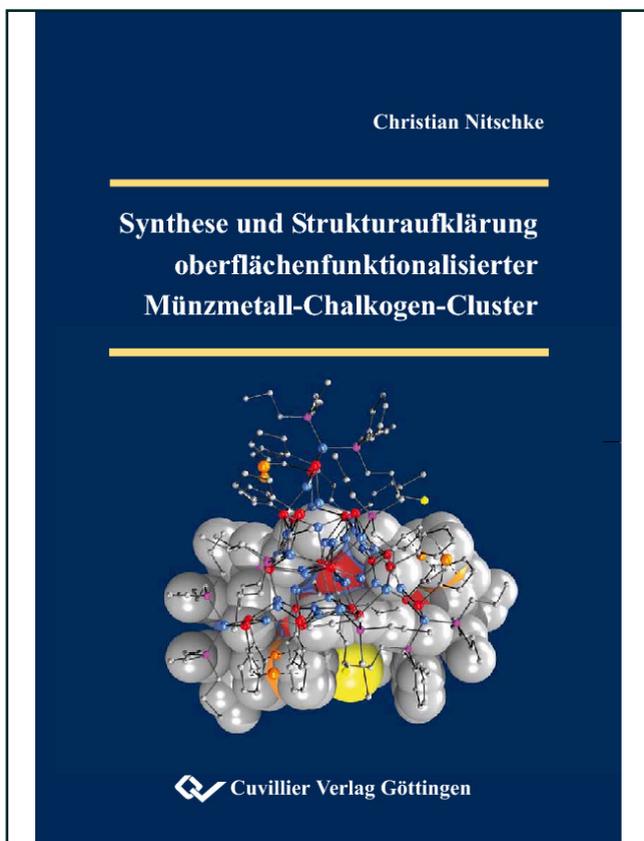




Christian Nitschke (Autor)  
**Synthese und Strukturaufklärung  
oberflächenfunktionalisierter Münzmetall-Chalkogen-  
Cluster**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1994>

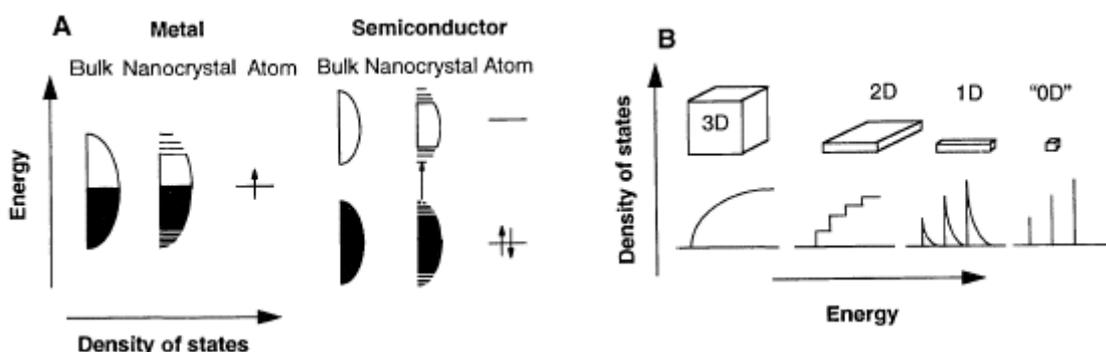
Copyright:  
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany  
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# 1 Einleitung

## 1.1 Clusterverbindungen in der Nanotechnologie

Die Nanotechnologie ist in den letzten Jahrzehnten vermehrt in den Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses gerückt. Von der Zeitschrift „Science“ im Jahr 2001 als „Breakthrough of the Year“ ausgezeichnet,<sup>[1]</sup> wird sie bis heute als eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts betrachtet.<sup>[2-6]</sup> Ihr wird das Potential zugesprochen, die Welt, in der wir leben, in vielen Bereichen einschneidend zu verändern.<sup>[7-11]</sup> Dies wurde schon im Jahre 1959 von Richard Feymann angedeutet, der auf einem Kongress einen Vortrag mit dem Titel „There’s Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics“ hielt, in dem er behauptete, es müsse in Zukunft möglich sein Materie derart zu manipulieren, dass der Inhalt der Encyclopaedia Britanica auf einem Stecknadelkopf Platz finden müsse.<sup>[12]</sup> Mittlerweile gibt es eine Vielzahl von Büchern und wissenschaftlichen Publikationen, die sich mit der Darstellung, Untersuchung und Organisation von Nanoteilchen und von Nanoclustern beschäftigen.<sup>[13-17]</sup>

Das Wort „nanos“ stammt aus dem griechischen und bedeutet „Zwerg“. Es kann als prefix für eine Einheit benutzt werden und beschreibt den milliardsten Teil dieser Einheit; ein Nanometer entspricht somit  $1 \times 10^{-9} \text{m}$ . Dieser Größenbereich ist von besonderem Interesse, da sich die Energieniveaus, die in einzelnen Molekülen als individuelle Energieniveaus und in der Bulk-Phase als Bandstrukturen vorliegen, bei Teilchen, deren Größe im Nanometerbereich liegt, zu diskreten Energieniveaus separieren. Die Energieaufspaltung hängt dabei maßgeblich von der Größe des Teilchens ab. Dies wurde von *Brus*<sup>[18]</sup> und *Alivisatos*<sup>[19]</sup> für Halbleitercluster aufgezeigt, die, wie in Abbildung 1.1 dargestellt, die Density of States (DOS) im Zusammenhang mit der Partikelgröße beschrieben.



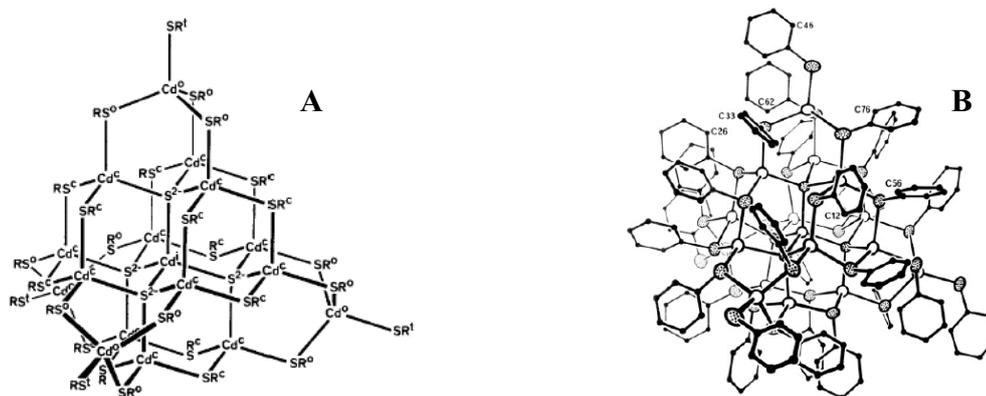
**Abbildung 1.1:** Zusammenhang zwischen Teilchengröße und DOS in Halbleitern<sup>[19]</sup>

Die elektronischen und optischen Eigenschaften von Nanopartikeln werden somit nicht ausschließlich von dem Material, sondern auch von der Größe der Partikel maßgeblich beeinflusst.<sup>[20-22]</sup> Visuell kann diese Änderung, die auch als Quantum-Size-Effect oder Größenquantisierungseffekt bezeichnet wird,<sup>[23]</sup> oftmals als Farbänderung beobachtet werden. Bei Cd<sub>2</sub>P<sub>3</sub>-Teilchen wird beispielsweise eine Farbänderung von farblos über gelb und rot bis hin zu schwarz mit zunehmender Teilchengröße beobachtet.<sup>[24, 25]</sup> Ein weiteres Charakteristikum solch kleiner Teilchen ist, dass Oberflächen- bzw. Grenzflächeneigenschaften gegenüber den Volumeneigenschaften des Materials eine immer größere Rolle spielen. So konnte am Beispiel von Goldnanopartikeln aufgezeigt werden, dass sich bei einer Teilchengröße von 4 nm ein Drittel der Atome an der Oberfläche befinden. Verringert man diese Teilchengröße auf 2 nm, so steigt die Zahl der Oberflächenatome auf 70%.<sup>[26]</sup>

Die Darstellung solcher Nanoteilchen kann grundsätzlich in zwei verschiedene Verfahrensprinzipien eingeteilt werden; das „Top-down“ und das „Bottom-up“ Prinzip. Der „Top-down“ (= von oben nach unten) Ansatz, welcher vor allem in der Physik und physikalischen Technik dominiert, beinhaltet Techniken, wie die Lithographie oder mechanische Mühlverfahren. Hierbei werden vom Mikro- oder Makrokosmos ausgehend Strukturen und Komponenten immer weiter miniaturisiert, bis sie schließlich die gewünschte Größe im Nanometerbereich aufweisen.

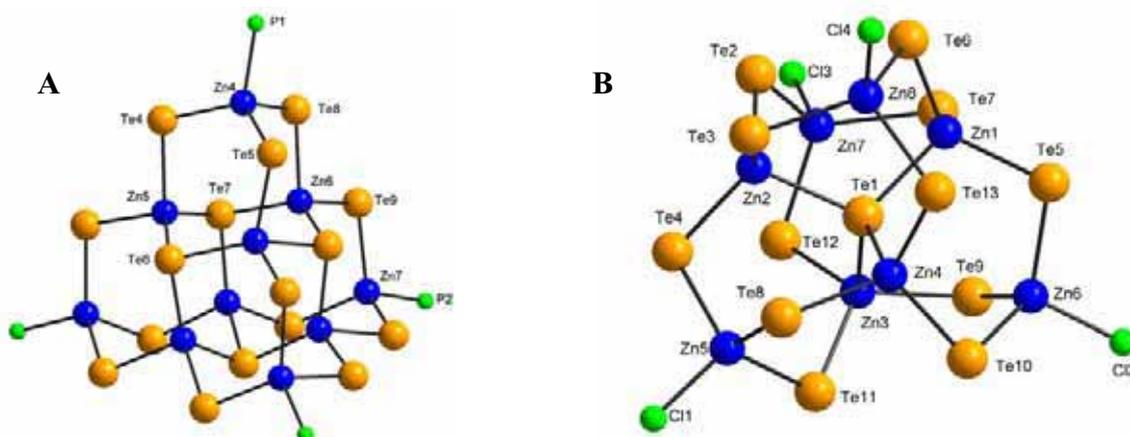
Der zweite Weg ist das „Bottom-up“ (= von unten nach oben) Prinzip, welches überwiegend in der Chemie und Biologie verwendet wird. Hierbei synthetisiert man aus einzelnen Atomen oder Molekülen gezielt Partikel oder Cluster, welche dann die gewünschte Zusammensetzung aufweisen. Als Cluster soll hier, wie auch im weiteren Verlauf der Arbeit, nicht die Definition nach Cotton<sup>[27]</sup> als Maß dienen, sondern die mittlerweile etablierte Begriffsdefinition der Ansammlung mehrere Atome in räumlicher Nachbarschaft zu einem größeren Verbund.

Erste Erfolge auf dem Gebiet der „Bottom-up“ Synthese wurden in den 80er Jahren mit der Darstellung von Eisenpartikeln erzielt, die eine Größe von 7 nm besaßen<sup>[28]</sup>. Wenig später konnte von Bawendi *et al.*<sup>[29]</sup> CdSe-Nanopartikel in Durchmessern zwischen 2 und 6 nm dargestellt und sowohl in dünnen Schichten als auch in kolloidalen Kristallen isoliert werden. Im Jahr 1988 gelang Dance *et al.*<sup>[30]</sup> auf dem Gebiet der halbleitenden Materialien die Synthese und strukturelle Aufklärung eines Cadmiumclusters der Zusammensetzung [Cd<sub>17</sub>S<sub>4</sub>(SPh)<sub>28</sub>][N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, der in Abbildung 1.2 aufgezeigt ist.



**Abbildung 1.2:** Struktur des  $[\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SPh})_{28}]^{2-}$ , **A:** schematische Darstellung; **B:** Abbildung der Röntgenstruktur im Kristall<sup>[30]</sup>

Später konnten weitere neutrale Cadmiumcluster wie das  $[\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SPh})_{36}(\text{dmf})_4]$  von *Herron et al.*<sup>[31]</sup> oder die beiden Verbindungen  $[\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{26}]$  und  $[\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{36}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  von *Weller et al.*<sup>[32]</sup> dargestellt und strukturell charakterisiert werden, wobei eine Konsistenz der pyramidalen Struktur des Clustergerüsts, welches einen Ausschnitt der Zinkblendestruktur darstellt, beobachtet werden konnte. In der Reihe der Clusterverbindungen der Zinkgruppe sind weiterhin die Verbindungen  $[\text{Zn}_{12}\text{Et}_6\text{O}(\text{P}(t\text{Bu})\text{O}_3)_8(\text{thf})_2]$ <sup>[33]</sup> und das  $[\text{Zn}_{10}\text{S}_4(\text{SEt})_{12}(\text{NC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)_4]$ <sup>[34]</sup> zu nennen, von denen ersteres über tertiäre Phosphan-Liganden und letzteres über 3,5-Lutidin-Liganden stabilisiert wird. Die Stabilisierung von Clustern mit den oben genannten Ligandensystemen, sowie der Einsatz von zweizähligen Phosphanen in der Clusterchemie des Zink und Cadmiums wurde von *Pfistner*<sup>[35]</sup> eingehend untersucht. Hierbei konnten beispielsweise die Verbindungen  $[\text{Zn}(\text{TePh})_2(\text{tmeda})]$ ,<sup>[36]</sup>  $[\text{Zn}_{10}\text{Te}_4(\text{TePh})_{12}(\text{PnPr}_3)_4]$ ,<sup>[37]</sup>  $[\text{Zn}_{14}\text{Te}_{13}\text{Cl}_2(\text{tmeda})_4]$ ,  $[\text{Zn}_{16}\text{Te}_{13}(\text{TePh})_6(\text{tmeda})_5]$ <sup>[36]</sup> und das zweifach negativ geladene Anion  $[\text{Zn}_8\text{Cl}_4\text{Te}(\text{TePh})_{12}]^{2-}$ <sup>[37]</sup>, von denen eine Auswahl in Abbildung 1.3 aufgezeigt ist, synthetisiert und strukturell charakterisiert werden.



**Abbildung 1.3:** Struktur von **A:**  $[\text{Zn}_{10}\text{Te}_4(\text{TePh})_{12}(\text{PnPr}_3)_4]$ ; **B:**  $[\text{Zn}_8\text{Cl}_4\text{Te}(\text{TePh})_{12}]^{2-}$

## 1.2 Münzmetall-Chalkogen Cluster

Wie in Kapitel 1.1 aufgezeigt werden konnte, bilden chalkogenverbrückte Clusterverbindungen der Übergangsmetalle ein weites und interessantes Feld,<sup>[38-40]</sup> das bis heute Gegenstand der Forschung ist.<sup>[13, 41, 42]</sup> Von ihnen erhofft man sich besondere physikalische Eigenschaften, wie hohe Ionen- oder Elektronenleitfähigkeit,<sup>[43, 44]</sup> oder besondere Photolumineszenz-Eigenschaften, wie von *Yam et al.* an vierkerigen Kupfer- und Silberchalkogenidkomplexen bei Raumtemperatur aufgezeigt werden konnte.<sup>[45, 46]</sup> Zur Strukturaufklärung solcher Verbindungen werden neben elektronenmikroskopischen Verfahren<sup>[14]</sup>, Rastersonden- oder Rasterkraftmikroskopie<sup>[14]</sup> und dynamischer oder statischer Lichtstreuung<sup>[47]</sup>, vor allem die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[48]</sup> herangezogen. Sie bietet einen direkten Weg, ein präzises Modell der exakten Zusammensetzung der Clusterverbindungen zu erhalten, was eine gezielte Beobachtung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen ermöglicht.<sup>[49, 50]</sup>

Besonders im Bereich der chalkogenverbrückten Kupfercluster konnten in den letzten Jahren eine Vielzahl von Verbindungen dargestellt und einkristallin isoliert werden. So konnten eine Vielzahl von Kupfer-Schwefel-Clusterverbindungen, deren Oberflächen durch tertiäre Phosphane abgesättigt sind, erhalten werden. Beispiele hierfür sind das  $[\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{P}n\text{Pr}_3)_8]$ ,<sup>[51]</sup>  $[\text{Cu}_{24}\text{S}_{12}(\text{PMeiPr}_2)_{12}]$ ,<sup>[52]</sup>  $[\text{Cu}_{44}\text{S}_{22}(\text{PEt}_2\text{Ph})_{18}]$ <sup>[53]</sup> und der bislang größte Kupfer-Schwefel-Cluster  $[\text{Cu}_{50}\text{S}_{25}(\text{PtBu}_2\text{Me})_{16}]$ ,<sup>[52]</sup> der in Abbildung 1.3 dargestellt ist.

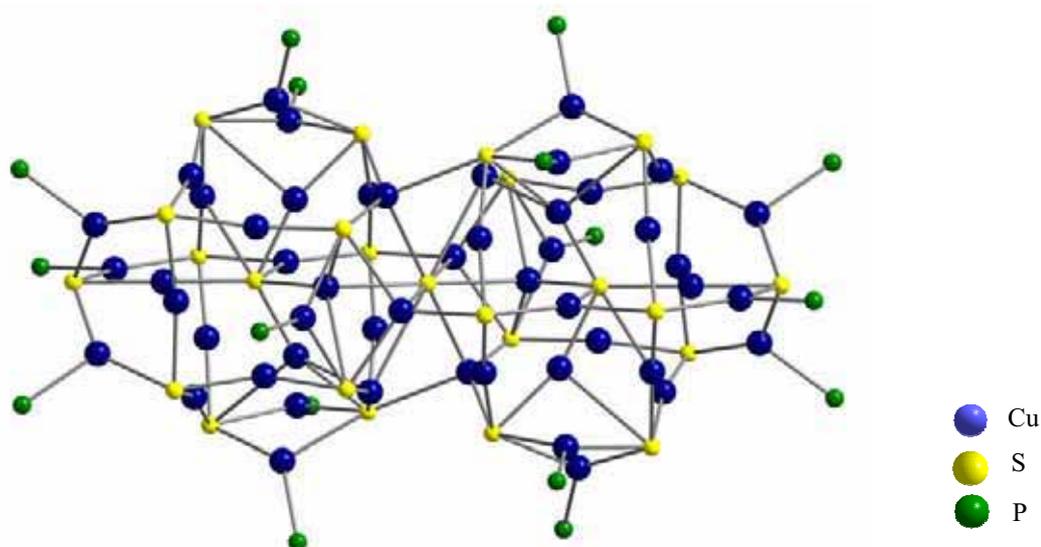
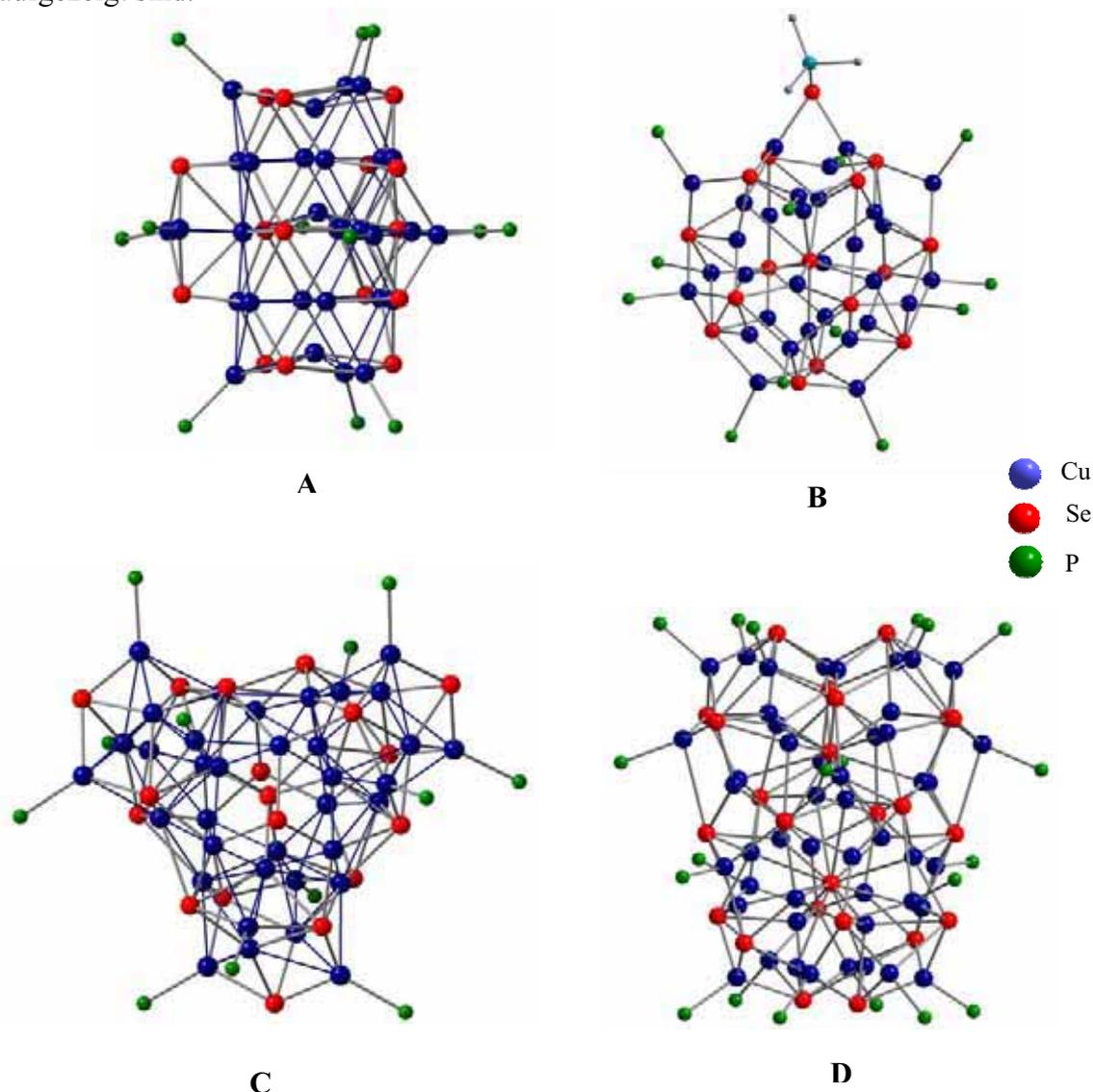


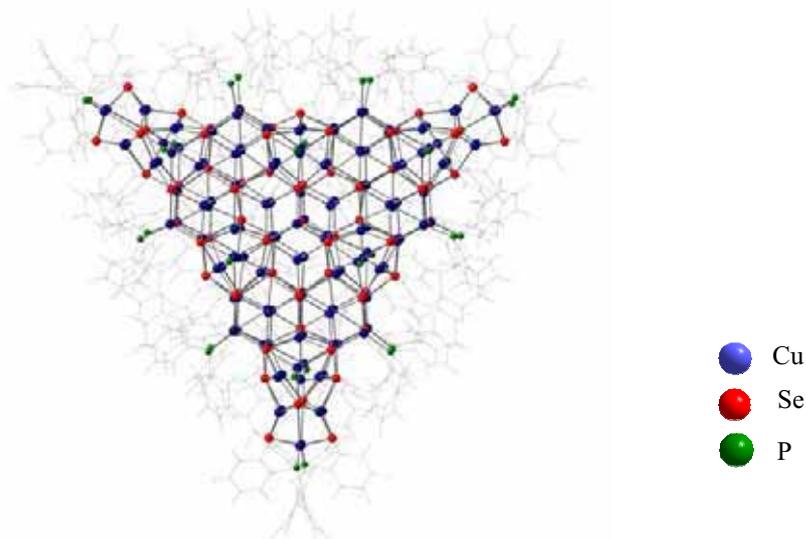
Abbildung 1.3:  $[\text{Cu}_{50}\text{S}_{25}(\text{PtBu}_2\text{Me})_{16}]$ <sup>[52]</sup> ohne organische Reste

Eine noch größere Strukturvielfalt kann in der Koordinationschemie der Kupfer-Selen-Verbindungen beobachtet werden. Hier wurden, analog zu den Schwefel verbrückten Clustern, die Oberflächen der Clusterverbindungen durch tertiäre Phosphane abgesättigt um die Bildung größerer Aggregate oder der binären Kupfer-Chalkogen-Phase zu unterbinden. Als Beispiele seien hier die Verbindungen  $[\text{Cu}_{12}\text{Se}_6(\text{PEtPh}_2)_8]$ ,<sup>[54]</sup>  $[\text{Cu}_{26}\text{Se}_{13}(\text{PEt}_2\text{Ph})_{14}]$ ,<sup>[55]</sup>  $[\text{Cu}_{30}\text{Se}_{15}(\text{PEt}_3)_8]$ ,<sup>[51]</sup>  $[\text{Cu}_{31}\text{Se}_{15}(\text{SeSiMe}_3)(\text{PtBu}_2\text{Me})_{12}]$ ,<sup>[52]</sup>  $[\text{Cu}_{36}\text{Se}_{18}(\text{PtBu}_3)_{12}]$ ,<sup>[56]</sup>  $[\text{Cu}_{44}\text{Se}_{22}(\text{P}n\text{Bu}f\text{Bu}_2)_{12}]$ ,<sup>[53]</sup>  $[\text{Cu}_{48}\text{Se}_{24}(\text{PPhMe}_2)_{20}]$ ,<sup>[57]</sup>  $[\text{Cu}_{70}\text{Se}_{35}(\text{PtBu}_2\text{Me})_{21}]$ ,<sup>[52]</sup>  $[\text{Cu}_{72}\text{Se}_{36}(\text{PPh}_3)_{20}]$ <sup>[57]</sup> und  $[\text{Cu}_{140}\text{Se}_{70}(\text{PEt}_3)_{26}]$ <sup>[58]</sup> genannt, von denen einige in Abbildung 1.4 aufgezeigt sind.



**Abbildung 1.4:** Clustergerüst ohne organische Reste von **A:**  $[\text{Cu}_{30}\text{Se}_{15}(\text{PEt}_3)_8]$ ; **B:**  $[\text{Cu}_{31}\text{Se}_{15}(\text{SeSiMe}_3)(\text{PtBu}_2\text{Me})_{12}]$ ; **C:**  $[\text{Cu}_{36}\text{Se}_{18}(\text{PtBu}_3)_{12}]$ ; **D:**  $[\text{Cu}_{48}\text{Se}_{24}(\text{PPhMe}_2)_{20}]$ , alle ohne organische Reste

Der bis zum heutigen Tage größte Cluster in dieser Serie von Kupfer-Selen-Verbindungen ist der  $[\text{Cu}_{146}\text{Se}_{73}(\text{PPh}_3)_{30}]$ ,<sup>[59]</sup> der in Abbildung 1.4 dargestellt ist.



**Abbildung 1.4:** Clustergerüst von  $[\text{Cu}_{146}\text{Se}_{73}(\text{PPh}_3)_{30}]$ <sup>[59]</sup>

Dieser Cluster, dessen Oberfläche vollständig von Triphenylphosphan-Liganden abgesättigt ist, weist eine Kantenlänge von 4.0 nm bei einer Dicke von 2.0 nm auf. Leitfähigkeitsmessungen des Clustersystems<sup>[59]</sup> ergaben einen Wert von  $\sigma' = 1.5 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  der mit vergleichbaren Messungen eines  $[\text{Cu}_{70}\text{Se}_{35}(\text{PEt}_3)_{22}]$ <sup>[60]</sup> ( $\sigma' = 1 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )<sup>[61]</sup> in guter Übereinstimmung ist. Im Clustersystem  $[\text{Cu}_{36}\text{Se}_{18}(\text{PtBu}_3)_{12}]$  konnte dagegen keine Leitfähigkeit nachgewiesen werden.<sup>[60]</sup>

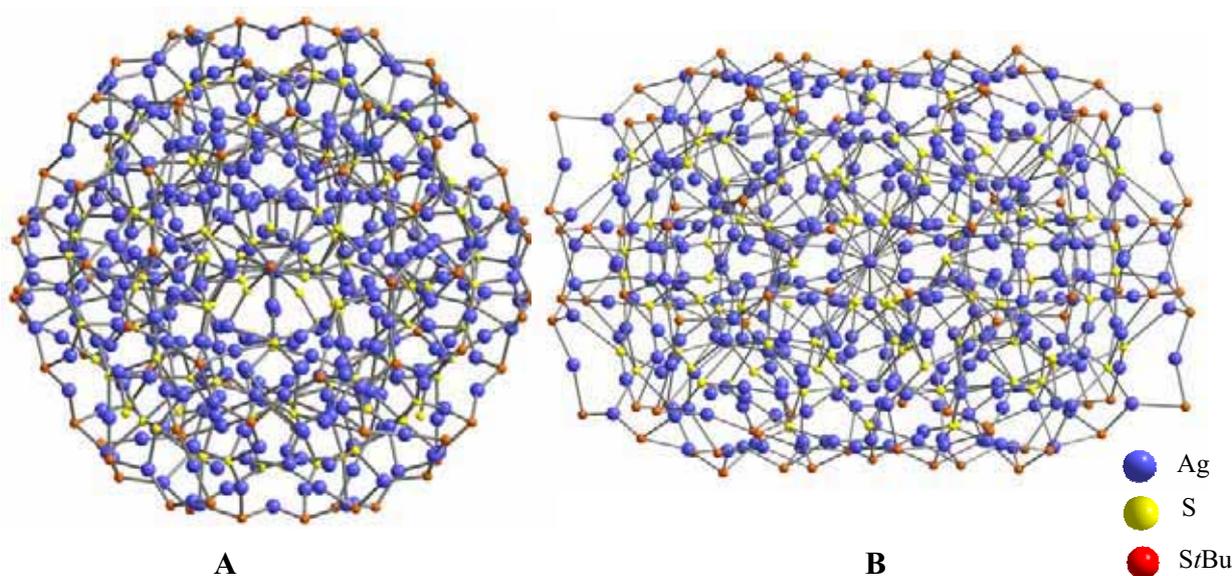
Im Bereich der telluridverbrückten Kupfercluster konnte bislang, in Analogie zu den oben aufgeführten Beispielen, ebenfalls eine Vielzahl von Verbindungen strukturell charakterisiert werden. Eine Besonderheit dieses Systems stellt hierbei die hohe Anzahl von gemischtvalenten Clustern dar. So konnten beispielsweise die monovalenten Verbindungen  $[\text{Cu}_6\text{Te}_3(\text{PCyPh}_2)_5]$ ,<sup>[62]</sup>  $[\text{Cu}_{12}\text{Te}_6(\text{PPh}_3)_8]$ ,<sup>[63]</sup>  $[\text{Cu}_{16}\text{Te}_8(\text{PPh}n\text{Pr}_2)_{10}]$ ,<sup>[63]</sup> und  $\text{Cu}_{24}\text{Te}_{12}(\text{PiPr}_3)_{12}$ <sup>[63]</sup> sowie die gemischtvalenten Verbindungen  $[\text{Cu}_{16}\text{Te}_9(\text{PPh}_3)_8]$ ,<sup>[64]</sup>  $[\text{Cu}_{23}\text{Te}_{13}(\text{PPh}_3)_{10}]$ ,<sup>[65]</sup>  $[\text{Cu}_{26}\text{Te}_{12}(\text{PEt}_2\text{Ph})_{12}]$ ,<sup>[63]</sup>  $[\text{Cu}_{29}\text{Te}_{16}(\text{PiPr}_3)_{12}]$ ,<sup>[64]</sup>  $[\text{Cu}_{44}\text{Te}_{23}(\text{PPh}n\text{Pr}_2)_{15}]$ <sup>[63]</sup> und  $[\text{Cu}_{58}\text{Te}_{32}(\text{PPh}_3)_{16}]$ ,<sup>[65]</sup> bei denen Kupfer sowohl in der Oxidationsstufe +I als auch +II vorliegt, erhalten werden. Des Weiteren konnten Cluster isoliert werden, in denen zusätzliche Tellur-Tellur Bindungen im Clusterkern gefunden werden. Hier sind zum Beispiel die Verbindungen  $[\text{Cu}_4\text{Te}(\text{Te}_2)(\text{PCyPh}_2)_4]$ ,<sup>[62]</sup>  $[\text{Cu}_{26}\text{Te}_{10}(\text{Te}_2)_3(\text{PtBu}_3)_{10}]$ <sup>[64]</sup> und  $[\text{Cu}_{28}\text{Te}_{13}(\text{Te}_2)_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_{12}]$ <sup>[64]</sup> zu nennen.

Da das Synthesekonzept zur Darstellung von Kupfer-Chalkogen-Clusterverbindungen mit sehr großem Erfolg untersucht und angewandt werden konnte,

wurde es ebenfalls auf die Münzmetalle Silber und Gold übertragen. Für das einwertige Silber, dessen Augenmerk auf der hohen Ionenleitfähigkeit der Silberionen in der binären Silberchalkogenidphase lag, konnte dabei eine Vielzahl von Silber-Chalkogen-Clustern erhalten werden, deren Clusterkern sowohl durch ein- als auch zweizählige Phosphan-Liganden und oftmals noch zusätzlich durch Alkylthiolate abgesättigt werden.

Unter der Verwendung einzähliger Phosphan-Liganden konnten so, teilweise unter der Zugabe von zusätzlichen Chalkogenquellen, beispielsweise die Verbindungen  $[\text{Ag}_{14}\text{Te}(\text{TePh})_{12}(\text{PMe}_3)_8]$ ,<sup>[66]</sup>  $[\text{Ag}_{30}\text{Se}_8(\text{Se}t\text{Bu})_{14}(\text{P}n\text{Pr}_3)_8]$ ,<sup>[67]</sup>  $[\text{Ag}_{32}\text{Te}_7(\text{Te}n\text{Bu})_{18}(\text{PEt}_3)_6]$ ,<sup>[68]</sup>  $[\text{Ag}_{90}\text{Se}_{38}(\text{Se}t\text{Bu})_{14}(\text{PEt}_3)_{22}]$ ,<sup>[67]</sup>  $[\text{Ag}_{112}\text{Se}_{32}(\text{Se}n\text{Bu})_{48}(\text{P}t\text{Bu}_3)_{12}]$ <sup>[67]</sup> und  $[\text{Ag}_{188}\text{S}_{94}(\text{P}n\text{Pr}_3)_{30}]$ <sup>[69]</sup> dargestellt werden. Bei Untersuchungen des Reaktionsverhaltens unter Einsatz von zweizähligen Phosphanen konnten des weiteren noch die Verbindungen  $[\text{Ag}_4(\text{Se}i\text{Pr})_4(\text{dppm})_2]$ ,<sup>[70]</sup>  $[\text{Ag}_{28}\text{Se}_6(\text{Se}n\text{Bu})_{16}(\text{dppp})_4]$ ,<sup>[70]</sup>  $[\text{Ag}_{38}\text{Te}_{13}(\text{Te}t\text{Bu})_{12}(\text{dppe})_3]$ ,<sup>[71]</sup>  $[\text{Ag}_{70}\text{S}_{20}(\text{SPh})_{28}(\text{dppm})_{10}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ ,<sup>[42]</sup>  $\text{Ag}_{172}\text{Se}_{40}(\text{Se}n\text{Bu})_{92}(\text{dppp})_4$ <sup>[67]</sup> und  $[\text{Ag}_{262}\text{S}_{100}(\text{S}t\text{Bu})_{62}(\text{dppb})_6]$ <sup>[42]</sup> isoliert und strukturell charakterisiert werden. Eine strukturelle Besonderheit weisen dabei die größeren Silber-Schwefel-Clusterverbindungen auf, in denen eine hohe Tendenz zur Fehlordnung der Kationen und Anionen gefunden werden kann, worin sie sich weitgehend wie die binären  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Phasen verhalten.<sup>[72, 73]</sup>

Den größten Cluster in dieser Reihe stellt das  $[\text{Ag}_{344}\text{S}_{124}(\text{S}t\text{Bu})_{96}]$ <sup>[41]</sup> dar, der in Abbildung 1.5 gezeigt ist. Diese Verbindung, die ausschließlich von  $\text{S}t\text{Bu}$ -Einheiten stabilisiert wird, hat eine Größe des inneren Silber-Schwefel-Kerns von 3.4 – 4 nm. Berücksichtigt man zusätzlich die Ligandenhülle so ergibt sich eine Größe von 4.0 – 5.0 nm.



**Abbildung 1.4:** Molekülstruktur von  $[\text{Ag}_{344}\text{S}_{124}(\text{S}t\text{Bu})_{96}]$ . **B** ist gegenüber **A** um  $90^\circ$  gedreht

In der Chemie der Clusterverbindungen des Goldes ist keine derart große Strukturvielfalt zu finden wie dies für Kupfer und Silber der Fall ist. Dies kann sicherlich auf das eher eingeschränkte Koordinationsverhalten des Goldes, welches mit wenigen Ausnahmen lineare Koordinationen ausbildet,<sup>[74]</sup> zurückgeführt werden. Trotz allem gelang die Darstellung einer Anzahl von Gold-Chalkogen-Clusterverbindungen, von denen einige durch ihre besonderen photoluminiszierenden Eigenschaften hervorstechen,<sup>[75]</sup> wie zum Beispiel das  $[\text{Au}_{10}(\text{dppN}(n\text{Pr}))(\mu_3\text{-S})_4(\text{PF}_6)_2]$  von Yam *et al.*<sup>[76]</sup> oder das  $[\text{Au}_{10}\text{Se}_4(\text{dpppe})_4\text{Br}_2]$  von Langetepe *et al.*<sup>[75]</sup> welches als Dianion eine Quantenausbeute von 30% aufweist.<sup>[77, 78]</sup> Weitere Chalkogen-Clusterverbindungen des Goldes sind  $[\text{Au}_2\text{Se}(\text{dppbe})]$ ,<sup>[77]</sup>  $[\text{Au}_{18}\text{Se}_8(\text{dppe})_6]^{2+}$ <sup>[79]</sup> und  $[\text{Au}_{34}\text{Se}_{14}(\text{tpep})_6(\text{tpepSe})_2]\text{Cl}_6$ .<sup>[77]</sup>

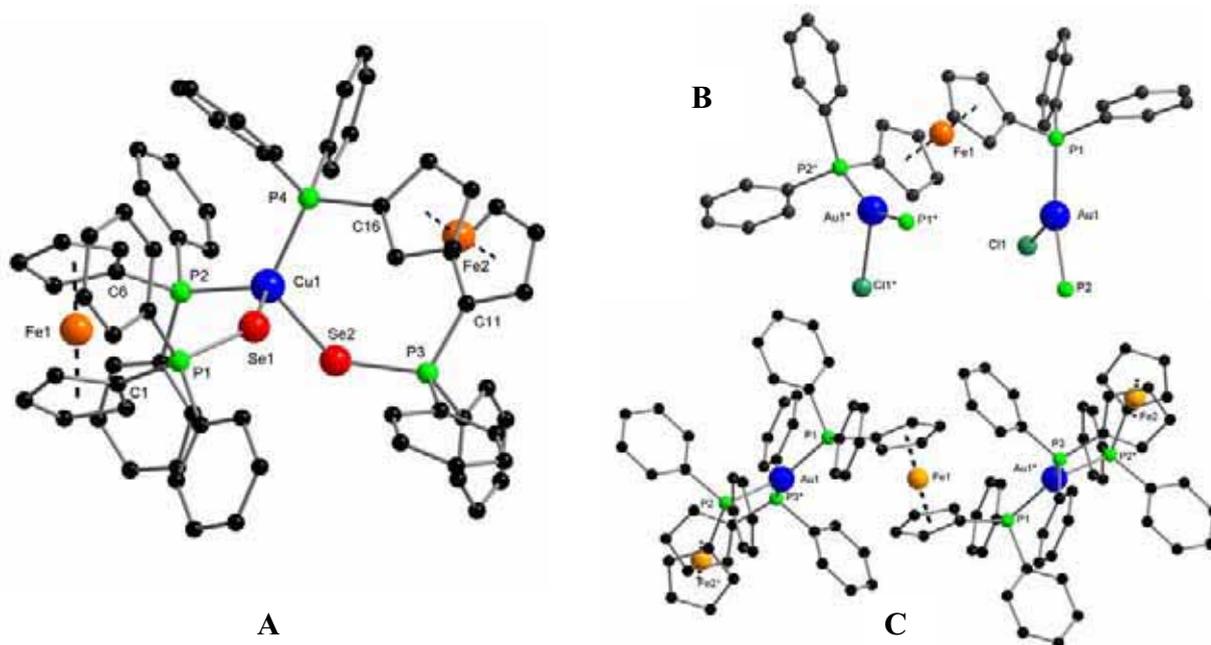
### 1.3 Übergangsmetallkomplex und –clusterverbindungen des Ferrocens

Seit das Ferrocen 1951 von Miller<sup>[80]</sup> sowie von Pauson und Kealy<sup>[81]</sup> synthetisiert und kurze Zeit später von Wilkinson und Woodward<sup>[82]</sup> sowie Fischer<sup>[83]</sup> strukturell aufgeklärt werden konnte, wächst das Forschungsinteresse an dieser Verbindung stetig, was durch bislang zehn Bände des Gmelin<sup>[84]</sup> sowie den jährlichen Ferrocen-Report in Journal of Organometallic Chemistry<sup>[85]</sup> periodisch zusammengefasst wird. Dieses Interesse ist sowohl auf die hohe Luftstabilität der Verbindung zurückzuführen, als auch auf die vielseitigen Verfahren, es in komplexe Strukturen einzuführen<sup>[86]</sup>. Ferrocen, welches inzwischen zur Ikone der Metallorganik avanciert ist, wird mittlerweile vielfach als Baustein „maßgeschneiderter Moleküle“, die ihre Anwendung unter anderem in Gebieten wie Katalyse,<sup>[87-91]</sup> elektrochemische Marker und Redox-Schalter,<sup>[92-102]</sup> sowie nicht-linearen optischen Materialien<sup>[103-107]</sup> haben. So konnte beispielsweise Yamamoto *et al.*<sup>[104]</sup> an Ferrocen-Derivaten des Fullerenes, welches in Abbildung 1.5 aufgezeigt sind, erhöhte nicht-lineare optische Eigenschaften zweiter Ordnung messen.



Abbildung 1.5: Ferrocen-Derivate des Fullerenes<sup>[104]</sup>

Der Bereich der Komplexchemie des Ferrocen umfasst ein weites Feld. Bis zum heutigen Tage wurden eine Vielzahl von unterschiedlich substituierten Ferrocen-Derivaten dargestellt und ihre Komplex- und Redoxchemie detailliert untersucht.<sup>[108-120]</sup> Von besonderer Bedeutung war die von *Bishop et al.*<sup>[112]</sup> vorgestellte verbesserte Synthese des 1,1-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (dppf) aus dem Jahr 1971. In den folgenden Jahren wurde das Koordinationsverhalten dieses Ligandensystems gegenüber Übergangsmetallen genauestens untersucht und es konnte eine Vielzahl von Verbindungen dargestellt und strukturell, durch Röntgenstrukturanalyse, aufgeklärt werden. Beispiele hierfür sind die dargestellten Koordinationskomplexe von *Trotter et al.*<sup>[121]</sup>  $[(\text{dppf})\text{PdCl}_2]$ ,  $[(\text{dppf})\text{NiBr}_2]$ , und  $[(\text{dppf})\text{Mo}(\text{CO})_4]$  oder die von *Sato et al.*<sup>[122, 123]</sup> synthetisierten Ruthenium- und Palladium-Verbindungen  $[(\text{dppf})\text{PdPh}(\text{BF}_4)_2]$ ,  $[(\text{dppf})\text{RuCpCl}]$  und  $[(\text{dppf})\text{RuCpCO}(\text{PF}_6)]$ . Mit den Münzmetallen konnten unter anderem die Verbindungen  $[\text{Cu}(\text{dppf})_2(\text{m-dppfSe}_2)](\text{BF}_4)_2$ <sup>[124]</sup> und  $[(\mu\text{-dppf})(\text{Cu}(\text{dppf}))_2(\text{ClO}_4)_2]$ <sup>[125]</sup> sowie  $[\text{Ag}_2(\text{HCO}_2)_2(\text{dppf})_3]$ <sup>[126]</sup>  $[\text{Ag}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{dppf})_2]$ <sup>[126]</sup>  $[(\text{dppf})(\text{AuCl})_2]$ <sup>[127]</sup> und  $[\text{Au}_2(\text{dppf-P,P}')_2(\mu\text{-dppf})(\text{NO}_3)_2]$ <sup>[128]</sup> dargestellt werden, von denen eine Auswahl in Abbildung 1.6 aufgezeigt ist.



**Abbildung 1.6:** Koordinationsverbindungen des 1,1-Bis(diphenylphosphino)ferrocen  
**A:**  $[\text{Cu}(\text{dppf})_2(\text{m-dppfSe}_2)](\text{BF}_4)_2$ ; **B:**  $[\text{AuCl}(\mu\text{-dppf})]_n$ ;  
**C:**  $[\text{Au}_2(\text{dppf-P,P}')_2(\mu\text{-dppf})(\text{NO}_3)_2]$ , ohne Gegenion

Durch die Metallierung des Ferrocens mit *n*-Butyllithium, von der erstmals im Jahre 1954 berichtet wurde,<sup>[129, 130]</sup> war es, neben zahlreichen anderen Varianten,<sup>[131-135]</sup> möglich,