

Dissertation ETH Nr. 12184

Ferrocene als Donoren in Charge-Transfer-Komplexen

Synthese und Charakterisierung

Abhandlung zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Markus Josef Hobi, Dipl. Chem. ETH
geboren am 6. August 1968
von Mels

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. A. Togni, Referent
Prof. Dr. H. Grützmacher, Korreferent

Zürich 1997

1. Zusammenfassung

Charge-Transfer-Komplexe stellen eine wichtige Gruppe von neuartigen molekularen Materialien dar. In Forschungsarbeiten von z.B. *Miller et al.* wurden einige metallocenhaltige CT-Komplexe mit aussergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften (z.B. ferromagnetisches Verhalten) gefunden. Diese Arbeiten bilden die Grundlage der vorliegenden Dissertation.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden neuartige Ferrocen- und Oktamethylferrocen-derivate hergestellt, die als Donoren in der Synthese von Charge-Transfer-Komplexen mit organischen und metallorganischen Akzeptoren verwendet wurden. Die Donormoleküle halten sich an Strukturmotive, die ursprünglich von *Ueno et al.*, *Bryce et al.* und *Togni et al.* entwickelt wurden: Schwefelhaltige Heterozyklen, die als π -konjugierte Substituenten an ein Metallocenkern gebunden sind (Abbildung 1.1).

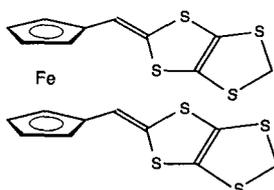
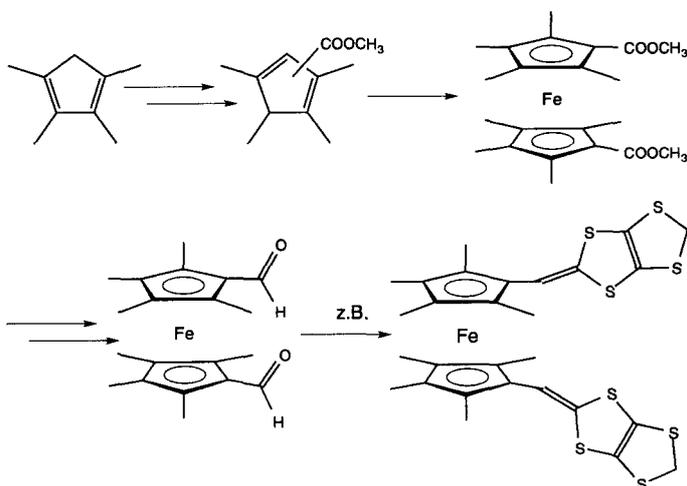


Abbildung 1.1

Für die Synthese der Ferrocendonoren wurden grösstenteils bekannte Methoden adaptiert. Da die für die Herstellung von oktamethylierten Donorsystemen benötigte Verbindung Oktamethylferrocen-1,1'-dicarbaldehyd bislang nur in sehr bescheidenen Ausbeuten und mit unzuverlässigen Methoden ausgehend von Dekamethylferrocen zugänglich war, wurde in dieser Arbeit eine neue Strategie für deren Synthese entwickelt. Diese beruht auf der Herstellung



Schema 1.2

eines Tetramethylcyclopentadienylcarbonsäureesters, von dem aus das entsprechende Oktamethylferrocenderivat leicht zugänglich ist (Schema 1.2). Diese Verbindung kann einfach durch Reduktion und nachfolgende partielle Oxidation zum gewünschten Dialdehyd umgewandelt werden (Schema 1.2). An diesen lassen sich mittels Wittig-Horner-Reaktion mit entsprechenden Phosphonaten Thioheterozyklen anknüpfen.

Durch Umsetzung von Metallocendonoren dieses Typs mit bekannten Akzeptoren wurden Charge-Transfer-Komplexe erhalten, die sich grösstenteils als paramagnetische Festkörper verhalten, in denen schwache ferro- oder antiferromagnetische Kopplungen auftreten (siehe Abbildung 1.3 für ein Beispiel). Diese Wechselwirkungen werden bei gewissen Systemen von starken, temperaturabhängigen antiferromagnetischen Kopplungen überlagert, die auf der Dimerisierung (Peierls-Verzerrung) spintragender Spezies beruhen. Die untersuchten Komplexe besitzen schwach ausgeprägte Halbleitereigenschaften mit einer sehr geringen Raumtemperaturleitfähigkeit von ca. 10^{-7} Scm^{-1} .

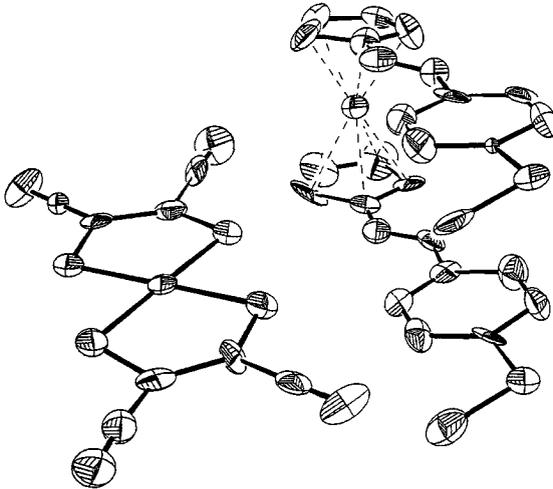


Abbildung 1.3

1. Summary

Charge transfer complexes represent an important class of novel molecular materials. *Miller et al.* have prepared several metallocene containing CT complexes with extraordinary physical behaviour (e.g. ferromagnetic properties). These results form the basis for this thesis.

In this work a series of new ferrocene and octamethylferrocene derivatives were synthesized which were used as donor molecules in the syntheses of CT complexes containing organic or organometallic acceptor molecules. The structural motif of these donors is based on the one originally developed by *Ueno et al.*, *Bryce et al.* and *Togni et al.*, and consisting of π -conjugated thioheterocycles connected to a metallocene core (fig. 1.1).

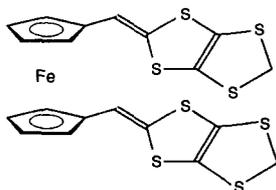
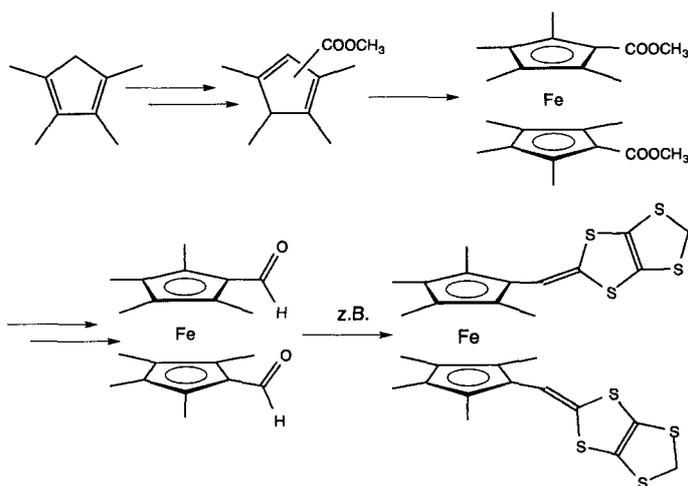


figure 1.1

For the synthesis of ferrocene donor molecules known methodologies were adapted or modified. Octamethylferrocene-1,1'-dicarbaldehyde is the most important starting material for the preparation of novel fully-substituted donors. A new practical stepwise synthesis of this compound had to be developed, since previously reported methods were found to be unreliable or low yielding. Thus, methoxycarbonyl tetramethylcyclopentadiene was easily converted into the corresponding metallocene (scheme 1.2). The dialdehyde was then obtained by reduction followed by partial oxidation. By using a series of phosphonates as Wittig-Horner reagents new metallocene donors containing thioheterocyclic substituents were obtained from this aldehyde.



scheme 1.2

By reacting metallocene donors of this type with known acceptors, a new class of CT complexes were obtained. Most of them display paramagnetic properties with additional small ferro- or antiferromagnetic coupling (see figure 1.3 for an example). In some of these complexes the coupling is superimposed by other strong antiferromagnetic and temperature dependent coupling phenomena arising from dimer formation of spin bearing species (Peierls distortion). The CT complexes described herein behave mostly as semiconductors with low room temperature conductivities on the order of $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$.

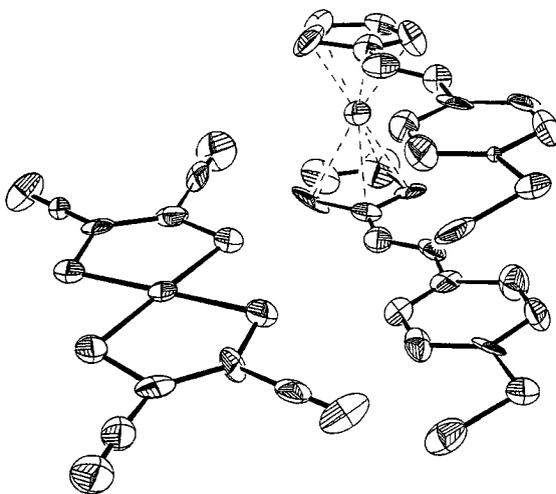


figure 1.3