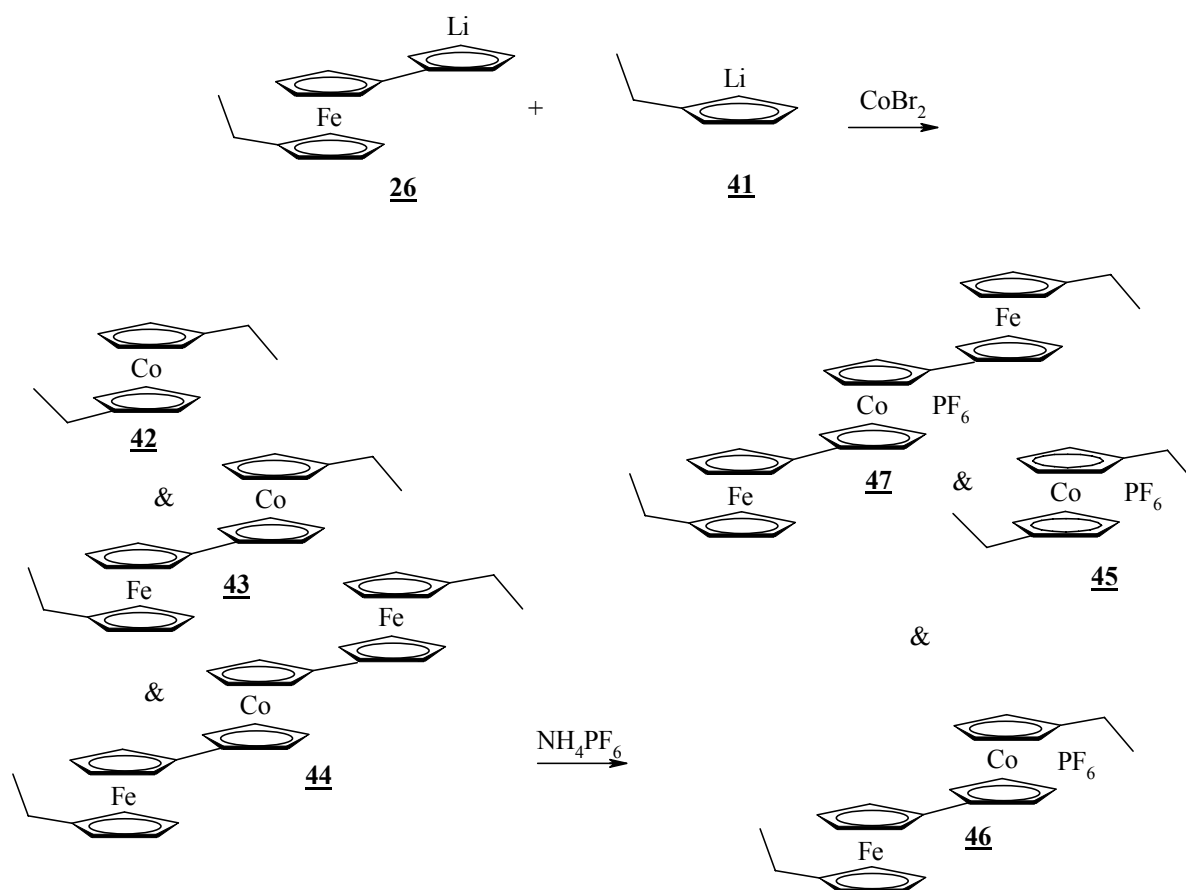


Schema 10-11: Synthese von (η^5 -Ethylcyclopentadienyl)-bis-(ethylen)cobalt aus 1,1'-Diethylcobaltocen.

Eine massenspektrometrische Untersuchung der Synthese-Rohprodukte konnte leider nicht zeigen, daß das gewünschte 1'-1''-Diethylferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat bei dieser Reaktion tatsächlich erhalten werden kann.

Eine weitere Möglichkeit, über Halbsandwich-Verbindungen zu Metallocenen zu gelangen ist die Anlagerung des Lithiocyclopentadienids. Hierbei werden Lithiocyclopentadienide in

Gegenwart eines Metall(II)-Salzes zusammengebracht. In der Literatur sind solche Reaktionen mit dem Lithiocyclopentadienid zur Darstellung von Termetalloccen-Verbindungen beschrieben. Diese Umsetzungen sollen als Vorlage für die Synthese herangezogen werden.



Schema 10-12: Synthese von 1'-1''-Diethylferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat über statistisches Anbinden der entsprechenden Lithiocyclopentadienide an ein Co(II)-Salz.

Da hierbei jedoch statistisch sowohl das monomere Diethylcobaltocenium-Hexafluorophosphat als auch ein trimeres Produkt entstehen können, müssen diese anschließend getrennt werden. Um dafür zu sorgen, daß alles vorhandene Ferrocenyl-Lithiocyclopentadienid zum Bimetallocen und nicht zum hier unerwünschten Termetalloccen abreagiert, wurde das Ethyl-Lithiocyclopentadienid im Überschuß eingesetzt.

Experimenteller Teil

10.4.2.1 5,5-Dimethoxy-1,2,3,4-tetrachlorocyclopentadien (**32**)¹⁴³

Zu einer Lösung von 50 g (0.18 mol) Hexachlorocyclopentadien (**31**) in 160 mL Methanol wurde innerhalb von 2 h bei 20 °C unter starkem Rühren mit einem mechanischen Rührer eine Lösung von 23.2 g (0.41 mol) Kaliumhydroxid in 120 mL Methanol getropft. Der Ansatz wurde für weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend auf 600 g Eis gegeben. Zu dem Gemisch wurden 50 mL Dichlormethan gegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand fraktionierend destilliert. Es wurden 42.5 g (0.16 mol; 89 %; Sdp.: 50 °C/0.1 mbar) eines gelben Öls erhalten.

Elementaranalyse: theor.: C: 31.86 %, H: 2.29 %, Cl: 53.73 %.

exp.: C: 31.63 %, H: 2.17 %, Cl: 53.90 %.

10.4.2.2 7,7-Dimethoxy-1,2,3,4-tetrachlorobicyclo[2.2.1]hept-2-en (**33**)¹⁴³

Durch 42.3 g (0.16 mol) 5,5-Dimethoxy-1,2,3,4-tetrachlorocyclopentadien (**32**) wurde in einem Schlenkrohr mit Hilfe einer Glasfritte für mehrere Stunden ein Gemisch aus Argon und Ethen geleitet. Das Reaktionsgefäß wurde hierbei auf 190 °C gehalten. Der Fortlauf der Reaktion wurde mittels NMR-Spektroskopie verfolgt. Die Reaktionsdauer variierte bei verschiedenen Ansätzen zwischen 36 und 57 h. Zum Ende der Reaktion ist der Ansatz orangebraun. Das Rohprodukt wurde im Vakuum fraktionierend destilliert. Hierbei wurden 22.5 g (76.8 mmol; 48 %; Sdp.: 65-78 °C) 7,7-Dimethoxy-1,2,3,4-tetrachlorobicyclo[2.2.1]hept-2-en als leicht gelb gefärbtes Öl erhalten.

Elementaranalyse: theor.: C: 37.02 %, H: 3.45 %, Cl: 48.57 %.

exp.: C: 37.13 %, H: 3.34 %, Cl: 48.40 %.

10.4.2.3 7,7-Dimethoxybicyclo[2.2.1]hept-2-en (34)¹⁴³

Zu einer Mischung aus 420 mL Tetrahydrofuran, 53 mL *t*-Butanol und 36.0 g Natrium wurden unter Rückfluß und Rühren mit mechanischem Rührer langsam 29.0 g 7,7-Dimethoxy-1,2,3,4-tetrachlorobicyclo[2.2.1]hept-2-en (**33**) getropft. Die Reaktionsmischung wurde für weitere 38 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die Lösung vom überschüssigen Natrium, das zum Ende der Reaktion zusammenklumpt, abgegossen.

Die abgegossene Lösung wurde auf 500 g Eis gegeben und mit 150 mL Diethylether versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige noch ein weiteres mal mit 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit je 150 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand destillativ gereinigt. Es wurden 8.5 g (Sdp.: 70 °C) 7,7-Dimethoxybicyclo[2.2.1]hept-2-en als farbloses Öl erhalten.

Elementaranalyse: theor.: C: 70.10 %, H: 9.15 %.

exp.: C: 69.82 %, H: 9.34 %.

10.4.2.4 Norbornenon (35)¹⁴⁵

Zu 8.5 g 7,7-Dimethoxybicyclo[2.2.1]hept-2-en (**34**) wurde 1 L 5-prozentige Schwefelsäure gegeben. Der Ansatz wurde für 2 h bei 20 °C gerührt und anschließend dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand fraktionierend destilliert wodurch 2.7 g Norbornenon erhalten wurden.

Elementaranalyse: theor.: C: 77.75 %, H: 7.45 %.

exp.: C: 77.68 %, H: 7.21 %.

Experimenteller Teil

10.4.2.5 *Syn/Anti*-7-(1'-ethyl)-ferrocenylbicyclo-[2.2.1]hept-2-en-7-ol (**36**)^{119,144}

0.2 g Ethylferrocenylbromid (**5**) wurden in 7 mL Diethylether gelöst und auf -70°C abgekühlt. Dann wurden 0.4 mL einer 1.6 molaren *n*-Butyllithiumlösung in Hexan zugegeben und unter Rühren auf 0°C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wurde wieder auf -70°C abgekühlt und mit 0.0162 g Norbonenon versetzt.

Nach Erwärmen folgt zur Aufarbeitung das Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum. Der Rückstand wurde mit Diethylether aufgenommen und bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und abziehen des Lösungsmittels wurden die Produkte säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Cyclohexan/Diethylether 3:1). Hierbei wurden zunächst 1-Brom-1'-ethylferrocen und Ethylferrocen, dann erst der *anti*- und schließlich der *syn*-Alkohol eluiert. Ausbeute: 0.072 g

Elementaranalyse: theor.: C: 70.82 %, H: 6.88 %.

exp.: C: 70.69 %, H: 7.01 %.

$^1\text{H-NMR}$: (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.843$ (mc, 2H, H(5,6 endo)), 1.169 (t, 3H, H (CH₃-Ethylgruppe)), 1.591 (mc, 2H, H (5,6 exo)), 2.368 (q, 2H, H (CH₂-Ethylgruppe)), 2.637 (s, 1H, H (OH)), 2.684 (mc, 2H, H (1,4)), 6.160 (t, 2H, H (2,3))

10.4.2.6 1'-Ethyl-ferrocenyl-lithiocyclopentadienid (**26**)¹¹⁹

In einem Schlenkkolben wurden unter Argon-Atmosphäre 600 mg (1.86 μmol) 7-(1'-ethyl)-ferrocenylbicyclo-[2.2.1]hept-2-en-7-ol (**37**) in 20 mL Tetrahydrofuran gelöst und bei -20°C mit 1.16 mL 1.6 M *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Bei dieser Temperatur wurden 370 mg (2.14 mmol) frisch unter Argon destilliertes Diethylchlorophosphat zu der Lösung gegeben. Der Ansatz wurde auf 50°C erwärmt und 60 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand 5 mal mit je 10 mL *n*-Hexan extrahiert und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Zu dem erhaltenen Rückstand wurden unter Inertgasatmosphäre 140 mg (20 mmol) Lithiumspäne gegeben und dann mit 20 mL Dimethoxyethan versetzt. Dieser Ansatz wurde für 60 min kräftig bei 20°C

gerührt und verfärbte sich hierbei dunkelorange. Die erhaltene überstehende Lösung wurde mit einer Spritze vom überschüssigen Lithium abgezogen und direkt für weitere Umsetzungen eingesetzt.

10.4.2.7 η^5 -Ethylcyclopentadienyl-bis-(ethen)cobalt (**28**)¹⁴²

8 mL Diethylether wurden mit 0.50 g (2.13 mmol) 1,1'-Diethylcobaltocen versetzt und unter ständigem Rühren bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ mit Ethen gesättigt. Nach 30 min wurde unter weiterhin andauerndem Ethen-Durchfluß 0.09 g (2.25 mmol) Kalium-Perlen in kleinen Portionen zugegeben. Anschließend wurde bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ 15 h unter Ethen-Atmosphäre weitergerührt. Die Reaktionslösung wurde kalt filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in *n*-Hexan aufgenommen und bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ filtriert. Das Lösungsmittel wurde wiederum im Vakuum entfernt.

Massenspektrometrisch konnte das Produkt nicht nachgewiesen werden; dies liegt möglicherweise aber auch an der labilen Bindung der Ethen-Liganden. Es konnten aber die charakteristischen Ethen-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum gefunden werden, jedoch zeigt sich auch, daß der Umsatz nicht vollständig erfolgte und daß das Produkt stark verunreinigt ist. Es wurde jedoch ohne weitere Aufarbeitung in der weiteren Synthese eingesetzt.

10.4.2.8 1'-1''-Diethylferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat (**30**)

Zur in-situ-Darstellung des $(\eta^5\text{-Etylcyclopentadienyl})(\eta^4\text{-5-(1'-ethyl-ferrocenyl)cyclopentadi-1,3-en})$ (**27**) wurden 10 mL (1.0 mmol) der Ferrocenyl-Lithiocyclopentadienid-Lösung (**26**) bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ mit 0.40 mL (1.00 mmol) Methanol in 40 mL Diethylether versetzt und 60 min gerührt. Hierzu wurden 300 mg (ca. 1.2 mmol) η^5 -Ethylcyclopentadienyl-bis-(ethylen)cobalt (**28**) in 10 mL Diethylether gegeben und der Ansatz 2 h bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Zu der so entstandenen Lösung wurden 26 mg Triphenylcarbonium-Hexafluorophosphat in 10 mL Diethylether gegeben und 30 min bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. wurden 20 mL Wasser und 30 mL Dichlormethan zu dem Rückstand gegeben und kräftig gerührt. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde massenspektrometrisch

Experimenteller Teil

sowie NMR-spektroskopisch untersucht. Keine der Methoden konnte einen eindeutigen Hinweis zur Existenz des gewünschten Produkts liefern. Auch eine schwefelsaure Aufarbeitung lieferte das gewünschte Produkt nicht in nachweisbaren Mengen.

10.4.2.9 Ethyl-Lithiocyclopentadienid (41)

Zunächst wurde Diethyldicyclopentadien zur Spaltung des Diels-Alder-Dimers bei einer Ölbadtemperatur von 220 °C destilliert, die Vorlage wurde hierbei auf -78 °C gekühlt. Unter Eiskühlung wurden 3.2 g (340 mmol) der, bei einer Siedetemperatur von 90-100 °C erhaltenen Fraktion in 80 mL Diethylether vorgelegt. Diese Lösung wurde mit 22 mL einer 1.6 molaren *n*-Butyllithium-Lösung versetzt und anschließend noch weiter 60 min bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak abgezogen, der Rückstand in der gerade notwendigen Menge Tetrahydrofuran wieder aufgenommen und 60 mL *n*-Hexan zugegeben. Der Niederschlag wurde über eine G3-Fritte filtriert, der Filterkuchen mit 20 mL *n*-Hexan portionsweise gewaschen und im Vakuum getrocknet. So wurden 2,55 g (250 mmol; 73 %) eines farblosen Pulvers erhalten.

Elementaranalyse: theor.: C: 84.00 %, H: 9.06 %.

exp.: C: 84.12 %, H: 9.01 %.

¹H-NMR: (200 MHz, CD₃CN): δ = 1.14 (t, 3H, CH₃), 2.41 (q, 3H, CH₂), 5.3(m, 2H,CH).

10.4.2.10 1'-1''Diethylferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat (46)

In 120 mL Dimethoxyethan wurden 2.64 g CoBr₂ vorgelegt. Hierzu wurde eine Lösung von 6 mmol 1'-Ethyl-ferrocenyl-lithiocyclopentadienid (siehe 10.4.2.6) und 1.9 g Ethyl-Lithiocyclopentadienid in 70 mL Dimethoxyethan getropft und der Ansatz 3 d bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol bis zur Farblosigkeit der Extrakte extrahiert. Das Toluol wurde entfernt und der Rückstand in 60 mL Dimethoxyethan aufgenommen, mit 2 g Ammonium-Hexafluorophosphat versetzt und an Luft mehrere Stunden gerührt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde in 100 mL Dichlormethan aufgenommen und die organische Phase zweimal mit je

20 mL Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an basischem Aluminiumoxid sowie mittels Größenausschlußchromatographie mit Sephadex LH20 mehrfach gereinigt.

Elementaranalyse: theor.: C: 50.20 %, H: 4.56 %.

exp.: C: 50.07 %, H: 5.45 %.

Eisen:Cobalt-Verhältnis über EDX: 1:1, MS (TOF): $m/z=429.24$

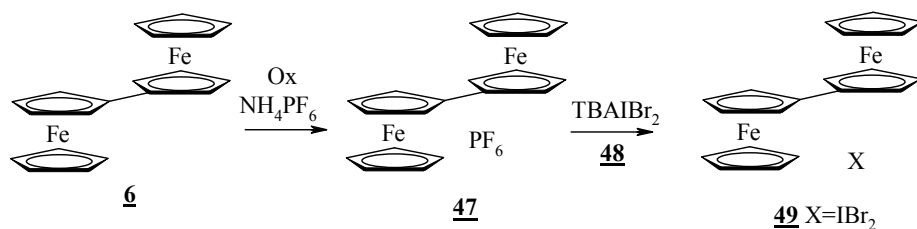
Trotz der guten Ergebnisse der Elementaranalyse, der Massenspektrometrie sowie der energiedispersiven Röntgenfluoreszenz war die Reinheit des erhaltenen Produktes in Frage gestellt. Leider war es weder möglich, das Produkt als Hexafluorophosphat, noch als Triiodid-Salz kristallin zu erhalten. Ferner sind die ^1H -NMR-spektroskopischen Daten des Produkts nicht eindeutig, diese werden in Abschnitt 8.2 erläutert.

10.5 Gegenionenaustausch der gemischtvalenten Verbindungen

Der Ladungs-Lokalisations-Delokalisationsübergang für das 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid liegt bei etwa 285 K, der des unsubstituierten Biferrocenium-Triiodids oberhalb von 350 K, wobei die Verbindung jedoch leider ab Temperaturen von ca. 360 K nicht mehr stabil ist und sich zersetzt. Es existieren jedoch auch Verbindungen mit veränderten Gegenionen, deren Übergänge bei besser zugänglichen Temperaturen liegen.

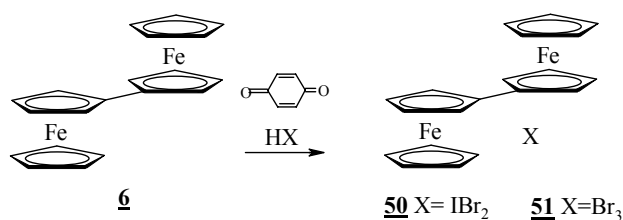
Da es leider nicht möglich ist, die neutralen Biferrocene zusammen mit den neutralen Ferrocenyl-Cobaltocenen zu oxidieren und dann mit dem gewünschten Gegenion zu kristallisieren, müssen für die gewünschten Produkte Umwege bei der Synthese in Kauf genommen werden. Ziel war es, die kationischen Verbindungen als leicht lösliches Salz zu synthetisieren und anschließend durch Zugabe eines geeigneten Gegenions ein Gemisch aus homo- und heterometallischer Verbindung zu kristallisieren. Gut löslich in organischen Lösungsmitteln sind beispielsweise die Hexafluorophosphat-Salze der Metallocenium-Kationen. Daher wurde zunächst das Biferroceium-Hexafluorophosphat nach folgendem Schema erhalten:

Experimenteller Teil



Schema 10-13: Synthese gemischtvalenter Biferrocenium-Salze mit unterschiedlichen Gegenionen.

Hieraus sollte dann durch Umsalzung mit einem geeigneten Dibromiodat-Salz das Biferrocenium-Dibromiodat erhalten werden. Leider konnte das gewünschte Produkt auch unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel, Konzentrationen und Temperaturen auf diese Weise nicht erhalten werden, daher wurde das Dibromiodat-Salz dann direkt bei der Oxidation mit Benzochinon durch Zusatz von Dibromiodsäure erhalten:



Schema 10-14: Variation der Gegenionen durch Verwendung von Trihalogensäuren.

Auf die gleiche Weise konnte dann ebenfalls das Tribromid vom Biferrocenium-Ion erhalten werden. Nicht erfolgreich waren jedoch die Bemühungen, das Salz über eine Umsalzung mit TBA-IBr_2 aus dem PF_6 -Salz zu erhalten.

10.5.1 Biferrocenium-Hexafluorophosphat (**47**)

Es wurden 0.5 g Biferrocen (**6**) mit 5 mL konz. Schwefelsäure 15 min gerührt. Zu der grünen Lösung wurden 45 mL Wasser langsam zugegeben, wobei die Lösung sich schwarz färbte. Es wurde abfiltriert und das Filtrat zu einer konzentrierten Ammonium-Hexafluorophosphatlösung gegeben. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und über *di*-Phosphorpentaoxid getrocknet.

Elementaranalyse: theor.: C: 46.64 %, H: 3.52 %.

exp.: C: 46.51 %, H: 3.60 %.

10.5.2 Tetrabutylammonium-Dibromiodat (48)

Es wurden 5 g Tetrabutylammoniumbromid in 3.5 mL Ethanol gelöst und dazu 3.21 g Iodbromid, gelöst in 0.5 mL Ethanol gegeben. Nach kurzem Rühren fielen orange Kristalle aus.

Elementaranalyse: theor.: C: 36.31 %, H: 6.86 %, N: 2.65 %, Br: 30.20 % I: 23.98 %.

exp.: C: 36.19 %, H: 6.98 %, N: 2.57 %, Br: 28.88 % I: 24.10 %.

10.5.3 Biferrocenium-Dibromiodat (49, 50)³⁴

Eine 0.1 m HIBr₂-Lösung wurde aus 0.862 mL 47-proz. HBr und 1.03 g IBr hergestellt. Weiterhin wurden 300 mg (810 mmol) Biferrocen mit 43.0 mg (398 mmol) *p*-Benzochinon zusammengegeben und in 145 mL Cyclohexan/Toluol (2:1) gelöst, auf 0°C abgekühlt die unlöslichen Rückstände abfiltriert. Hierzu wurden unter Rühren 8.1 mL der HIBr₂-Lösung getropft. Das Produkt wurde abfiltriert, mit wenig kaltem Toluol gewaschen und getrocknet.

Elementaranalyse: theor.: C: 36.58 %, H: 2.76 %, Br: 24.33 %, I: 19.32 %.

exp.: C: 36.19 %, H: 2.98 %, Br: 24.11 %, I: 19.10 %.

10.5.4 Biferrocenium-Tribromid (51)

Zur Darstellung wurde zunächst eine 0.1 m HBr₃-Lösung hergestellt. Dann wurde weiter wie im Falle des Dibromiodat vorgegangen. Zu 150 mg (0.405 mmol) Biferrocen wurden 21.9 mg (0.203 mmol) *p*-Benzochinon gegeben und in 70 mL Hexan/Toluol (2:1) gelöst, auf 0°C abgekühlt die unlöslichen Rückstände abfiltriert. Zu dieser Lösung wurden 4.05 mL einer 0.1 m HBr₃ getropft. Das Produkt wurde abfiltriert, mit wenig kaltem Toluol gewaschen und getrocknet.

Elementaranalyse: theor.: C: 39.39 %, H: 2.98 %, Br: 39.31.

exp.: C: 39.17 %, H: 2.88 %, Br: 40.09.

Experimenteller Teil

10.5.5 Ferrocenyl-Cobaltocenium-Dibromiodat (52)

Es wurden 300 mg (0.579 mmol) Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat in 20 mL Methanol gelöst und mit 5.79 mL einer 0.1 molaren HIBr_2 versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Elementaranalyse: theor.: C: 36.40 %, H: 2.75 %, Br: 24.22, I: 19.23.

exp.: C: 36.03 %, H: 2.83 %, Br: 39.89, I: 19.08.

10.5.6 Ferrocenyl-Cobaltocenium-Tribromid (53)

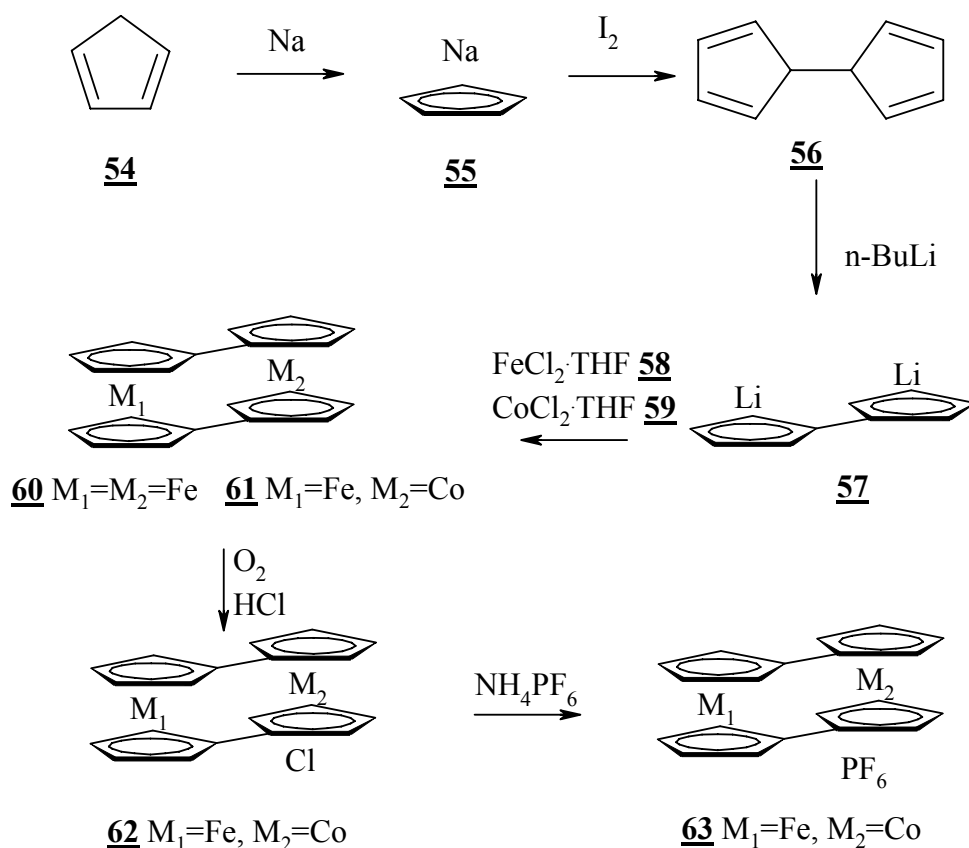
Es wurden 300 mg (0.579 mmol) Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat in 20 mL Methanol gelöst und mit 5.79 mL einer 0.1 molaren HBr_3 versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Elementaranalyse: theor.: C: 39.20 %, H: 2.96 %, Br: 39.11.

exp.: C: 39.05 %, H: 2.81 %, Br: 39.32.

10.6 Darstellung doppelt-verbrückter Bimetalloccen-Verbindungen

Die Darstellung doppelt-verbrückter Bimetalloccen-Verbindungen kann im Falle des Biferrocenylens analog zu den Biferrocen-Verbindungen über eine Ullmann-Kupplung erreicht werden. Hierzu wird zur Darstellung des Biferrocenylens 1,1'-Dibromferrocen einer Ullmann-Kupplung unterzogen. Für die Darstellung des gemischt kernigen Bisfulvalen-Eisen-Cobalt-Komplexes ist eine solche Kupplung aus denselben Gründen wie für die einfach-verbrückten Verbindungen nicht möglich. Nach Schwarzthans und Schottenberger erfolgt die Darstellung heterobimetallischer Bisfulvalen-Dimetall-Komplexe durch statistisches Anbieten der Metallchloride an das Fulvalenid-Dianion. Auf diese Weise kann aber auch das Biferrocenylen (60) leicht erhalten werden.



Schema 10-15: Syntheschema zur Darstellung von Ferrocenylen-Cobaltocenylenium-Hexafluorosphats.

Der erste Schritt der Synthese ist die Bildung des Natrium-Cyclopentadienids (**5**). Die Darstellung erfolgt durch Destillation des Diels-Alder-Dimers Dicyclopentadien zu Cyclopentadien (**4**) und anschließender Umsetzung mit Natrium. Aufgrund der negativen Ladung besitzt das Cyclopentadienyl-Anion (**5**) eine hohe Elektronendichte und reagiert im nächsten Schritt der Synthese als Nucleophil mit Iod unter Bildung des 5-Iodcyclopentadiens, welches mit dem Iodatome eine gute Abgangsgruppe besitzt und somit mit einem weiteren Natrium-Cyclopentadienid (**55**) zum Dihydrofulvalen reagiert. Dieses wird mit *n*-Butyllithium an den C-H-aciden Positionen zum Fulvalen-Dianion deprotoniert. Durch Umsetzung mit den Metallhalogeniden in Form ihrer THF-Addukte entsteht das Ferrocenylen-Cobaltocenylen, welches anschließend zum Ferrocenylen-Cobaltocenylenium-Kation oxidiert wird.

Das Biferrocenylen kann durch Oxidation mit Iod in das Triiodid-Salz (**64**) oder mit Ammonium-Hexafluorophosphat als PF₆-Salz (**65**) erhalten werden.

Experimenteller Teil

10.6.1 Natrium-Cyclopentadienid (55)

In einem 500 mL Schlenkkolben wurden 2.85 g (124 mmol) Natriumsand mit 250 mL trockenem THF versetzt. Zu dem Ansatz wurden 8.19 g (124 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien (54) durch einen Tropftrichter gegeben. Die anfangs violette Lösung wurde solange gerührt bis sich das Natrium vollständig gelöst hatte (über Nacht). Diese pinkfarbene Lösung wurde ohne weitere Aufarbeitung für die weitere Synthese verwendet.

10.6.2 Dilithiofulvalenid (57)

Die Natriumcyclopentadienid-Lösung (55) wurde mit einer Aceton/Trockeneis-Mischung auf -65°C abgekühlt. Anschließend wurden 15.75 g (62 mmol) Iod auf einmal zugegeben und die Kühlung unterbrochen bis die Temperatur der Lösung -10°C erreichte. Die Lösung wurde wieder auf -65°C gekühlt und mit 77.5 mL einer 1.6 M-Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan versetzt. Die erhaltene Lösung wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

10.6.3 $\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{ THF}$ und $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{ THF}$ (58, 59)

Unter Argon-Schutzatmosphäre wurden jeweils in einem 1L Schlenkkolben 50 g wasserfreies MCl_2 (M= Fe, Co) mit 500 mL trockenem THF versetzt. Der Ansatz wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Ansatz mit einem Ethanol/Eis-Bad gekühlt. Der erhaltene Feststoff wurde über eine G3-Fritte filtriert und in eine Extraktionshülse umgefüllt. Der Feststoff wurde mit 500 mL trockenem THF in einer Soxhlett-Apparatur extrahiert. Nach dem Abkühlen mit einem Ethanol/Eis-Bad wurde über eine G3-Fritte filtriert. Anschließend wurde der Feststoff im Vakuum getrocknet und unter Argonatmosphäre aufbewahrt. Das $\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{ THF}$ wurde als weißer und das $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{ THF}$ als blauer Feststoff erhalten.

Elementaranalyse:

$\text{FeCl}_2 \cdot \text{THF}_2$: theor.: C: 35.45 %, H: 5.91 %, Cl: 26.18 %.

exp.: C: 30.02 %, H: 5.25 %, Cl: 30.50 %.

$\text{CoCl}_2 \cdot \text{THF}_2$: theor.: C: 35.05 %, H: 5.84 %, Cl: 25.89 %.

exp.: C: 25.90 %, H: 4.48 %, Cl: 32.81 %.

Die Elementar- und Halogenanalyse für die THF Addukte-ergeben, daß die Umsetzung zum zweifachen THF-Addukt nicht quantitativ erfolgte oder bei der Trocknung das THF teilweise wieder entfernt wurde, so daß auch das einfache THF-Addukt im Feststoff enthalten ist.

10.6.4 Biferrocenylen (60)

Zu 6.95 g (27.5mmol) $\text{FeCl}_2(\text{THF})_2$ wurden 163 mL einer nach 10.6.2 erhaltenen Lösung gegeben und der Ansatz anschließend 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in eine Extraktionshülse überführt und einer Soxlett-Extraktion mit Toluol unterzogen. Die Extrakte wurden filtriert und der erhaltene Feststoff aus Toluol umkristallisiert.

Elementaranalyse: theor.: C: 65.27 %, H: 4.38 %

exp.: C: 65.21 %, H: 4.31 %

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, Toluol, 330 K): $\delta = 3.76$ (dd, $J = 1.9$ Hz, 8 H, CH), 5.28 (dd, $J = 1.9$ Hz, 8 H).

10.6.5 Biferrocenylenium-Triiodid (64)

Zu 200 mg (0.543 mmol) Biferrocenylen in 50 mL warmem Toluol wurden tropfenweise 206.6 mg (0.812 mmol) Iod in 10 mL Toluol gegeben. Der beim Abkühlen ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Elementaranalyse: theor.: C: 32.08 %, H: 2.15 %, I: 50.85 %.

exp.: C: 32.04 %, H: 2.19 %, I: 50.93 %.

Experimenteller Teil

10.6.6 Biferrocenylenium-Hexafluorophosphat (65)

Es wurden 15.0 mg (0.041 mmol) Biferrocenylen in 15 mL trockenem Dichlormethan mit 13.2 mg (0.041 mmol) Ferrocenium-Hexafluorophosphat versetzt und 12 h gerührt. Es wurde abzentrifugiert und der Rückstand wurde viermal mit 20 mL Cyclohexan gewaschen.

Elementaranalyse: theor.: C: 46.83 %, H: 3.14 %.

exp.: C: 46.65 %, H: 3.07 %.

10.6.7 Ferrocenylen-cobaltcenylen (61)

Zu der in 10.6.2 erhaltenen Dilithiofulvalenid-Lösung (57) wurden 6.95 g (27.5mmol) $\text{FeCl}_2(\text{THF})_2$ und 7.10 g (27.5mmol) $\text{CoCl}_2(\text{THF})_2$ zugegeben. Der Ansatz wurde 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der schwarze Feststoff im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wurde in eine Extraktionshülse gefüllt und mit 500 mL Toluol in einem Soxlett-Extraktor bis zur Farblosigkeit der Extrakte extrahiert, wobei die ersten Fraktionen verworfen wurden. Anschließend wurde das Extrakt über eine G3-Fritte filtriert und der schwarze Feststoff viermal mit 20 mL trockenen THF gewaschen. Der braune Feststoff wurde im Vakuum getrocknet und das Rohprodukt in der weiteren Synthese verwendet.

10.6.8 Ferrocenylen-Cobaltocenylenium-Chlorid (62)

Der Feststoff aus Abschnitt 10.6.7 wurde mit 100 mL Aceton, welches 1 mL 2N HCl enthielt, versetzt und 1 h kräftig an der Luft gerührt. Es wurde über eine G4-Fritte filtriert. Der Rückstand wurde mit 100 mL Wasser gelöst und in einen Kolben gesaugt. Das grüne Filtrat wurde mit 2 mL 12 N HCl versetzt und 1 h an der Luft gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt ohne weitere Aufarbeitung in der weiteren Synthese verwendet.

10.6.9 Ferrocenylen-Cobaltocenylenium-Hexafluorophosphat (63)

Das oben erhaltene Produkt wurde in Wasser gelöst und mit einem Überschuß Ammonium-Hexafluorophosphat versetzt. Die grüne Lösung wurde mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt. Der grüne Feststoff wurde säulenchromatographisch über basischem Aluminiumoxid mit Acetonitril als Laufmittel gereinigt.

Elementaranalyse: theor.: C: 46.55 %, H: 3.12 %

exp.: C: 46.51 %, H: 3.04 %

Eisen:Cobalt-Verhältnis über EDX: 1:1, MS (TOF): $m/z = 370.99$

Die NMR-Daten der Verbindung werden in Abschnitt 8.1 besprochen.

Experimenteller Teil

11 Zusammenfassung und Ausblick

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Synthese und Charakterisierung verschiedener gemischtvalenter Bimetalloce-Verbindungen beschrieben. Insbesondere wurden diese Verbindungen hinsichtlich charakteristischer spektroskopischer Eigenschaften der gemischten Valenz untersucht.

Die heterobimetallischen einfach- und doppelt-verbrückten Verbindungen Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat (FcCcPF_6) und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat (BFFeCoPF_6) wurden mit verschiedenen spektroskopischen Methoden untersucht. Entgegen einer früheren Publikation, die ein temperaturabhängiges magnetisches Moment³⁸ für das doppelt-verbrückte BFFeCoPF_6 ergab, stellen sich hierbei beide Verbindungen als diamagnetisch heraus. Magnetische Messungen am chromatographierten Produkt zeigten keine Anzeichen für eine Temperaturabhängigkeit, wohl aber das in der Synthese erhaltene Rohprodukt. Weiterhin konnten hochaufgelöste ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren dieser Verbindung erhalten werden, die eine große Differenz der chemischen Verschiebungen der brückennahen und fernen Protonen zeigen, wie sie auch schon bei anderen Vertretern der Bimetalloce-Gruppe gefunden wurde.^{121,122}

Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen zeigen ein nahezu temperaturunabhängiges Resonanz-Dublett mit einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 2.20$ mm/s bei 300 K und 2.27 mm/s bei 10 K, charakteristisch für eine Eisen(II)-Low-Spin Metalloce-Verbindung. Es ergibt sich also aus den genannten spektroskopischen Daten ein Closed-Shell- d^6 - d^6 -Grundzustand für die heterobimetallischen Verbindungen FcCcPF_6 und BFFeCoPF_6 .

Die elektronischen Absorptionsspektren der Verbindungen wurden analysiert, und die Banden konnten mit Hilfe dichtefunktionaltheoretischer Rechnungen sowie durch Vergleich mit den enthaltenen monomeren Verbindungen Ferrocen und Cobaltocenium-Hexafluorophosphat komplett zugeordnet werden. Für beide Verbindungen ergeben sich verschiedene Intra- und Intermetalloce-Übergänge. Die niedrigsten dieser Intermetalloce-Übergänge wurden Metall-Metall Charge-Transfer-Übergängen zugeordnet und konnten als solche zur Analyse elektronischer Wechselwirkungen der Untereinheiten untersucht werden.

Zusammenfassung und Ausblick

Die von Hush² eingeführten Beziehungen zur theoretischen Bestimmung elektronischer Wechselwirkungen in schwach gekoppelten Open-Shell gemischtvalenten Verbindungen wurden hierzu erweitert und konnten so auf die hier untersuchten heterobimetallischen Systeme angewendet werden. Hierbei ergaben sich Orbitalmischungskoeffizienten α sowie elektronische Wechselwirkungsparameter V_{AB} von 0.07 und 1200 cm^{-1} für die einfach-verbrückte Verbindung FcCcPF_6 . Die für die doppelt-verbrückte Verbindung BFFeCoPF_6 resultierenden Parameter sind mit $\alpha = 0.04$ und $V_{AB} = 600\text{ cm}^{-1}$ deutlich kleiner, was in Anbetracht der zusätzlichen Kopplung der Untereinheiten über die zweite Brücke zunächst erstaunlich ist. Der Grund für diese schwächere Wechselwirkung konnte in der geometrischen Struktur und deren hoher Symmetrie gefunden werden. In der Punktgruppe C_{2v} ist die Wechselwirkung der beteiligten Molekülorbitale, dem HOMO (A_1), dem HOMO-1 (B_2) sowie dem LUMO und dem LUMO+1 mit B_1 - und A_2 -Symmetrie verboten. Nur durch Symmetrierniedrigung, beispielsweise einer statischen oder dynamischen Verdrehung der Metallocen-Einheiten, kann diese Wechselwirkung zwischen den Orbitalen stattfinden.

Weiterhin ergab die Analyse der spektroskopischen Daten Reorganisationsenergien λ_R von 7600 cm^{-1} für FcCcPF_6 sowie 4600 cm^{-1} für das doppelt-verbrückte BFFeCoPF_6 . Die niederenergetischen Banden beider Verbindungen zeigen eine charakteristische Solvatochromie. Durch Auswertung der Solvensabhängigkeit konnten somit der „outer-sphere“ und „inner-sphere“ Anteil der Reorganisationsenergie bestimmt werden, die sich für FcCcPF_6 zu $\lambda_i = 6193\text{ cm}^{-1}$ und $\lambda_o = 1358\text{ cm}^{-1}$, sowie für BFFeCoPF_6 zu $\lambda_i = 3562\text{ cm}^{-1}$ und $\lambda_o = 6193\text{ cm}^{-1}$ bestimmen lassen.

Die Analyse der elektronischen Struktur und der spektroskopischen Eigenschaften zeigen eine hohe Stabilität eines Fe(II)-Co(III)-Grundzustands der heterobimetallischen Verbindungen Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat. Dennoch existieren Wechselwirkungen, die zu einer geringen Beimischung ($\alpha^2 < 1\%$ für die HOMO-LUMO-Wechselwirkung) Fe(III)-Co(II) Metall-Metall Charge-Transfer angeregter Zustände führen. Beide Verbindungen können daher entsprechend der Robin und Day³ Klassifizierung als schwach gekoppelte Class II Verbindungen bezeichnet werden.

Die hohe konfigurationelle und konformationelle Stabilität der heterobimetallischen Verbindungen war Voraussetzung für die Anwendung in der Mischkristallbildung mit den gemischtvalenten homobimetallischen Biferrocenium-Verbindungen. Ziel dieser Mischkristallbildung war es, Informationen zu elastischen Wechselwirkungen zu erhalten, die eine Rolle bei dem thermisch vermittelten Ladungsdelokalisationsprozeß spielen, den Biferrocenium-Triiodid, 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid und viele Vertreter dieser Substanzfamilie zeigen und der mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie beobachtet werden kann.

So zeigen die Mößbauer-Spektren von Biferrocenium-Triiodid bei tiefen Temperaturen zwei Resonanzdubletts mit Quadrupolaufspaltungen von etwa 2.0 und 0.4 mm/s; charakteristisch für je eine Fe(II)- und eine Fe(III)-Einheit. Oberhalb von 330 K ändern sich die Mößbauer-Daten schlagartig, die Dubletts nähern einander an und zeigen bei einer Übergangstemperatur (T_c) von etwa 355 K ein einziges Dublett. DSC-Messungen zeigen, daß dieser Sprung in den Mößbauer-Parametern mit einem endothermen Ereignis verbunden ist, das mit keiner Änderung der Kristallstruktur einhergeht, wie durch temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie gezeigt wurde. Die zweifach alkylierte Verbindung 1'-1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid zeigt ähnliches Verhalten, jedoch ändern sich hier die Mößbauer-Spektren nicht schlagartig, sondern sukzessive mit einem T_c von 285 K. Durch Co-Kristallisation mit Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid, das sich bezüglich einer solchen Ladungsdelokalisation inaktiv verhält, wurde eine Heterometallsubstitution erreicht, die abhängig von der Konzentration der Beimischung die temperaturvermittelte Ladungsdelokalisation im untersuchten Temperaturbereich teilweise vollständig unterdrückt. Für das Biferrocenium-Triiodid ist eine Beimischung von 5 % ausreichend, um diese Unterdrückung zu erreichen. DSC-Untersuchungen einer solchen Probe zeigen den zuvor erwähnten endothermen Effekt nicht mehr.

Bei der alkylierten Verbindung 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid sind deutlich größere Konzentrationen an inaktiver Spezies notwendig, um Auswirkungen in den Spektren festzustellen. In hohen Konzentrationen führt auch hier die inaktive Spezies zu einer teilweisen Unterdrückung der Delokalisation, und es werden oberhalb von T_c sowohl lokalisierte als auch delokalisierte Anteile in den Spektren beobachtet.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Heterometall-Substitution mit der inaktiven Spezies in ausreichender Konzentration führte also zu einer Erhöhung der Übergangstemperatur T_c , unabhängig davon, ob die reine, unsubstituierte Probe bei der Kristallisationstemperatur (300 K) lokalisiertes oder delokalisiertes Verhalten zeigt.

Der temperaturvermittelte Ladungs-Delokalisationsübergang konnte also durch die Störung kooperativer elastischer Wechselwirkungen durch die Mischkristallbildung beeinflusst und unterdrückt werden.

Eine weitere charakteristische Eigenschaft gemischtvalenter Verbindungen sind die intensiven Charge-Transfer-Banden im NIR- oder VIS-Bereich des optischen Spektrums, wie sie auch schon in den heterobimetallischen Eisen-Cobalt-Bimetalloccen-Verbindungen beobachtet und analysiert werden konnten. Für die gemischtvalenten Biferrocenium-Verbindungen wurden solche Übergänge im nahen-Infrarot-Bereich bei etwa 5500 cm^{-1} gefunden und in zahlreichen Publikationen^{85,86,87,88,89,90,91,92,93,94} hinsichtlich ihrer Lösungsmittel- oder Druckabhängigkeit untersucht. Durch Erweiterung des spektralen Fensters auf den MIR-Bereich konnte gezeigt werden, daß bei niedrigeren Energien eine weitere, intensivere Absorption existiert. Bereits für das doppelt-verbrückte Biferrocenylum-Kation wurden zwei Banden bei 6600 cm^{-1} und 8200 cm^{-1} gefunden und dem Intervalenten Charge-Transfer-Übergang zugeordnet.⁹⁰

Mit Hilfe dichtefunktionaltheoretischer Rechnungen und der resultierenden Molekülorbital-Schemata konnten diese Übergänge sowohl in den einfach-verbrückten Biferrocenium-Verbindungen als auch im doppelt-verbrückten Biferrocenylum zugeordnet werden. Höchstes besetztes Orbital in diesen Verbindungen ist die Kombination der $d_{x^2-y^2}$ -Metallorbitale der Untereinheiten, die miteinander wechselwirken und im Dimer in eine bindende und eine antibindende Kombination aufgespalten sind. Die bindende Kombination ist dabei voll besetzt, die antibindende Kombination ist mit einem Elektron besetzt und bildet das SOMO. Der niederenergetischste Übergang ist damit derjenige aus der voll besetzten bindenden in die einfach besetzte antibindende dieser Kombinationen, der als IVCT-1 bezeichnet wird. Unterhalb dieser $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale liegt je ein Satz von d_{xy} - und d_{z^2} -Kombinationen. Gruppentheoretische Überlegungen führen zu dem Ergebnis, daß nur das d_{z^2} -Orbital als Ursprung des zweiten Übergangs in diesen Verbindungen in Frage kommt, so daß dieser dementsprechend als IVCT-2 zugeordnet wird. Abbildung 11-1 zeigt diese Übergänge anhand eines vereinfachten Molekülorbital-Schemas.

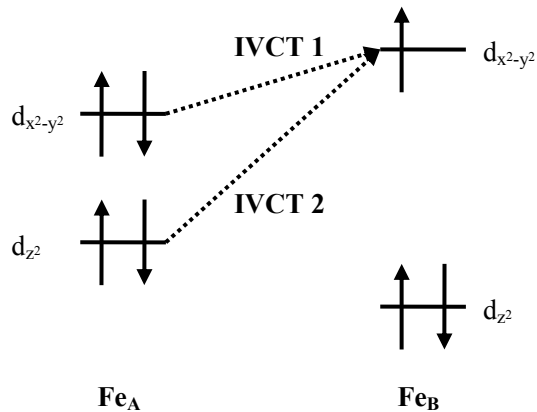


Abbildung 11-1: Vereinfachtes Molekülorbital-Schema der Biferrocenium-Verbindungen zur Darstellung der niederenergetischen Banden IVCT-1 und IVCT-2.

Basierend auf dem bekannten vibronischen Piepho-Krausz-Schatz-Modell (PKS)⁴⁵ wurde ein vibronisches Vier-Zustands-Konfigurationswechselwirkungs-Modell entwickelt, das zur Analyse der Banden IVCT-1 und IVCT-2 herangezogen wurde, um Informationen zu vibronischen und elektronischen Wechselwirkungen zu liefern.

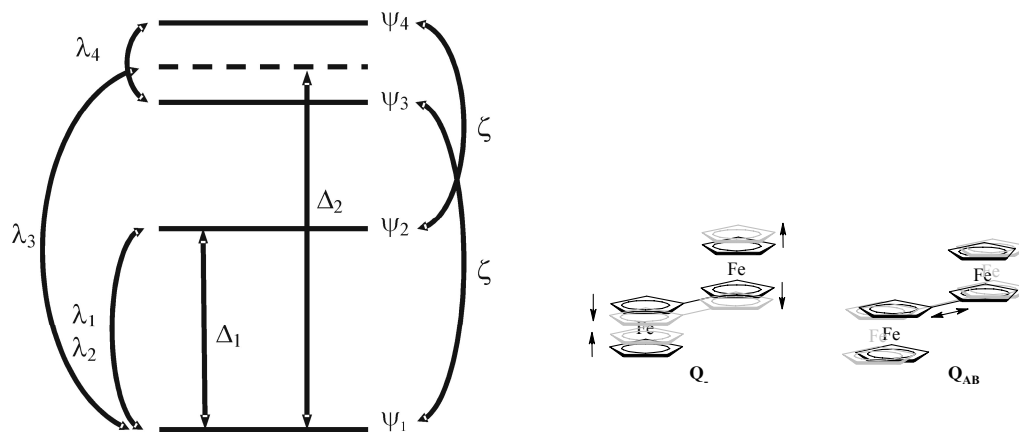


Abbildung 11-2: Vibronisches Vier-Zustands-CI-Modell sowie berücksichtigte Schwingungsmoden dieses Modells.

Im Gegensatz zu den oben diskutierten heterobimetallischen Verbindungen können in diesen stärker gekoppelten Systemen vibronische Wechselwirkungen im Zusammenhang mit dem Elektrontransfer von einer Metallocen-Untereinheit auf die andere Untereinheit nicht vernachlässigt werden. Insbesondere sind die antisymmetrische Kombination der symmetrischen Metall-Ligand Streckschwingungen (Q_1) sowie die Schwingung der beiden

Zusammenfassung und Ausblick

Metalloccen-Einheiten gegeneinander (Q_{AB}) zu berücksichtigen, deren Frequenzen mit Hilfe dichte-funktionaltheoretischer Rechnungen in den Raman-Spektren identifiziert werden konnten.

Im vibronischen Vier-Zustands-CI-Modell wird daher die vibronische Kopplung in diesen beiden Moden berücksichtigt, die den Grundzustand und den ersten angeregten Zustand miteinander koppeln: Die Kopplung in der antisymmetrischen Q.-Mode über das Matrixelement λ_2 und die Kopplung in der symmetrischen Q_{AB} -Mode über λ_1 . Weiterhin werden diese Kopplungen über die Elemente λ_3 (Q_{AB}) und λ_4 (Q.) auch für Anregungen in die Zustände 3 und 4 berücksichtigt. Die elektronische Wechselwirkung und damit die Aufspaltung zwischen der bindenden und antibindenden $d_{x^2-y^2}$ -Kombinationen sowie die Separation der d_{z^2} -angeregten Zustände werden durch die Größen Δ_1 und Δ_2 berücksichtigt. Weiterhin existiert eine Konfigurationswechselwirkung ζ , die Zustände gleicher Symmetrie mischt.

Das Modell erlaubt die Berechnung aller vibronischen Levels sowie der Übergangs-Intensitäten von den besetzten in alle höhergelegenen Niveaus und damit eine Simulation der IVCT-Banden.

Die charakteristische Temperaturabhängigkeit der niederenergetischen Banden in den Festkörperspektren macht zur zufriedenstellenden Simulation die Einführung eines temperaturabhängigen Parameters notwendig, um die Spektren sowohl bei hohen als auch bei tiefen Temperaturen wiedergeben zu können. Zur Beschreibung der Spektren bei tiefen Temperaturen wurde daher temperaturabhängig ein Asymmetrieparameter eingeführt, der zur Folge hat, daß die beiden Metallzentren der Untereinheiten bei tiefen Temperaturen nicht mehr identisch sind. Physikalische Interpretation dieser Asymmetrie ist eine Verzerrung des Kristalls aufgrund der unterschiedlichen Bindungslängen in den Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Metalloccen-Einheiten.

Mit diesem vibronischen Vier-Zustands-CI-Modell unter Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung sowie der temperaturabhängigen Asymmetrie ließen sich die experimentellen Absorptions-Spektren zufriedenstellend simulieren.

Die Analyse ergab vibronische Kopplungsparameter λ_2 in der pseudo Jahn-Teller-aktiven Q-Mode von etwa 1.0 für alle diese Verbindungen. In Kombination mit den elektronischen Wechselwirkungsparametern Δ_1 von etwa 3000 cm^{-1} für die einfach-verbrückten Biferrocenium-Verbindungen und 6600 cm^{-1} für das doppelt-verbrückte Biferrocenylanium ergeben sich für alle hier untersuchten Systeme stark delokalisierte Grundzustände.

Bei tiefen Temperaturen werden die einfach-verbrückten Systeme asymmetrisch und es resultiert zunehmend eine entlang der Q-Koordinate verzerrte Struktur, entsprechend einer lokalisierten Valenzstruktur. Der entgegengesetzte Zustand bleibt jedoch in geringem Maße populiert, so daß von einer dynamischen Lokalisierung gesprochen werden kann, die das Phänomen des temperaturabhängigen Ladungs-Lokalisations-Delokalisationsübergangs der Mößbauer-Spektren erklärt.

Es existieren eine Vielzahl von weiteren gemischtvalenten Biferrocenium-Verbindungen, die interessante temperaturabhängige Mößbauer-Spektren zeigen. Diese sollten in der Zukunft hinsichtlich ihrer niederenergetischen Charge-Transfer-Banden untersucht werden, um weitere Informationen zu erhalten, die eine Überprüfung des vibronischen Vier-Zustands-CI-Modells ermöglichen. Insbesondere sind hierbei schwächer gekoppelte Systeme von Interesse, die eine höhere Lokalisation zeigen und daher wahrscheinlich exaktere Ergebnisse zur Kopplung der antisymmetrischen Mode liefern können. Bei tiefen Temperaturen ergaben sich Diskrepanzen zwischen experimenteller und simulierter Intensität der Banden. Weitere Untersuchungen unter Verwendung anderer Formalismen zur Bestimmung der Dipolintensität müssen zeigen, ob und inwieweit sich das Modell noch verbessern läßt.

Zusammenfassung und Ausblick

12 Anhang

12.1 Vibronische Matrix

Abbildung 12-2 zeigt als Beispiel die vibronische Matrix, die aus der Analyse der optischen Spektren mit dem vibronischen Vier-Zustands-CI-Modell resultiert. Die hier dargestellte Matrix berücksichtigt drei Schwingungsmoden, so daß die Dimension überschaubar ist. Die niedrigsten Schwingungsniveaus sind unten rechts zu finden.

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
+	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1
	el	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
1	3 0 1	WH		ζ																					
2	3 0 2		$\Delta+WH$		ζ																				
3	3 0 3			$\Delta+\Delta_2+WH$																					
4	3 0 4				$\Delta+\Delta_2+WH$																				
5	2 0 1		$R\lambda_1$			WH		ζ		$2R\lambda_2$	λ_2														
6	2 0 2		$R\lambda_1$	λ_1		$\Delta+WH$		ζ	λ_2	$-2R\lambda_2$															
7	2 0 3			λ_3				$\Delta+\Delta_2+WH$				$2R\lambda_4$	λ_4												
8	2 0 4				λ_3			$\Delta+\Delta_2+WH$				λ_4	$-2R\lambda_4$												
9	2 1 1								WH		ζ														
10	2 1 2									$\Delta+WH$		ζ													
11	2 1 3											$\Delta+\Delta_2+WH$													
12	2 1 4											$\Delta+\Delta_2+WH$													
13	1 0 1						$R\lambda_1$							WH		ζ	$2R\lambda_2$	λ_2							
14	1 0 2						$R\lambda_1$	λ_1						$\Delta+WH$		ζ	λ_2	$-2R\lambda_2$							
15	1 0 3							λ_3								$\Delta+\Delta_2+WH$			$2R\lambda_4$	λ_4					
16	1 0 4								λ_3							$\Delta+\Delta_2+WH$			λ_4	$-2R\lambda_4$					
17	1 1 1									$R\lambda_1$	λ_1						WH		ζ		$2R\lambda_2$	λ_2			
18	1 1 2									$R\lambda_1$	λ_1						$\Delta+WH$		ζ	λ_2	$-2R\lambda_2$				
19	1 1 3										λ_3								$\Delta+\Delta_2+WH$				$2R\lambda_4$	λ_4	
20	1 1 4											λ_3							$\Delta+\Delta_2+WH$				λ_4	$-2R\lambda_4$	
21	1 2 1																			WH		ζ			
22	1 2 2																				$\Delta+WH$		ζ		
23	1 2 3																					$\Delta+\Delta_2+WH$			
24	1 2 4																						$\Delta+\Delta_2+WH$		

Abbildung 12-1: Matrix zur die Analyse der optischen Spektren mit dem vibronischen Vier-Zustands-CI-Modell unter Berücksichtigung der Asymmetrie nach Gasyna sowie jeweils drei Schwingungsmoden.

Die diagonalen Elemente WH beinhalten die Energien der jeweiligen Schwindungsenergien. Hinzu kommen die Wechselwirkungsenergie Δ_1 zwischen den benachbarten Zuständen 1 und

Anhang

2 sowie die Separation der angeregten Zustände 3 und 4. λ_1 koppelt Zustände, die sich in der geraden (+) Q_{AB} -Schwingungsmode unterscheiden, während λ_2 Schwingungs-Zustände miteinander koppelt, die sich in der ungeraden Mode (-) unterscheiden. Weiterhin werden die elektronischen Zustände 1 und 3 sowie 2 und 4 über das Off-diagonale Element ζ gemischt.

Die Asymmetrie führt zu weiteren Kopplungstermen in der asymmetrischen Mode zwischen den elektronischen Zuständen 1 und 2 sowie 3 und 4, während in der symmetrischen Mode nur zusätzliche Terme zwischen den elektronischen Zuständen 1 und 2 liefert, da die Zustände 3 und 4 in dieser Mode nur gegenüber dem Grundzustand verschoben sind.

Im Falle der Berücksichtigung der Asymmetrie nach PKS werden dieselben diagonalen Matrixelemente sowie die Off-diagonalen Elemente ζ , λ_1 , λ_2 , λ_3 , und λ_4 erhalten. Die Asymmetrie wirkt über die zusätzlichen Off-diagonalen Elemente $W2$ und $W4$, die die elektronischen Zustände 1 und 2 sowie 3 und 4 miteinander mischen.

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
+		3	3	3	3	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
-		0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1	2	2	2	2
	el	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
1	3	0	1	$W1$	$W2$	ζ																			
2	3	0	2	$\Delta+W1$	ζ																				
3	3	0	3		$\Delta+\Delta2+W1$	$W4$																			
4	3	0	4			$\Delta+\Delta2+W1$																			
5	2	0	1			$W1$	$W2$	ζ				λ_1													
6	2	0	2				$\Delta+W1$		ζ		λ_2														
7	2	0	3					$\Delta+\Delta2+W1$	$W4$					λ_4											
8	2	0	4						$\Delta+\Delta2+W1$																
9	2	1	1							$W1$	$W2$	ζ													
10	2	1	2								$\Delta+W1$	ζ													
11	2	1	3									$\Delta+\Delta2+W1$	$W4$												
12	2	1	4										$\Delta+\Delta2+W1$												
13	1	0	1											$W1$	$W2$	ζ		λ_2							
14	1	0	2												$\Delta+W1$		ζ	λ_1							
15	1	0	3													$\Delta+\Delta2+W1$	$W4$						λ_4		
16	1	0	4														$\Delta+\Delta2+W1$						λ_4		
17	1	1	1															$W1$	$W2$	ζ				λ_2	
18	1	1	2																$\Delta+W1$		ζ	λ_2			
19	1	1	3																	$\Delta+\Delta2+W1$	$W4$				λ_4
20	1	1	4																		$\Delta+\Delta2+W1$				λ_4
21	1	2	1																			$W1$	$W2$	ζ	
22	1	2	2																				$\Delta+W1$		ζ
23	1	2	3																					$\Delta+\Delta2+W1$	$W4$
24	1	2	4																						$\Delta+\Delta2+W1$

Abbildung 12-2: Matrix zur die Analyse der optischen Spektren mit dem Vier-Zustands-CI-Modell unter Berücksichtigung der Asymmetrie nach PKS sowie jeweils drei Schwingungsmoden.

12.2 Charaktertafeln

Cs	E	σ_h	linear, rotations	quadratic
A'	1	1	x, y, Rz	$x^2, y^2, z^2,$ xy
A''	1	-1	z, Rx, Ry	yz, xz

C2h	E	C2 (z)	i	σ_h	linear, rotations	quadratic
Ag	1	1	1	1	Rz	$x^2, y^2, z^2,$ xy
Bg	1	-1	1	-1	Rx, Ry	xz, yz
Au	1	1	-1	-1	z	
Bu	1	-1	-1	1	x, y	

C2v	E	C2 (z)	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	linear, rotations	quadratic
A1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A2	1	1	-1	-1	Rz	xy
B1	1	-1	1	-1	x, Ry	xz
B2	1	-1	-1	1	y, Rx	yz

D2h	E	C2 (z)	C2 (y)	C2 (x)	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	linear, rotations	quadratic
Ag	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B1g	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	Rz	xy
B2g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	Ry	xz
B3g	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	Rx	yz
Au	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B1u	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B2u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B3u	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

Anhang

D5h	E	2C5	2(C5)2	5C'2	h	2S5	2(S5)3	5σv	linear, rotations	quadratic
A'1	1	1	1	1	1	1	1	1		x ² +y ² , z ²
A'2	1	1	1	-1	1	1	1	-1	Rz	
E'1	2	2cos(2π/5)	2cos(4π/5)	0	2	2cos(2π/5)	2cos(4π/5)	0	(x, y)	
E'2	2	2cos(4π/5)	2cos(2π/5)	0	2	2cos(4π/5)	2cos(2π/5)	0		(x ² -y ² , xy)
A''1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
A''2	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	z	
E''1	2	2cos(2π/5)	2cos(4π/5)	0	-2	-2cos(2π/5)	-2cos(4π/5)	0	(Rx, Ry)	(xz, yz)
E''2	2	2cos(4π/5)	2cos(2π/5)	0	-2	-2cos(4π/5)	-2cos(2π/5)	0		

D5d	E	2C5	2(C5)2	5C'2	i	2(S10)3	2S10	5σd	linear, rotations	quadratic
A1g	1	1	1	1	1	1	1	1		x ² +y ² , z ²
A2g	1	1	1	-1	1	1	1	-1	Rz	
E1g	2	2cos(2π/5)	2cos(4π/5)	0	2	2cos(2π/5)	2cos(4π/5)	0	(Rx, Ry)	(xz, yz)
E2g	2	2cos(4π/5)	2cos(2π/5)	0	2	2cos(4π/5)	2cos(2π/5)	0		(x ² -y ² , xy)
A1u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
A2u	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	z	
E1u	2	2cos(2π/5)	2cos(4π/5)	0	-2	-2cos(2π/5)	-2cos(4π/5)	0	(x, y)	
E2u	2	2cos(4π/5)	2cos(2π/5)	0	-2	-2cos(4π/5)	-2cos(2π/5)	0		

13 Abbildungs-, Tabellen- und Abkürzungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Schematische Darstellung eines gemischtvalenten Dimers.	1
Abbildung 1-2: Potentialkurven für die unterschiedlich starke elektronische Kopplung in gemischtvalenten Verbindungen nach Robin und Day Nomenklatur.	2
Abbildung 1-3: Creutz Taube Ion (μ -Pyrazin-bis-(pentamminruthenium) ⁵⁺).	2
Abbildung 1-4: Beispiele zur Verknüpfung von Metallocenen zu Bi- und Termetallocenen.	3
Abbildung 2-1: Schematische Darstellung zu Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung im Mößbauer-Experiment.	10
Abbildung 2-2: Mößbauer-Spektren von Ferrocen bei 80 und 300 K.	11
Abbildung 2-3: Temperaturabhängige Mößbauer-Spektren von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat.	12
Abbildung 2-4: Temperaturabhängige Mößbauer-Spektren von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid.	14
Abbildung 2-5: Mößbauer-Spektren von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat.	15
Abbildung 2-6: Mößbauer-Spektren von Ferrocenium-Triiodid bei 300 und 80 K.	17
Abbildung 2-7: Mößbauer-Spektren von Ferrocenium-Hexafluorophosphat.	17
Abbildung 2-8: Mößbauer-Spektren von Biferrocen bei 80 und 300 K.	18
Abbildung 2-9: Temperaturabhängiger Verlauf der Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung von Biferrocenium-Triiodid.	20
Abbildung 2-10: Temperaturabhängige Mößbauer-Spektren von Biferrocenium-Triiodid.	21
Abbildung 2-11: Temperaturabhängiger Verlauf von Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid.	22
Abbildung 2-12: Temperaturabhängige Mößbauer-Spektren von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid.	24
Abbildung 2-13: Mößbauer-Spektrum von Biferrocenylen bei 300K und 80 K.	25
Abbildung 2-14: Mößbauer-Spektren von Biferrocenylen-Triiodid bei 300 K und 80 K.	25
Abbildung 2-15: links: Temperaturabhängiger Verlauf der Quadrupolaufspaltung einer Mischung aus Biferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 4:1, rechts: Vergleich der Quadrupolaufspaltung mit reinem Biferrocenium-Triiodid.	28
Abbildung 2-16: Temperaturabhängige Mößbauer-Spektren einer Mischung aus Biferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 4:1.	29
Abbildung 2-17 Mößbauer-Spektrum einer Mischung aus Biferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 20:1.	30
Abbildung 2-18: links: temperaturabhängiger Verlauf der Quadrupolaufspaltung einer Mischung aus 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 12:1; rechts: Vergleich mit reinem 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid.	32
Abbildung 2-19: Temperaturabhängige Mößbauer-Spektren von einer Mischung aus 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 12:1.	33
Abbildung 2-20: Temperaturabhängige Mößbauer-Spektren von einer Mischung aus 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 10:1.	34

Abbildungs-, Tabellen- und Abkürzungsverzeichnis

Abbildung 2-21: Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung einer Mischung aus 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 10:1.	35
Abbildung 2-22: 300 K Mößbauer-Spektrum einer 8:1 Mischung aus 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid.	36
Abbildung 2-23: Temperaturabhängige Mößbauer-Spektren einer Mischung aus 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 4:1.	37
Abbildung 2-24: Mößbauer-Spektren einer Mischung aus 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 4:1	38
Abbildung 2-25: Erklärung der beobachteten Temperaturabhängigkeit der Mößbauer-Spektren.	39
Abbildung 2-26: Schematische Darstellung der Mischkristallbildung im Biferrocenium-Triiodid.	41
Abbildung 3-1: Optimierte Strukturen von Ferrocen ohne Vorgabe einer Symmetrie Fc (links) und in der ekliptischen Konformation (D_{5d} ; rechts).	47
Abbildung 3-2: MO-Schemata (B3LYP/LANL2DZ) von Ferrocen und Cobaltocenium-Ion.	48
Abbildung 3-3: Optimierte Struktur (BP86, LANL2DZ) des Cobaltocenium-Kations.	48
Abbildung 3-4: MO-Schemata (BP86/LANL2DZ) von Ferrocen (links) und Cobaltocenium-Ion (rechts).	51
Abbildung 3-5: Optimierte Struktur FcCc⁺ (B3LYP/LANL2DZ) mit Untereinheits- und molekularem Koordinatensystem.	52
Abbildung 3-6: MO-Schema des Ferrocenyl-Cobaltocenium-Ions basierend auf der optimierten Struktur FcCc⁺ (B3LYP/LANL2DZ).	54
Abbildung 3-7: Optimierte Struktur BFFeCo⁺ (B3LYP/LANL2DZ) mit Untereinheits- und molekularem Koordinatensystem.	55
Abbildung 3-8: MO-Schema von BFFeCo⁺ (B3LYP/LANL2DZ).	56
Abbildung 3-9: Optimierte Struktur Fc₂ (BP86/LANL2DZ) von Biferrocen mit Untereinheits- und molekularem Koordinatensystem.	58
Abbildung 3-10: MO-Schema von Biferrocen (BP86/LANL2DZ).	59
Abbildung 3-11: Optimierte Struktur (BP86/LANL2DZ) von Biferrocenylen BFFe₂ .	60
Abbildung 3-12: MO-Schema (BP86/LANL2DZ) von Biferrocenylen.	61
Abbildung 3-13: Molekülorbital-Schema des Ferrocenium-Ions (BP86/LANL2DZ).	64
Abbildung 3-14 MO-Schema des Ferrocenium-Ions (B3LYP/LANL2DZ).	65
Abbildung 3-15: Optimierte Struktur (BP86/LANL2DZ) des Biferrocenium-Ions Fc₂⁺ mit Untereinheits- und molekularem Koordinatensystem.	66
Abbildung 3-16: MO-Schema des Biferrocenium-Ions (BP86/LANL2DZ).	68
Abbildung 3-17: Optimierte Struktur (BP86) des Biferrocenylenium-Ions BFFe₂⁺ mit Untereinheits- und molekularem Koordinatensystem.	69
Abbildung 3-18: MO-Schema des Biferrocenylenium-Kations (BP86/LANL2DZ).	70
Abbildung 4-1: UV-VIS-Spektrum von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat (FcCcPF₆) und Ferrocenylen-Cobaltocenylum-Hexafluorophosphat (BFFeCoPF₆) sowie deren monomere Bestandteile Ferrocen (Fc) und Cobaltocenium-Hexafluorophosphat (CcPF₆) jeweils in Acetonitril.	74
Abbildung 4-2: Peak-Fit-Analysen der optischen Spektren von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat (FcCcPF₆).	75

Abbildung 4-3: Peak-Fit-Analysen der optischen Spektren von Ferrocenylen-Cobaltocenylum-Hexafluorophosphat (BFFeCoPF ₆).	76
Abbildung 4-4: Detaillierte Darstellung der niederenergetischen Region der optischen Spektren von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat (FcC ₆ PF ₆) und Ferrocenylen-Cobaltocenylum-Hexafluorophosphat (BFFeCoPF ₆) sowie deren monomere Bestandteile Ferrocen (Fc) und Cobaltocenium-Hexafluorophosphat (C ₆ PF ₆) jeweils in Acetonitril.	76
Abbildung 4-5: Lösungsmittelabhängigkeit der Banden I und III von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat.	77
Abbildung 4-6: Lösungsmittelabhängigkeit der niederenergetischen Bande I von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat (FcC ₆ PF ₆) und Ferrocenylen-Cobaltocenylum-Hexafluorophosphat (BFFeCoPF ₆).	78
Abbildung 4-7: UV-VIS-NIR-MIR-Spektrum von Biferrocenium-Hexafluorophosphat (Fc ₂ PF ₆) zusammen mit denen der formal enthaltenen Untereinheiten Ferrocen (Fc) und Ferrocenium-Hexafluorophosphat (FcPF ₆) sowie der neutralen Stammverbindung Biferrocen (Fc ₂) in Acetonitril-d ₃ .	83
Abbildung 4-8: UV-VIS-NIR-Spektrum von Ferrocenium-Hexafluorophosphat, 300 K, KBr-Pressling.	83
Abbildung 4-9: UV-VIS-NIR-MIR-Daten von Biferrocenium-Hexafluorophosphat (Fc ₂ PF ₆), Ferrocen (Fc) und Ferrocenium-Hexafluorophosphat (FcPF ₆) sowie Biferrocen (Fc ₂) in Acetonitril-d ₃ .	84
Abbildung 4-10: Niederenergetischer Bereich der optischen Spektren von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid in Dichlormethan und Acetonitril, CaF ₂ -Zelle (300 K).	84
Abbildung 4-11: Peak-Fit-Analyse der niederenergetischen Übergänge im 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid	85
Abbildung 4-12: VIS-NIR-MIR-Spektren von Biferrocenium-Triiodid (Fc ₂ I ₃) und 1'-1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid (Et ₂ Fc ₂ I ₃) in KBr-Presslingen (300 K).	86
Abbildung 4-13: Peak-Fit-Analyse der KBr Spektren von Biferrocenium-Triiodid und Diethylbiferrocenium-Triiodid).	87
Abbildung 4-14: Temperaturabhängigkeit der Festkörperspektren (KBr) von Biferrocenium-Triiodid.	87
Abbildung 4-15: Temperaturabhängigkeit der Festkörperspektren (KBr) von 1'-1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid (Et ₂ Fc ₂ I ₃).	88
Abbildung 4-16: MIR-NIR-Absorptions-Spektrum von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid in einer Polystyrolmatrix.	88
Abbildung 4-17: UV-VIS-NIR-MIR-Spektren von Biferrocenylenium-Hexafluorophosphat (BFFe ₂ PF ₆) zusammen mit denen der formal enthaltenen Untereinheiten Ferrocen (Fc) und Ferrocenium-Hexafluorophosphat (FcPF ₆) in Acetonitril sowie der neutralen Stammverbindung Biferrocenylenium (BFFe ₂) in KBr, 300 K.	89
Abbildung 4-18: VIS-NIR-Spektrum von Biferrocenylenium-Hexafluorophosphat in Acetonitril.	91
Abbildung 4-19: Temperaturabhängigkeit der Festkörperspektren (KBr) von Biferrocenylenium-Triiodid.	91
Abbildung 5-1: Potentialdiagramme eines symmetrischen und asymmetrischen Class II gemischtvalenten Dimers.	103
Abbildung 5-2: Solvenzabhängigkeit des Bandenmaximums der Banden I von FcC ₆ PF ₆ und BFFeCoPF ₆ .	104

Abbildungs-, Tabellen- und Abkürzungsverzeichnis

Abbildung 6-1: Schematische Darstellung der gestörten Potentialtöpfe sowie resultierende vibronische Niveaus für $\lambda \gg \varepsilon$ sowie $\varepsilon \gg \lambda$ ($\varepsilon < 0$), jeweils für $\varepsilon = 0$ bzw. $\lambda = 0$.	118
Abbildung 6-2: Vereinfachtes MO-Schema der gemischtvalenten Verbindungen.	118
Abbildung 6-3: Mögliche niederenergetische Einelektronen-Zustände von Biferrocenium-Verbindungen.	119
Abbildung 6-4: Schematische Darstellung der antisymmetrischen (Q_-), symmetrischen (Q_+) und molekularen (Q_{AB}) Schwingungsmoden im Biferrocen.	120
Abbildung 6-5 Schematische Darstellung des vibronischen Vier-Zustands-CI-Modells.	125
Abbildung 6-6: Simulierte Absorptionsprofile und potentielle Energien entlang der q-Koordinate für verschiedene vibronische Wechselwirkungsparameter.	133
Abbildung 6-7: Simulierte Absorptionsprofile in Anwesenheit einer Konfigurationswechselwirkung ($\zeta=1000 \text{ cm}^{-1}$) sowie potentielle Energien entlang der q-Koordinate.	135
Abbildung 6-8: Simulierte Absorptionsprofile und potentielle Energien entlang der q-Koordinate.	136
Abbildung 6-9: Der Einfluß der Asymmetrie auf das Absorptionsprofil.	137
Abbildung 6-10: Der Einfluß der Asymmetrie auf das Absorptionsprofil in Anwesenheit einer Konfigurationswechselwirkung ($\zeta= 1000 \text{ cm}^{-1}$).	138
Abbildung 6-11: Der Einfluß der Asymmetrie auf das Absorptionsprofil.	139
Abbildung 6-12: Der Einfluß der Asymmetrie auf das Absorptionsprofil in Anwesenheit einer Konfigurationswechselwirkung ($\zeta= 1000 \text{ cm}^{-1}$).	140
Abbildung 6-13: Der Einfluß der Temperatur auf das simulierte Absorptionsprofil.	141
Abbildung 6-14: Wahrscheinlichkeitsverteilung entlang der q-Koordinate für unterschiedlich stark delokalisierte Systeme.	143
Abbildung 6-15: Ergebnisse der Single-Point Energien der $d_{x^2-y^2}$ -, d_{xy} - und d_{z^2} -Orbitale von Ferrocen in Abhängigkeit einer Stauchung und Streckung des Moleküls.	145
Abbildung 6-16: Simulation der niederenergetischen Banden von Biferrocenium-Triiodid bei $T=300 \text{ K}$ sowie Wahrscheinlichkeitsverteilung entlang der Q-Koordinate.	147
Abbildung 6-17: Dreidimensionale Darstellung der Potentialhyperflächen des Vier-Zustands-CI-Modells für Biferrocenium-Triiodid bei $T=300 \text{ K}$.	148
Abbildung 6-18: Simulation der niederenergetischen Banden von Biferrocenium-Triiodid bei $T=10 \text{ K}$ mit $R=0.14$.	149
Abbildung 6-19: Simulation der niederenergetischen Banden von Biferrocenium-Triiodid bei $T= 300 \text{ K}$ mit $R= 0.14$ sowie bei $T=10 \text{ K}$ mit $R=0.00$.	149
Abbildung 6-20: Dreidimensionale Darstellung der Potentialhyperflächen des Vier-Zustands-CI-Modells für Biferrocenium-Triiodid bei $T=10 \text{ K}$.	150
Abbildung 6-21: Simulation der niederenergetischen Banden von Biferrocenium-Triiodid bei $T= 300 \text{ K}$ sowie Wahrscheinlichkeitsverteilung entlang der Q-Koordinate.	151
Abbildung 6-22: Dreidimensionale Darstellung der Potentialhyperflächen des Vier-Zustands-CI-Modells für Biferrocenium-Triiodid bei $T=300 \text{ K}$.	152
Abbildung 6-23: Simulation der niederenergetischen Banden von Biferrocenium-Triiodid bei $T=10 \text{ K}$ mit $W= 350 \text{ cm}^{-1}$.	152

Abbildung 6-24: Simulation der niederenergetischen Banden von Biferrocenium-Triiodid bei 300 K mit $W = 350 \text{ cm}^{-1}$ sowie bei $T = 10 \text{ K}$ mit $W = 0 \text{ cm}^{-1}$.	153
Abbildung 6-25: Dreidimensionale Darstellung der Potentialhyperflächen des Vier-Zustands-CI-Modells für Biferrocenium-Triiodid bei $T = 10 \text{ K}$.	153
Abbildung 6-26: Simulation der niederenergetischen Banden von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid bei $T = 300 \text{ K}$ sowie Wahrscheinlichkeitsverteilung entlang der Q-Koordinate.	155
Abbildung 6-27: Dreidimensionale Darstellung der Potentialhyperflächen des Vier-Zustands-CI-Modells für 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid bei $T = 300 \text{ K}$.	155
Abbildung 6-28: Simulation der niederenergetischen Banden von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid bei $T = 10 \text{ K}$ sowie Wahrscheinlichkeitsverteilung entlang der Q-Koordinate.	156
Abbildung 6-29: Simulation der niederenergetischen Banden von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid bei $T = 300 \text{ K}$ mit $R = 0.14$ sowie $T = 10 \text{ K}$ mit $R = 0$.	156
Abbildung 6-30: Dreidimensionale Darstellung der Potentialhyperflächen des Vier-Zustands-CI-Modells für 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid bei $T = 10 \text{ K}$.	157
Abbildung 6-31: Simulation der niederenergetischen Banden von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid bei $T = 300 \text{ K}$ sowie Wahrscheinlichkeitsverteilung entlang der Q-Koordinate.	158
Abbildung 6-32: Dreidimensionale Darstellung der Potentialhyperflächen des Vier-Zustands-CI-Modells für 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid bei $T = 10 \text{ K}$.	158
Abbildung 6-33: Simulation der niederenergetischen Banden von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid bei $T = 10 \text{ K}$ sowie Wahrscheinlichkeitsverteilung entlang der Q-Koordinate.	159
Abbildung 6-34: Simulation der niederenergetischen Banden von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid bei 300 K mit $W = 380 \text{ cm}^{-1}$ sowie bei $T = 10 \text{ K}$ mit $W = 0$.	160
Abbildung 6-35: Dreidimensionale Darstellung der Potentialhyperflächen des Vier-Zustands-CI-Modells für 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid bei $T = 10 \text{ K}$.	160
Abbildung 6-36: Raumtemperatur- und simuliertes Spektrum von Biferrocenylenium-Triiodid.	161
Abbildung 6-37: Dreidimensionale Darstellung der Potentialhyperflächen des Vier-Zustands-CI-Modells für Biferrocenylenium-Triiodid.	162
Abbildung 6-38: Tieftemperatur- und simuliertes Spektrum von Biferrocenylenium-Triiodid.	163
Abbildung 6-39: Vereinfachtes Molekülorbitalschema der Biferrocenium-Verbindungen zur Darstellung der niederenergetischen Banden IVCT-1 und IVCT-2.	164
Abbildung 7-1: MIR-FIR- (RbI) und Raman- sowie die entsprechenden berechneten Spektren von Ferrocen.	172
Abbildung 7-2: FT-Raman- und MIR-FIR-Spektren von Biferrocen und Biferrocenium-Triiodid.	173
Abbildung 7-3: MIR-FIR- (RbI) und Raman- sowie die entsprechenden berechneten Spektren von Biferrocen.	174
Abbildung 7-4: MIR-FIR- (RbI) und Raman- sowie die entsprechenden berechneten Spektren von Biferrocenylen.	175
Abbildung 8-1: ^1H - und ^{13}C - NMR-Spektrum von BFFeCoPF_6 .	177
Abbildung 8-2: Zweidimensionales COSY ^1H -NMR-Spektrum von BFFeCoPF_6 .	178
Abbildung 8-3: ^1H - und ^{13}C - NMR-Zuordnung von FcC_6PF_6 und BFFeCoPF_6 .	179
Abbildung 8-4: ^1H -NMR-Spektrum von 1',1'''-Diethylferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat.	180

Abbildungs-, Tabellen- und Abkürzungsverzeichnis

Abbildung 8-5: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von $1',1''$ -Diethylferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat.	181
Abbildung 8-6: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von $1',1''$ -Diethylferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat.	182
Abbildung 8-7: Mögliche (D_{5h}) Rotationsisomere doppelt-substituierter Metallocen-Verbindungen.	182
Abbildung 9-1: DSC-Messung von Biferrocenium-Triiodid (links) sowie einer Mischung aus Biferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 4:1.	184
Abbildung 9-2: Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme von Biferrocenium-Triiodid.	184
Abbildung 9-3: Pulverdiffraktogramm (PD) von Biferrocenium-Triiodid und Ferrocenylcobaltocenium-Triiodid.	185
Abbildung 9-4: PD einer Mischung aus $1',1''$ -Diethylbiferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid sowie das aus der Kristallstruktur berechnete theoretische PD von $\text{Et}_2\text{Fc}_2\text{I}_3$.	185
Abbildung 9-5: Magnetische Suszeptibilität von BFFeCoPF_6 nach chromatographischer Reinigung.	186
Abbildung 11-1: Vereinfachtes Molekülorbital-Schema der Biferrocenium-Verbindungen zur Darstellung der niederenergetischen Banden IVCT-1 und IVCT-2.	229
Abbildung 11-2: Vibronisches Vier-Zustands-CI-Modell sowie berücksichtigte Schwingungsmoden dieses Modells.	229
Abbildung 12-1: Matrix zur die Analyse der optischen Spektren mit dem vibronischen Vier-Zustands-CI-Modell unter Berücksichtigung der Asymmetrie nach Gasyna sowie jeweils drei Schwingungsmoden.	233
Abbildung 12-2: Matrix zur die Analyse der optischen Spektren mit dem Vier-Zustands-CI-Modell unter Berücksichtigung der Asymmetrie nach PKS sowie jeweils drei Schwingungsmoden.	234

Tabellen:

Tabelle 1-1: Übergangstemperaturen einiger gemischtvalenter Biferrocenium-Salze.	5
Tabelle 2-1: Mößbauer-Daten von Ferrocen bei 80 und 300 K.	11
Tabelle 2-2: Mößbauer-Daten von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat.	12
Tabelle 2-3: Mößbauer-Daten von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid.	13
Tabelle 2-4: Mößbauer-Daten von Ferrocenylen-Cobaltocenylum-Hexafluorophosphat.	16
Tabelle 2-5: Mößbauer-Daten von Ferrocenium-Triiodid bei 80 und 300 K.	16
Tabelle 2-6: Mößbauer-Daten von Ferrocenium-Hexafluorophosphat bei 80 und 300 K.	17
Tabelle 2-7: Mößbauer-Daten von Biferrocen bei 80 und 300 K.	18
Tabelle 2-8: Mößbauer-Daten von Biferrocenium-Triiodid.	19
Tabelle 2-9: Mößbauer-Daten von $1',1''$ -Diethylbiferrocenium-Triiodid.	23
Tabelle 2-10: Mößbauer-Daten von Biferrocenylen bei 300 K.	26
Tabelle 2-11: Mößbauer-Daten von Biferrocenylum-Triiodid bei 300 K und 80 K.	26
Tabelle 2-12: Mößbauer-Daten einer Mischung aus Biferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 4:1.	28

Tabelle 2-13: Mößbauer-Daten einer Mischung aus Biferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 20:1	30
Tabelle 2-14: Mößbauer-Daten einer Mischung aus 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 12:1.....	32
Tabelle 2-15: Mößbauer-Daten einer Mischung aus 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 10:1.....	35
Tabelle 2-16: Mößbauerspektroskopische Daten einer Mischung aus 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 8:1.....	36
Tabelle 2-17: Mößbauerspektroskopische Daten einer Mischung aus 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 4:1.....	37
Tabelle 2-18: Mößbauerspektroskopische Daten einer Mischung aus 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid und Ferrocenyl-Cobaltocenium-Triiodid im Verhältnis 4:1.....	38
Tabelle 3-1: Symmetrie der relevanten Molekülorbitale im Ferrocen in den Punktgruppen D_{5d} und D_{5h}	46
Tabelle 3-2: Ausgewählte berechnete und experimentelle strukturelle Daten (Elektronenbeugung in der Gasphase) für Ferrocen und Fc	47
Tabelle 3-3: Ausgewählte berechnete und experimentelle strukturelle Daten des Cobaltocenium-Kations.....	50
Tabelle 3-4: Ausgewählte berechnete strukturelle Daten von FcCc⁺	52
Tabelle 3-5: Ausgewählte strukturelle Daten von Ferrocenylen-Cobaltocenylum-Hexafluorophosphat und BFFeCo⁺	55
Tabelle 3-6: Ausgewählte berechnete und experimentelle geometrische Daten von Biferrocen und Fc₂	58
Tabelle 3-7: Ausgewählte berechnete und experimentelle (Kristallstruktur) geometrische Daten von Biferrocenylen und BFFe₂	60
Tabelle 3-8: Berechnete und ausgewählte geometrische Daten (Kristallstruktur des Hexafluorophosphats) für das Ferrocenium-Kation und Fc⁺	63
Tabelle 3-9: Ausgewählte berechnete und experimentelle (Kristallstruktur des Triiodids) geometrische Daten des Biferrocenium-Kations und Fc₂⁺	66
Tabelle 3-10: Ausgewählte berechnete und experimentelle geometrische Daten des Biferrocenylum-Kations (Kristallstruktur des Pikrat-Hemihydrochinons) sowie BFFe₂⁺	71
Tabelle 4-1: UV-VIS Daten von Ferrocenyl-Cobaltocenium-Hexafluorophosphat und Ferrocenylen-Cobaltocenylum-Hexafluorophosphat sowie für Ferrocen und Cobaltocenium-Hexafluorophosphat in Acetonitril und Dichlormethan.....	75
Tabelle 4-2: Bandenzuordnung sowie TD-DFT-Voraussagen der optimierten Strukturen FcCc⁺ und BFFeCo⁺	79
Tabelle 4-3: Lösungsmittelabhängigkeit der niederenergetischen Banden von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid.....	85
Tabelle 4-4: UV-VIS-NIR-MIR-Daten von Biferrocenylum-Hexafluorophosphat, Ferrocen und Ferrocenium-Hexafluorophosphat in Acetonitril sowie Biferrocenylum in KBr, 300 K.	90
Tabelle 5-1: Symmetrien der beteiligten Grenzorbitale der optimierten Strukturen von FcCcPF₆ (FcCc⁺) und BFFeCoPF₆ (BFFeCo⁺).....	94
Tabelle 5-2: Relevante Grenzorbitale Metall-Orbital-Beiträge der optimierten Struktur BFFeCo⁺	100

Abbildungs-, Tabellen- und Abkürzungsverzeichnis

Tabelle 5-3: Ergebnisse der Analyse der Banden I gemäß Gleichung 5-8 und 5-10 entsprechend eines niederenergetischen MMCT.	102
Tabelle 6-1: Ergebnisse der Analyse der IVCT-Bande von Biferrocenium-Triiodid; Berücksichtigung der Asymmetrie nach Gasyna.	150
Tabelle 6-2: Ergebnisse der Analyse der IVCT-Bande von Biferrocenium-Triiodid; Berücksichtigung der Asymmetrie nach PKS.	154
Tabelle 6-3: Ergebnisse der Analyse der IVCT-Bande von 1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid; Berücksichtigung der Asymmetrie nach Gasyna.	157
Tabelle 6-4: Ergebnisse der Analyse der IVCT-Bande von Biferrocenium-Triiodid; Berücksichtigung der Asymmetrie nach PKS.	161
Tabelle 6-5: Ergebnisse der Analyse der IVCT-Banden von Biferrocenylenium-Triiodid.	163
Tabelle 7-1: Zuordnung der Schwingungs-spektroskopischen Daten von Ferrocen.	172
Tabelle 7-2: Zuordnung der Schwingungs-spektroskopischen Daten von Biferrocen.	174
Tabelle 7-3: Zuordnung der Schwingungs-spektroskopischen Daten von Biferrocenylen.	176

Abkürzungsverzeichnis:

BFFe ₂ PF ₆	Biferrocenylenium-Hexafluorophosphat
BFFeCoPF ₆	Ferrocenylen-Cobaltocenylenium-Hexafluorophosphat
Cc	Cobaltocen
Cp	Cyclopentadienyl-
Et ₂ FcI ₃	1',1'''-Diethylbiferrocenium-Triiodid
Et ₂ FcCcPF ₆	1',1'''-Diethylferrocenyl-Cobaltocenylenium-Hexafluorophosphat
Fc	Ferrocen
Fc ₂	Biferrocen
FcCcPF ₆	Ferrocenyl-Cobaltocenylenium-Hexafluorophosphat
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
IVCT	intervalenter Charge Transfer
LUMO	niedrigstes besetztes Molekülorbital
MMCT	Metall-Metall Charge Transfer
SOMO	einfach besetztes Molekülorbital
VBCI	Valence Bond Configuration Interaction
VCCI	Vibronic Coupling Configuration Interaction

14 Literaturverzeichnis

- ¹ Hush, N. S. *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 357.
- ² Hush, N. S. *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 391.
- ³ Robin, M. B.; Day, P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247.
- ⁴ D'Alessandro, D. M.; Keene, R. F. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 424.
- ⁵ Demadis, K. D., Hartshorn, C. M., Meyer, T. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2655.
- ⁶ Creutz, C. *Prog. Inorg. Chem.*, **1983**, *30*, 1.
- ⁷ Crutchley, R. J. *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 273.
- ⁸ Creutz, C.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3988.
- ⁹ Creutz, C.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1086.
- ¹⁰ Siehe beispielsweise *Coord Chem. Rev.* **2005**, *249*, Issue 1-3.
- ¹¹ Kealy, F. J.; Paulsen, P. L. *Nature*, **1951**, *168*, 1039.
- ¹² W. Moffit, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 3386.
- ¹³ Dahl, J. P.; Ballhausen, C. J. *Kgl. Dan. Vidensk. Selsk., Mat.-Fys. Medd.* **1961**, *No 5*, 33.
- ¹⁴ Matsen, F. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2023.
- ¹⁵ Scott, D. R.; Becker, R. S. *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 516.
- ¹⁶ Barlow, S.; O'Hare, D. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 637.
- ¹⁷ Sano, H. *Hyperfine Interact.* **1990**, *53*, 97.
- ¹⁸ Hendrickson, D. N. *NATO Asi Ser. Ser. C* **1991**, *343*, 67.
- ¹⁹ Dong, T.-Y.; Chang, L.-S.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M. *Organometallics*, **2002**, *21*, 4192.
- ²⁰ Oda, T.; Nakashima, S.; Okuda, T. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5376.
- ²¹ Morrison, W. H. Jr.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2331.
- ²² Richardson, D. E.; Taube, H. *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*, 107.
- ²³ Jones, S. C.; Barlow, S.; O'Hare, D. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4473.
- ²⁴ Dong, T.-Y.; Hendrickson, D. N.; Iwai, K.; Cohn, M. J.; Geib, S. J.; Rheingold, A. L.; Sano, H. Motoyama; I. Nakashima, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7996.
- ²⁵ Webb, R. J.; Dong, T. Y.; Pierpont, C. G.; Boone, S. R.; Chadha, R. K.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4806.
- ²⁶ Dong, T. Y.; Huang, C.-H.; Chang, C.-K.; Wen, Y.S.; Lee, S.-L.; Chen, J.-A.; Yeh, W.-Y.; Yeh, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6357.
- ²⁷ Iijima, S.; Saida, R.; Motoyama, I.; Sano, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 1375.
- ²⁸ Nakashima, S.; Nishimori, A.; Masuda, Y.; Sano, H.; Sorai, M. *J. Phys. Chem. Solids* **1991**, *52*, 1169.
- ²⁹ Boukheddaden, K.; Linares, J.; Varret, F. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 14070.
- ³⁰ T. Kambara, D. N. Hendrickson, T. -Y. Dong, M. J. Cohn, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 2362.
- ³¹ K. Boukheddaden, J. Linares, F. Varret, *Phys. Rev. B.* **1994**, *49*, 15659.
- ³² Klokishner, S.; Linares, J.; Varret, F. *Chem. Phys.* **1998**, *226*, 171.
- ³³ Dong, T.-Y.; Kambara, T.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5857.
- ³⁴ Dong, T.-Y.; Kambara, T.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4423.

Literatur

- ³⁵ Cohn, M. J.; Dong, T.-Y.; Hendrickson, D. N.; Geib, S. J.; Rheingold, A. L. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1095.
- ³⁶ Dong, T.-Y.; P.-H. Ho, X.-Q. Lai, Z.-W. Lin, K.-J. Lin *Organometallics*, **2000**, *19*, 1096.
- ³⁷ P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2024.
- ³⁸ Schwarzhans, K. E.; Schottenberger, H. *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 1493.
- ³⁹ Brüggeler, P.; Jaitner, P.; Schottenberger, H.; Schwarzhans, K. E. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, C53.
- ⁴⁰ Smart, J. C., Pinsky, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1009.
- ⁴¹ Le Vanda, C.; Bechgaard, K.; Cowan, D. O.; Müller-Westhoff, U. T.; Eilbracht, P.; Candela, G. A.; Collins, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3181.
- ⁴² Woodward, J. *Philos. Trans. Roy. Soc. London*, **1724**, *33*, 15.
- ⁴³ R. L. Fulton, M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 1059.
- ⁴⁴ R. L. Fulton, M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 2280.
- ⁴⁵ Piepho, S. B.; Krausz, E. R.; Schatz, P. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *100*, 2996.
- ⁴⁶ Mößbauer, R. L. *Z. Physik*, **1958**, *151*, 124.
- ⁴⁷ D. N. Hendrickson, *Mixed Valency Systems: Applications in Chemistry, Physics and Biology*, Kluver **1991**, S. 67ff.
- ⁴⁸ Gol'danskii, V. I.; Makarov, E. F.: *Chemical Applications of Mößbauer Spectroscopy*. New York-London: Academic Press 1986, S. 33, 102.
- ⁴⁹ Herber, R. H.; Nowik, I. *Hyperfine Interact.* **2001**, *144/145*, 249.
- ⁵⁰ Nowik, I; Herber, R. H. *J. Phys. Chem. Solids* **2003**, *64*, 313.
- ⁵¹ Herber, R. H.; Nowik, Israel; Matsuo, Y.; Toganoh, M.; Kuninobu, Y.; Nakamura, E. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5629.
- ⁵² Collins, R. L. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1072.
- ⁵³ Watanabe, M.; Sano, H. *Chem. Lett.* **1989**, 1345.
- ⁵⁴ Greenwood, N. N., Gibb, T. C., *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd, London, 1971, S 233.
- ⁵⁵ Houlton, A., Miller, J. R., Roberts, R. M. G., Silver, J. *J. Chem. Soc. Dalton*, 1990, 2181.
- ⁵⁶ Houlton, A., Miller, J. R., Roberts, R. M. G., Silver, J. *J. Chem. Soc. Dalton*, **1991**, 467.
- ⁵⁷ Varret, F.; Boukhddaden, K. *Chem. Phys.* **1996**, *212*, 487.
- ⁵⁸ Boukhddaden, K; Lineares, J.; Varret, *Chem. Phys.* **1993**, *172*, 239.
- ⁵⁹ Sorai, M.; Nishimori, A.; Hendricksson, D. N.; Dong, T.-Y.; Cohn, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4266.
- ⁶⁰ Z.-F. Xu, Y. Xie, W.-L. Feng, H. F. Schäfer, III *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2716
- ⁶¹ S. Coriani, A. Haaland, T. Helgaker, P. Jørgensen *Chem. Phys. Chem.* **2006**, *7*, 245.
- ⁶² H. Rabah, J. Guillin, A. Cereze-Ducouret, J.-M. Greneche, D. Talham, K. Boukheddaden, J. Linares, F. Varret *Hyperfine Interactions* **1993**, *77*, 51.
- ⁶³ F. J. Kealy, P. L. Paulsen, *Nature*, **1951**, *168*, 1039.
- ⁶⁴ S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
- ⁶⁵ G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125.
- ⁶⁶ E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **1952**, *B7*, 378.
- ⁶⁷ F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 1990, S. 245.

-
- ⁶⁸ Y. S. Sohn, D. N. Hendrickson, H. B. Gray, *J Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3603.
- ⁶⁹ S. Evans, M. L. H. Green, B. Jewitt, A. F. Orchard, C. F. Pygall, *J. C. S. Faraday II* **1972**, *68*, 1847.
- ⁷⁰ E. M. Schusterovitch, M. E. Dyatkina *Dokl. Akad. Nauk. USSR* **1959**, *123*, 1234.
- ⁷¹ E. M. Schusterovitch, M. E. Dyatkina *J. Struct. Chem. (USSR)* **1960**, *1*, 98.
- ⁷² A. Haaland, J. E. Nielsson, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 2653.
- ⁷³ R. K. Bohn, A. Haaland, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 470.
- ⁷⁴ A. Haaland, *Top. Curr. Chem.* **1975**, *53*, 1.
- ⁷⁵ A. Haaland, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1979**, *15*, 276.
- ⁷⁶ Sens, I. Müller, A. *Acta Crystallogr.* **1992**, *C48*, 742.
- ⁷⁷ A. C. McDonald, J. Trotter, *Acta Cryst.* **1964**, *17*, 872.
- ⁷⁸ M. R. Churchill, J. Wormald, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1970.
- ⁷⁹ T. Bernstein, F. H. Herbstein, *Acta Cryst.* **1968**, *B24*, 1640.
- ⁸⁰ R. Martinez, A. Tiripicchio, *Acta Cryst.* **1990**, *C46*, 202.
- ⁸¹ Y. S. Sohn, D. N. Hendrickson, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3233.
- ⁸² R. Prins, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 603.
- ⁸³ S. Evans, M. L. H. Green, B. Jewitt, A. F. Orchard, C. F. Pygall, *J. C. S. Faraday II* **1972**, *68*, 1847.
- ⁸⁴ M. Hillman, A. Kvik, *Organometallics*, **1983**, *2*, 1780.
- ⁸⁵ D. O. Cowan, F. Kaufman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 219.
- ⁸⁶ F. Kaufman, D. O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6198.
- ⁸⁷ D. O. Cowan, C. LeVanda, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 9271.
- ⁸⁸ W. H. Morrison, Jr., D. N. Hendrickson, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 380.
- ⁸⁹ C. LeVanda, K. Bechgaard, D. O. Cowan, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2700.
- ⁹⁰ Powers, M. J., Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4393.
- ⁹¹ Talham, D. R.; Cowan, D. O. *Organometallics* **1984**, *3*, 1712.
- ⁹² Lowery, M. D., Hammack, W. S., Drickamer, H. G., Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8019.
- ⁹³ Sinha, U., Lowery, M. D., Hammack, W. S., Hendrickson, D. N., Drickamer, H. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7340.
- ⁹⁴ Sinha, U., Lowery, M. D., Walter, W. L., Drickamer, H. G., Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2471.
- ⁹⁵ Talham, D. R.; Cowan, D. O. *Organometallics* **1984**, *3*, 1712.
- ⁹⁶ Tuczec, F.; Solomon, E.I. *Comprehensive Coordination Chemistry II, Vol. 1*, Lever, A.B.P. (Ed.) Elsevier, Oxford (2004) S. 541.
- ⁹⁷ Tuczec, F.; Solomon, E.I. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219-221*, 1075.
- ⁹⁸ Barlow, S. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 7047.
- ⁹⁹ Die in Ref 98 elektrochemisch für ΔG° erhaltenen Werte sind nahezu Lösungsmittel unabhängig. Daher wurde ein mittlerer Wert von 10600 cm^{-1} verwendet.
- ¹⁰⁰ Die Werte für η und D_s stammen aus: (a) Chang, J. P.; Fung, E. Y.; Curtis, J. C. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4233.
(b) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 67th ed.; CRC press, inc., Boca Raton, Florida, 1987.
- ¹⁰¹ McManis, G. E.; Nielson, R. M.; Weaver, M. *J Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1827.

Literatur

- ¹⁰² Lichtenberger, D. L.; Fan, H.-J.; Gruhn, N. E. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 666, 75.
- ¹⁰³ Morrison, W. H. Jr.; Krogsrud, S.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1998.
- ¹⁰⁴ Mueller-Westerhoff, U. T.; Eilbracht, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 9272.
- ¹⁰⁵ K. Y. Wong, P. N. Schatz *Progr. Inorg. Chem.* **1981**, 28, 369.
- ¹⁰⁶ S. B. Piepho *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6319.
- ¹⁰⁷ J. R. Reimers, N. S. Hush, *Chem. Phys.* **1996**, 208, 117.
- ¹⁰⁸ Z. Gasyna, P. N. Schatz, M. E. Boyle *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10159.
- ¹⁰⁹ J. Ko, L.-T. Zhang, M. Ondrechen *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1712.
- ¹¹⁰ L.-T. Zhang, J. Ko, M. Ondrechen *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1666.
- ¹¹¹ M. Ondrechen, J. Ko, L.-T. Zhang *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1672.
- ¹¹² S. B. Piepho *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4197.
- ¹¹³ S. B. Piepho *Vibronic Coupling Models for Mixed Valence Line Shapes: Going beyond the PKS Approach*, in *Mixed Valency Systems: Applications in Chemistry, Physics and Biology*, K. Prassides ed.; Kluwer, Dordrecht, 1991, S. 329.
- ¹¹⁴ I. B. Bersuker in *The Jahn Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry*; Plenum: New York, 1984.
- ¹¹⁵ P. N. Schatz, S. B. Piepho, E. R. Krausz, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, 55, 539.
- ¹¹⁶ P. N. Schatz, *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy, Volume II: Applications and Case Studies*; E. I. Solomon, A. B. B. Lever, (Edt.) John Wiley & Sons: New York, 1990, S. 175.
- ¹¹⁷ M. T. Anderson, F. Weinhold, *Phys. Rev. A* **1947**, 10, 1457.
- ¹¹⁸ Lippincott, E. R., Nelson, R. D. *Spectrochim. Acta* **1958**, 10, 307.
- ¹¹⁹ Schwarzahns, K.-E.; Stolz, W. *Monatsh. Chem.* **1987**, 118, 875.
- ¹²⁰ N. J. Long, *Metallocenes- An introduction to sandwich complexes*; Blackwell Science Ltd.: Oxford, U.K., 1998; p 161.
- ¹²¹ Hedberg, F. L.; Rosenberg, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 1258.
- ¹²² Davison, D.; Smart, J. C. *J. Organomet. Chem.* **1973**, 49, C43.
- ¹²³ Pittman C. U. Jr.; Suryanaryanan, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7916.
- ¹²⁴ R. Warratz, Diplomarbeit, 2002, Universität Kiel.
- ¹²⁵ A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- ¹²⁶ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372.
- ¹²⁷ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- ¹²⁸ J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
- ¹²⁹ T. H. Dunning, Jr., P. J. Hay in *Modern Theoretical Chemistry* (ed.: H. F. Schaefer III), Plenum, New York, **1976**.
- ¹³⁰ P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270 und 299.
- ¹³¹ W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 284.
- ¹³² M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S.

Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian 98 Rev. A.11; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, 2001.

¹³³ C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart, 2. Auflage, **1988**, S. 385.

¹³⁴ B. Floris, G. Illuminati, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *150*, 101.

¹³⁵ S. I. Goldberg, R. L. Mattenson, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 323.

¹³⁶ K. Yamakawa, M. Hisatome, Y. Sako, S. Ichida, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 219.

¹³⁷ D. W. Hall, J. H. Richards, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1549.

¹³⁸ E. O. Fischer, R. Jira, *Z. Naturforsch.* **1953**, *8b*, 1.

¹³⁹ E. O. Fischer, W. Fellmann, G. E. Herbrich, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 2254.

¹⁴⁰ N. El Murr, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *208*, C9.

¹⁴¹ F. Hedberg, H. Rosenberg, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *46*, 4011.

¹⁴² K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1005.

¹⁴³ P. G. Gassman, J. L. Marshall, *Organic Synthesis Coll. Vol. V*, **1973**, *91*, 424.

¹⁴⁴ C. Rieker, G. Ingram, P. Jaitner, H. Schottenberger, K.-E. Schwarzahns, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, 127.

¹⁴⁵ S. R. Korn, J. Warkentin, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1793.

An dieser Stelle möchte ich nun die Gelegenheit nutzen und mich bei denen bedanken, die mich während der Zeit der Doktorarbeit unterstützt haben. Insbesondere danke ich hierbei Prof. Dr. Felix Tucek für die Möglichkeit, dieses interessante und abwechslungsreiche Thema zu bearbeiten, sowie für zahlreiche hilfreiche Gespräche und Anregungen in freundschaftlicher Atmosphäre.

Weiterhin Danke ich

* Frau Cornelissen und Frau Pehlke in der spektroskopischen Abteilung für die Durchführung der Elementaranalysen und der Raman-Spektren.

* Herrn Dr. Peters für die Messung der NMR-Spektren.

* Frau Karbstein für die Halogenanalysen.

* Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bensch und seinen Mitarbeitern für die Möglichkeit, die Geräte des Arbeitskreises zu nutzen und für die Durchführung der DSC-Messungen und der Pulverdiffraktometrie.

* Dem Dreiergespann der Sekretärinnen, Frau Schilz, Frau Sobotta und Frau Bahn.

* Herrn Dr. Hartmut Spiering für die Bereitstellung des Mößbauer-Fit-Programms EFFI.

* Meinen Freunden und Kollegen im Arbeitskreis für die gute Zusammenarbeit sowie das angenehme Arbeitsklima.

* Tanja dafür, daß sie es mit so einem Futzi aushält.

Danke!

Publikationen und Konferenz-Beiträge

"Orbital Interactions in Fe(II)/Co(III) Hetero-bimetalloenes: Single versus Double Bridge"

R. Warratz, G. Peters, F. Studt, R.-H. Römer, F. Tuczek *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2531-2542.

„Aufbau eines Tieftemperatur-Mößbauerspektrometers und Anwendung bei der Untersuchung gemischtvalenter Bimetalloen-Verbindungen“

Vortrag: GDCh-Weihnachtskolloquium, Kiel (Deutschland) 19.12.2002.

„Influence of heterometal substitution on cooperative charge localisation-delocalisation transitions in Fe(II)/Fe(III) mixed-valent dimers“

Poster: Fifth Seeheim Workshop on Mössbauer Spectroscopy, Seeheim (Deutschland); 21.05.2002-25.05.2002.

„Einfluß der Heterometall-Substitution auf den kooperativen Ladungs-Lokalisations-Delocalisationsprozess gemischtvalenter Fe(II)-Fe(III) Dimere“

Poster: 5. Norddeutsches Doktoranden-Kolloquium, Osterholz-Scharmbeck (Deutschland); 26.09.2002-27.09.2002.

“Influence of Heterometal Substitution on the Cooperative Charge Localisation-Delocalisation Transition in Fe(II)/Fe(III) Mixed-Valent Biferrocenes”

Vortrag: Physikalisches Kolloquium (Christian-Albrechts-Universität Kiel), Sehlendorf (Deutschland); 10.09.2003 - 12.09.2003.

“Spectroscopic Investigations on Mixed-Valent Bimetalloenes Exhibiting a Localization-Delocalization Transition”

Vortrag: Sixth Seeheim Workshop on Mössbauer Spectroscopy, Seeheim (Deutschland); 07.06.2006-11.06.2006.

Curriculum Vitae

Persönliche Daten:

Name: Ralf Warratz
Geburtstag: 24.09.1975
Geburtsort: Uelzen
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung:

1982-1986: Grundschule in Schnega
1986-1992: Drawehnschule Clenze, am 17.06.1992 Erwerb des erweiterten Sekundarabschluß I
1992-1995: Gymnasium Lüchow, am 19.05.1995 Erwerb der allgemeinen Hochschulreife

Zivildienst:

1995-1995: Jugendherberge in Hitzacker

Hochschullaufbahn:

Oktober 1996-
Juni 2001: Studiengang Chemie-Diplom an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Juli 2001-
März 2002: Diplomarbeit mit dem Titel: „*Aufbau eines Tieftemperatur-Mößbauerspektrometers und Anwendung bei der Untersuchung gemischtvalenter Bimetalloen-Verbindungen*“ im Arbeitskreis von Prof. Dr. Felix Tuczek an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
seit April 2002: Doktorarbeit zur spektroskopischen und theoretischen Charakterisierung gemischtvalenter Bimetalloen-Verbindungen im Arbeitskreis von Prof. Dr. Felix Tuczek an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die Dissertation mit dem Titel: „*Gemischivalente Bimetalloccenverbindungen: Spektroskopische Eigenschaften und intermolekulare Wechselwirkungen*“ selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Ich habe keine vorherigen Promotionsversuche unternommen und die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt.

Kiel, den 27.09.2006

Ralf Warratz