

**SYNTHESE, STRUKTUR, REDOX-
UND MAGNETISCHE
EIGENSCHAFTEN VON
MEHRKERNIGEN
METALLOCCEN-KOMPLEXEN**

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades am Fachbereich
Chemie der Fakultät für Mathematik, Informatik und
Naturwissenschaften der Universität Hamburg

Sarah Puhl

Hamburg 2018

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2012 bis Februar 2018 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jürgen Heck angefertigt.

Gutachter:

1.: Prof. Dr. Jürgen Heck

2.: Prof. Dr. Carmen Herrmann

Datum der Disputation: 08.06.2018

Datum der Druckfreigabe: 14.09.2018

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Hintergrund	3
2.1	Magnetismus	3
2.1.1	Magnetismus in mehrkernigen Komplexen	4
2.1.2	Intermolekulare Wechselwirkungen	6
2.1.3	Magnetismus in eindimensionalen Strukturen	7
2.2	Paramagnetische NMR-Spektroskopie	8
2.3	Elektroanalytische Methoden	11
3	Kenntnisstand	15
3.1	Reaktionen von Cobaltocen	15
3.2	Magnetismus von Cobaltocen-Komplexen	16
3.3	Mehrkernige Metallocen-Derivate	19
4	Zielsetzung	21
5	Ergebnisse und Diskussion	25
5.1	Verlängerung der Naphthalin-verbrückten Cobaltocen-Kette	25
5.1.1	Synthesen	25
5.1.2	Molekülstrukturen	31
5.1.3	Redoxverhalten	38
5.1.4	Magnetische Eigenschaften in Lösung	42
5.1.5	Magnetisches Verhalten im Festkörper	48
5.1.6	Cobaltocenketten auf Oberflächen	54
5.2	Modifikationen des verbrückenden, aromatischen Systems	57
5.2.1	Synthesen	57
5.2.2	Molekülstrukturen	66
5.2.3	Redoxverhalten	77
5.2.4	Elektronische Spektren	82
5.2.5	ESR-Spektroskopie	83
5.2.6	Magnetische Eigenschaften in Lösung	85
5.2.7	Magnetisches Verhalten im Festkörper	99
5.3	Naphthalin-verbrückte, heterometallische Metallocen-Komplexe	104
5.3.1	Synthese	104
5.3.2	Redoxverhalten	110
5.4	Naphthalin-verbrückter, zweikerniger Vanadocen-Komplex	112
5.4.1	Synthese und Charakterisierung	112
5.4.2	Molekülstruktur	114
5.4.3	ESR-Spektroskopie	116
5.4.4	Magnetische Eigenschaften in Lösung	117
5.4.5	Magnetisches Verhalten im Festkörper	120

6	Zusammenfassung	123
7	Summary	127
8	Experimenteller Teil	131
8.1	Analytische Methoden und allgemeine Arbeitsvorschriften	131
8.2	Synthese von 2 (PF ₆) ₃)	133
8.3	Synthese von 2	134
8.4	Synthese von 3 (BF ₄) ₄ /(PF ₆) ₄ /(BPh ₄) ₄	135
8.5	Synthese von 3	137
8.6	Synthese von 4 (BF ₄) ₂	139
8.7	Synthese von 4	139
8.8	Synthese von 5 (BF ₄) ₂	140
8.9	Synthese von 5	141
8.10	Synthese von 6 (BF ₄) ₂	142
8.11	Synthese von 6	143
8.12	Versuch der Synthese von 7 (BF ₄) ₂	144
8.13	Synthese von 8	145
8.14	Synthese von 9	146
8.15	Synthese von 11	147
8.16	Synthese von 12	148
8.17	Synthese von 16	149
8.18	Synthese von 17	151
8.19	Synthese von 18	152
8.20	Synthese von 19 und 20	153
8.21	Synthese von 22	155
8.22	Synthese von 23	156
8.23	Synthese von 30	157
8.24	Synthese von 32 BF ₄	158
8.25	Synthese von 33 PF ₆	159
9	Anhang	161
9.1	NMR Spektren	161
9.2	Kristallographische Daten	174
9.3	Liste verwendeter Gefahrstoffe	182

Abbildungsverzeichnis

1	Schematische Darstellung der Energieniveaus eines zweikernigen Komplexes mit $S_1 = S_2 = 1/2$	5
2	Simulation der Suszeptibilität, der reziproken Suszeptibilität sowie des effektiven magnetischen Momentes als Funktion der Temperatur für einen zweikernigen $S_1 = S_2 = 1/2$ Komplex unter Variation der Austauschkopplungskonstante	5
3	Simulation der Suszeptibilität, der reziproken Suszeptibilität sowie des effektiven magnetischen Momentes in Abhängigkeit von der <i>Weiss</i> -Konstanten	7
4	Cyclo- und Square-Wave-Voltammogramm eines reversiblen Ladungstransfers	11
5	Schematische Darstellung der Klassifizierung nach <i>Robin-Day</i>	13
6	Magnetische Messung von Cobaltocen im Festkörper	17
7	Kristallstruktur von 1,1'-Dicycanoferrocen	18
8	Zielsetzung: Teil A: Verlängerung der Cobaltocen-Spinkette; Teil B: Modifikation des verbrückenden Aromaten; Teil C: Heterometallische Bismetallocenyl-Komplexe; Teil D: Variation des Metallzentrums	23
11	MALDI-MS von 2	27
9	^1H -NMR-Spektren von 1 (BF_4) ₂ , 2 (PF_6) ₃ und 3 (BF_4) ₄ (CD_3NO_2 , 300 MHz, RT)	28
10	^1H -NMR-Spektren von 1 , 2 und 3	28
12	MALDI-MS von 3	30
13	Molekülstruktur des einkernigen Cobalt(I)-Komplexes 11	31
14	Molekülstruktur des dreikernigen Cobaltocenium-Komplexes 2 (PF_6) ₃	32
15	Molekülstruktur des vierkernigen Cobaltocenium-Komplexes 3 (BF_4) ₄	34
16	Molekülstruktur des vierkernigen Cobaltocenium-Komplexes 3 (BPh_4) ₄	36
17	Asymmetrische Einheit des vierkernigen Cobaltocenium-Komplexes 3 (BPh_4) ₄	36
18	Redoxkaskade der zwei-, drei- und vierkernigen Cobaltocenium-Komplexe	38
19	CV und SWV von 1 (BF_4) ₂ , 2 (PF_6) ₃ und 3 (BF_4) ₄	39
20	VT- ^1H -NMR-Spektren des dreikernigen Cobaltocenyl-Komplexes 2	42
21	Curie-Auftragung der VT- ^1H -NMR-Messungen von 2 und 3	43
22	VT- ^1H -NMR-Spektren des vierkernigen Cobaltocen-Derivates 3	46
23	VSM-Messung von 2	48
24	Der dreikernige Naphthalin-verbrückte Cobaltocen-Komplex 2	50
25	Der vierkernige Naphthalin-verbrückte Cobaltocen-Komplex 3	50
26	VSM-Messung von 3	51
27	STM-Bild eines repräsentativen Ausschnittes einer Au(111)-Oberfläche nach thermischer Deposition von 1 (BF_4) ₂ mit entsprechendem Höhenprofil	54

28	STM-Spektroskopie des zweikernigen Cobaltocen-Komplexes 1 auf einer Au(111)-Oberfläche an unterschiedlichen Positionen	55
29	STM-Bild eines repräsentativen Ausschnittes einer Au(111)-Oberfläche nach Elektrospray-Deposition von 2 (PF ₆) ₆ mit entsprechendem Höhenprofil	55
30	STM-Bilder von repräsentativen Ausschnitten einer Au(111)-Oberfläche nach Elektrospray-Deposition von 3 (BF ₄) ₄	56
31	ESI-MS von dem dreikernigen Acenaphthylen-verbrückten Ferrocen-Komplex	60
32	Molekülstruktur von 31 , 16 , 17 und 23	66
33	Molekülstruktur von 18	69
34	Molekülstrukturen von 1 (BF ₄) ₂ , 4 (BF ₄) ₂ , 5 (BF ₄) ₂ und 6 (BF ₄) ₂	70
35	Molekülstruktur von 4	72
36	Kristallstruktur von 4 mit ausgewählten intra- und intermolekularen Abständen	73
37	Molekülstruktur von 5	75
38	Molekülstruktur von 19	75
39	Redoxkaskade und CV von 1 (BF ₄) ₂ , 4 (BF ₄) ₂ , 5 (BF ₄) ₂ und 6 (BF ₄) ₂	77
40	Redoxkaskade des Bisferrocen-Komplexes 19 , CV und SWV von 19 und 20	80
41	UV/Vis-NIR Spektren von 4 (BF ₄) ₂ , 5 (BF ₄) ₂ , 4 und 5	82
42	ESR-Spektren von 1 , 4 und 5	83
43	¹ H-NMR-Spektren von 1 , 4 , 5 und 6	85
44	Zuordnung der ¹ H-NMR-Resonanzen von 1 , 4 und 5	87
45	Zuordnung der Protonensignale in 4 : Abhängigkeit der Halbwertsbreite von der chemischen Verschiebung und dem Abstand Co–H	88
46	VT- ¹ H-NMR-Spektren und Curie-Auftragungen von 4 , 5 und 6	93
47	Ermittlung der magnetischen Austauschkopplung von 5 in Lösung	95
48	Ermittlung der magnetischen Austauschkopplung von 6 in Lösung	98
49	Suszeptibilität, reziproke Suszeptibilität sowie effektives magnetisches Moment als Funktion der Temperatur von 4	99
50	Suszeptibilität, reziproke Suszeptibilität sowie effektives magnetisches Moment als Funktion der Temperatur von 5	102
51	Resonanzstruktur des Biscobaltocen-Komplexes 5	103
52	ESI-MS des Produktgemisches bei Umsetzung von 32 BF ₄ mit Natrium und Cobaltchlorid	108
53	¹ H-NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung der Umsetzung von 32 PF ₆ zu [CoCo*]	110
54	CV und SWV von 33 PF ₆ und 32 PF ₆	111
55	¹ H-NMR-Spektrum von 8	113
56	Molekülstruktur von 8	114
57	Kristallstruktur von 8 mit ausgewählten intra- und intermolekularen Abständen	115
58	ESR-Spektrum von 8	116
59	Curie-Auftragung der VT- ¹ H-NMR-Messungen von 8	117
60	Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment als Funktion der Temperatur von 8	120
61	Besetzung der d-Orbitale in einkernigen Metallocen-Stammverbindungen und Spindichte-Verteilung in 8	122

62	Verlängerung der Naphthalin-verbrückten Cobaltocen-Kette: zwei-, drei- und vierkernige Modellverbindungen	123
63	Modifikation des verbrückenden, aromatischen Systems und experimentelle sowie berechnete magnetische Austauschkopplungen	124
64	Der zweikernige, Naphthalin-verbrückte Vanadocen-Komplex 8	125
65	Naphthalin-verbrückte, heterometallische Metallocen-Komplexe	125
66	Extension of the naphthalene-bridged cobaltocene chain: di-, tri- and tetranuclear model compounds	127
67	Modification of the bridging aromatic linker and experimental as well as calculated magnetic exchange coupling	128
68	The naphthalene-bridged bisvanadocene complex 8	129
69	Naphthalene-bridged heterometallic metallocene complexes	129
70	^1H -NMR-Spektrum von 2 (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K)	161
71	^1H -NMR-Spektrum von 2 (Toluol- d_8 , 400 MHz, 294 K)	161
72	^1H -NMR-Spektrum von 2 (PF_6) $_3$ (CD_3NO_2 , 400 MHz, RT)	162
73	^{13}C -NMR-Spektrum von 2 (PF_6) $_3$ (CD_3NO_2 , 100 MHz, RT)	162
74	^1H -NMR-Spektrum von 2 (PF_6) $_3$ (CD_3CN , 300 MHz, RT)	162
75	^1H -NMR-Spektrum von 3 (BF_4) $_4$ (CD_3NO_2 , 400 MHz, RT)	163
76	^{13}C -NMR-Spektrum von 3 (BF_4) $_4$ (CD_3NO_2 , 100 MHz, RT)	163
77	^1H -NMR-Spektrum von 3 (BF_4) $_4$ (CD_3CN , 300 MHz, RT)	163
78	^1H -NMR-Spektrum von 3 (PF_6) $_4$ (CD_3NO_2 , 400 MHz, RT)	164
79	^1H -NMR-Spektrum von 3 (BPh_4) $_4$ (CD_3NO_2 , 300 MHz, RT)	164
80	^1H -NMR-Spektrum von 4 (BF_4) $_2$ (CD_3CN , 300 MHz, RT)	164
81	^{13}C -NMR-Spektrum von 4 (BF_4) $_2$ (CD_3CN , 75.5 MHz, RT)	165
82	^1H -NMR-Spektrum von 5 (BF_4) $_2$ (CD_3CN , 400 MHz, RT)	165
83	^{13}C -NMR-Spektrum von 5 (BF_4) $_2$ (CD_3CN , 100 MHz, RT)	165
84	^1H -NMR-Spektrum von 6 (BF_4) $_2$ (CD_3CN , 500 MHz, RT)	166
85	^{13}C -NMR-Spektrum von 6 (BF_4) $_2$ (CD_3CN , 126 MHz, RT)	166
86	^1H -NMR-Spektrum von 6 (Toluol- d_8 , 400 MHz, 298 K)	166
87	^1H -NMR-Spektrum von 11 (C_6D_6 , 300 MHz, RT)	167
88	^1H -NMR-Spektrum von 16 (C_6D_6 , 300 MHz, RT)	167
89	^{13}C -NMR-Spektrum von 16 (C_6D_6 , 75.5 MHz, RT)	167
90	^1H -NMR-Spektrum von 16 (CDCl_3 , 300 MHz, RT)	168
91	^1H -NMR-Spektrum von 16 (CD_2Cl_2 , 300 MHz, RT)	168
92	^{13}C -NMR-Spektrum von 16 (CD_2Cl_2 , 75.5 MHz, RT)	168
93	^1H -NMR-Spektrum von 19 (CDCl_3 , 400 MHz, RT)	169
94	^1H -NMR-Spektrum von 19 (C_6D_6 , 400 MHz, RT)	169
95	^{13}C -NMR-Spektrum von 19 (C_6D_6 , 100 MHz, RT)	169
96	^1H -NMR-Spektrum von 20 (CDCl_3 , 400 MHz, RT)	170
97	^1H -NMR-Spektrum von 20 (Aceton- d_6 , 400 MHz, RT)	170
98	^{13}C -NMR-Spektrum von 20 (Aceton- d_6 , 100 MHz, RT)	170
99	^1H -NMR-Spektrum von 22 (CDCl_3 , 300 MHz, RT)	171
100	^{13}C -NMR-Spektrum von 22 (CDCl_3 , 75.5 MHz, RT)	171
101	^1H -NMR-Spektrum von 30 (C_6D_6 , 300 MHz, RT)	171
102	^1H -NMR-Spektrum von 32 BF_4 (CD_3CN , 300 MHz, RT)	172
103	^1H -NMR-Spektrum von 32 PF_6 (CD_3CN , 300 MHz, RT)	172

104	^{13}C -NMR-Spektrum von 32 PF ₆ (CD ₃ CN, 75.5 MHz, RT)	172
105	^1H -NMR-Spektrum von 33 PF ₆ (CD ₃ CN, 300 MHz, RT)	173
106	^{13}C -NMR-Spektrum von 33 PF ₆ (CD ₃ CN, 75.5 MHz, RT)	173

Verzeichnis der Schemata

1	Reaktionen von Cobaltocen mit Organohalogen-Verbindungen; Reaktion von Cobalt(I)-Komplexen	15
2	Reaktionen von Cobaltocenium mit Metallorganen	16
3	Mögliche Austauschkopplungspfade in Naphthalin-verbrückten Bismetallocen-Komplexen mit Kopf-an-Kopf-Anordnung	19
4	Synthese des einkernigen Cobalt(I)-Komplexes 9	25
5	Synthese des dreikernigen Cobaltocenyl-Komplexes 2	26
6	Synthese des vierkernigen Cobaltocenyl-Komplexes 3	29
7	Mögliche Austauschkopplungspfade in aromatisch verbrückten Biscobaltocen-Komplexen mit Kopf-an-Kopf-Anordnung	57
8	Darstellung von 5,6-Dibromacenaphthen und 5,6-Dibromacenaphthylen .	58
9	Darstellung von Acenaphthen- und Acenaphthylen-verbrückten zweikernigen Cobaltocen-Komplexen 4 & 5	58
10	Darstellung des Acenaphthen-substituierten einkernigen Cobalt(I)-Komplexes 18	59
11	Darstellung von 5,6-Bis(ferrocenyl)acenaphthylen 19	60
12	Darstellung von 1,8-Diethylnaphthalin 22	61
13	Darstellung der zweikernigen, Naphthalin-verbrückten Cobalt-Komplexe mit Alkin-Spacer	61
14	Darstellung des Ethinyl-substituierten Co(I)-Komplexes 24 und Cobaltocenium-Komplexes 25 BF ₄	63
15	Versuch zur Darstellung des zweikernigen Co(I)-Komplexes 23 über eine <i>Sonogashira</i> -Kreuzkupplung	63
16	Versuch zur Darstellung des zweikernigen Cobaltocenium-Komplexes 7 (BF ₄) ₂ über eine <i>Sonogashira</i> -Kreuzkupplung	64
17	Darstellung von 1,8-Dibrombiphenylen 26	64
18	Darstellung von 1,8-Bis(cobaltocenyl)biphenylen 6	65
19	Schematische Darstellung der dikationischen, gemischtvalenten und neutralen zweikernigen Cobalt-Komplexe	86
20	Syntheseplanung zur Darstellung von mehrkernigen, Naphthalin-verbrückten, heterometallischen Metallocenen mit 32 BF ₄ /PF ₆ als potentiell Vorläufer	104
21	Versuch zur Darstellung von 32 BF ₄ /PF ₆ als potentieller Vorläufer von gemischten, zweikernigen, Naphthalin-verbrückten Metallocenen	104
22	Darstellung von 32 BF ₄ /PF ₆ als potentieller Vorläufer von gemischten, zweikernigen, Naphthalin-verbrückten Metallocenen	105
23	Mögliche Isomere von 32 BF ₄ /PF ₆	106
24	Versuche zur Darstellung von Naphthalin-verbrückten, heteronuklearen Bis- und Tris-Metallocen-Komplexen	106
25	Möglicher Reaktionsverlauf des Zwitterions 34	107
26	Versuch der Darstellung von 37	109

27	Darstellung des Naphthalin-verbrückten zweikernigen Vanadocen-Komplexes	
8	112

Tabellenverzeichnis

2	Ausgewählte Werte des effektiven magnetischen Momentes in Abhängigkeit des betrachteten Spinsystems	6
3	Ausgewählte Bindungslängen und Winkel in 11	31
4	Ausgewählte Bindungslängen und Winkel in 2 (PF ₆) ₃	33
5	Ausgewählte Bindungslängen und Winkel in 3 (BF ₄) ₄	35
6	Ausgewählte Bindungslängen und Winkel in 3 (BPh ₄) ₄	37
7	CV- und SWV-Daten von 1 (BF ₄) ₂ , 2 (PF ₆) ₃ und 3 (BF ₄) ₄	41
8	Erhaltene Parameter der linearen Anpassung der VT- ¹ H-NMR-Experimente von Verbindung 2	44
9	Geometriefaktoren und dipolarer Beitrag der chemischen Verschiebung von 1	45
10	Erhaltene Parameter der linearen Anpassung der VT- ¹ H-NMR-Experimente von Verbindung 1	46
11	Erhaltene Parameter der Regressionsgeraden der VT-NMR-Experimente von Verbindung 3	47
12	Simulierte und berechnete Parameter der magnetischen Festkörper-Messungen von den mehrkernigen Cobaltocen-Komplexen 1 , 2 und 3	52
13	Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Molekülstrukturen von 31 , 16 , 17 , 23 , 1 (BF ₄) ₂ , 4 (BF ₄) ₂ , 5 (BF ₄) ₂ und 6 (BF ₄) ₂	68
14	Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Molekülstruktur von 18	69
15	Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Molekülstrukturen von 1 , 4 und 5	74
16	Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Molekülstrukturen von [FeFe] und 19	76
17	CV-Daten von 1 (BF ₄) ₂ , 4 (BF ₄) ₂ , 5 (BF ₄) ₂ und 6 (BF ₄) ₂	78
18	CV-Daten von 1 (BF ₄) ₂ und [CoCo]*(BF ₄) ₂	79
19	CV-Daten von 19 , 20 und [FeFe]	80
20	UV/Vis-NIR-spektroskopische Daten von 1 (BF ₄) ₂ , 4 (BF ₄) ₂ , 5 (BF ₄) ₂ , 1 , 4 and 5	82
21	ESR-Parameter der Verbindungen 4 und 5 im Vergleich mit substituierten Cobaltocen-Derivaten	84
22	Parameter der linearen Anpassung der VT- ¹ H-NMR-Messungen von Verbindung 4	90
24	Parameter der Anpassung der VT- ¹ H-NMR-Experimente von Verbindung 5	95
25	Erhaltene Parameter der linearen Regression der VT- ¹ H-NMR-Experimente von Verbindung 6	96
26	Erhaltene Parameter der Anpassung der VT- ¹ H-NMR-Experimente von Verbindung 6	98
27	Simulierte und berechnete Parameter der magnetischen Festkörper-Messungen von den Biscobaltocen-Komplexen 4 , 5 und 1	101

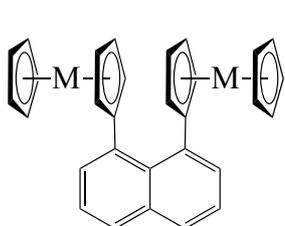
28	CV-Daten von 33 PF ₆ und 32 PF ₆	111
29	Repräsentative Bindungslängen und Winkel der Molekülstrukturen von 8 , 1 , [CoCo] ₂ [*] und [NiNi] ₂ [*]	115
30	Erhaltene Parameter der VT- ¹ H-NMR-Experimente von Verbindung 8	117
31	Geometriefaktoren und dipolare chemische Verschiebung in 8	119
32	Simulierte und berechnete Parameter der magnetischen Festkörper-Messung von 8	121
33	Kristallographische Daten für 23 , 6 (BF ₄) ₂	174
34	Kristallographische Daten für 3 (BPh ₄) ₄ , 2 (PF ₆) ₃	175
35	Kristallographische Daten für 3 (BPh ₄) ₄ , 3 (BF ₄) ₄	176
36	Kristallographische Daten für 11 , 19	177
37	Kristallographische Daten für 16 , 4 (BF ₄) ₂	178
38	Kristallographische Daten für 17 , 5 (BF ₄) ₂	179
39	Kristallographische Daten für 4 , 5	180
40	Kristallographische Daten für 8 , 18	181
41	Liste verwendeter Chemikalien	182

Abkürzungsverzeichnis

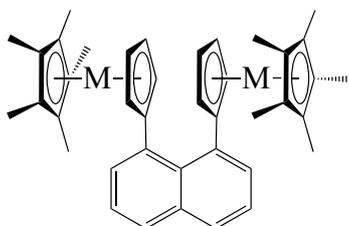
H	Magnetische Feldstärke [1 Oe]=[1000/(4 π A/m)]=[1 G/ μ_0]
μ_0	Magnetische Feldkonstante (4 π * 10 ⁻⁷ N/A ²)
B	Magnetische Flussdichte [1 T] = [10 ⁴ G]
g_e	g-Faktor des Elektrons (2.00231930436253)
μ_B	Bohrsches Magneton (9.27400968 10 ⁻²⁴ J/T)
γ_H	Gyromagnetisches Verhältnis des Protons 2.675222005 10 ⁸ rad/(sT)
h	Planck Konstante (6.62606957·10 ⁻³⁴ Js)
\hbar	$h/(2\pi)$ (1.054571800(13)·10 ⁻³⁴ Js)
k_B	Boltzmann Konstante (1.3806488·10 ⁻²³ J/K)
F	Faraday-Konstante (96485.3365 C/mol)
R	Gaskonstante (8.3144621 J/(molK))
N_A	Avogadro-Konstante (6.022140857(74)*10 ²³ 1/mol)
T	Temperatur [K]
T_C	Curie-Temperatur [K]
T_N	Néel-Temperatur [K]
n -BuLi	n -Butyllithium
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
η	Haptizität
VT	Variable Temperatur
Z	Anzahl der asymmetrischen Einheiten in einer Elementarzelle
M_w	Molare Masse [g/mol]
DCM	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
EDA	Ethylendiamin
MeCN	Acetonitril
THF	Tetrahydrofuran
δ	Chemische Verschiebung
δ_T^{exp}	Experimentelle chemische Verschiebung
δ^{dia}	Diamagnetische chemische Verschiebung
δ_T^{para}	Paramagnetische chemische Verschiebung
δ_T^{con}	Kontakt-Verschiebung
δ_T^{dip}	Pseudokontakt-Verschiebung
A	Hyperfeinkopplungskonstante [MHz]
m	Multipllett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
ppm	Parts per million (1·10 ⁻⁶)
CV	Cyclovoltammetrie

SWV	Square-Wave-Voltammetrie
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential [V]
$\Delta E_{1/2}$	Separation der Halbstufenpotentiale [V]
ΔE_p	Potentialdifferenz [V]
ν	Vorschubgeschwindigkeit [V/s]
ESI	Elektrospray-Ionisation
MALDI	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse pro Ladung
J_{12}	Magnetische Austauschkopplungskonstante [cm^{-1}] zwischen Spin S_1 und S_2

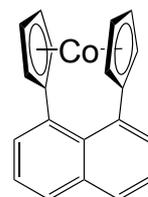
Molekülverzeichnis



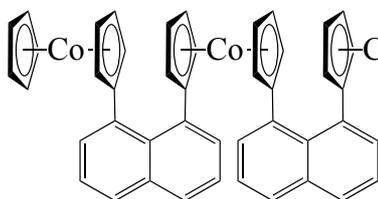
M= Co: **1**
Fe: [FeFe]



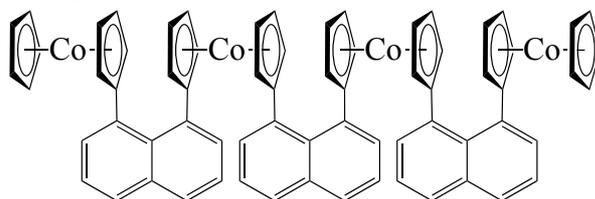
M= Co: [CoCo]^{*}
Ni: [NiNi]^{*}



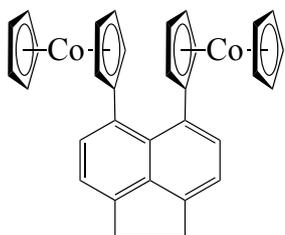
[Co]



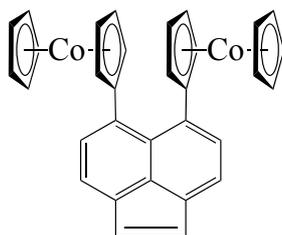
2



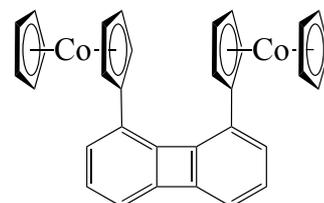
3



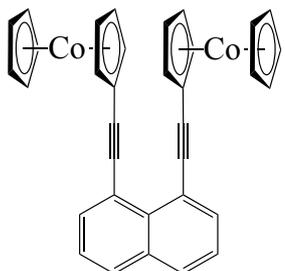
4



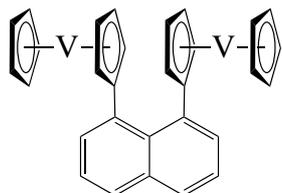
5



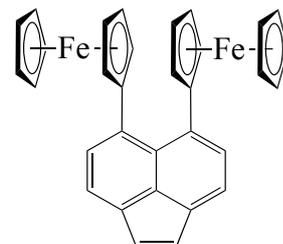
6



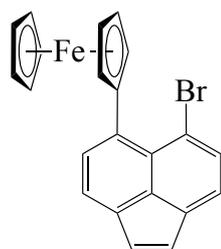
7



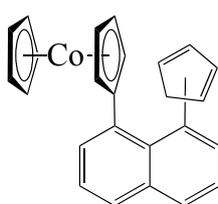
8



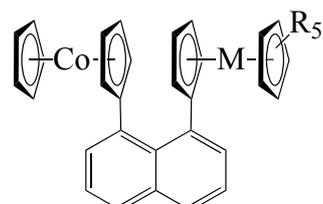
19



20

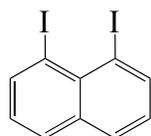


32

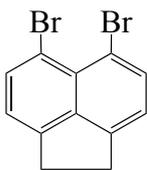


[CoM]

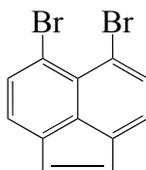
M=Co, R=Me: **37**



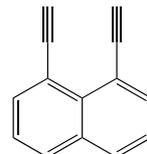
10



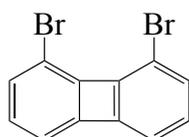
13



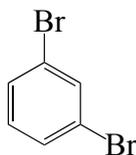
14



22



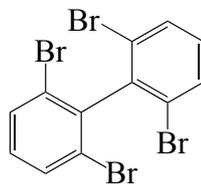
26



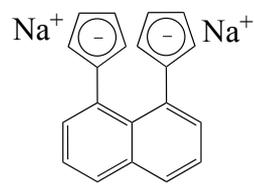
27



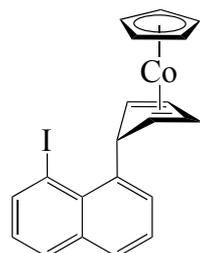
28



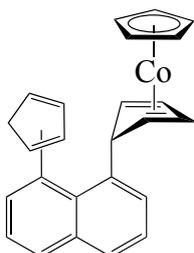
29



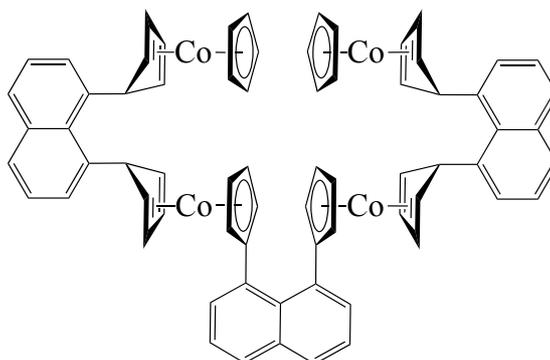
36



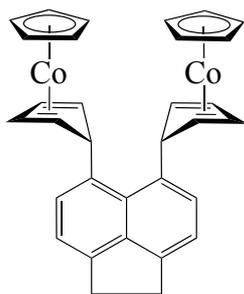
9



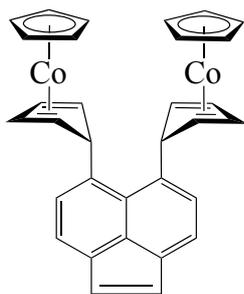
11



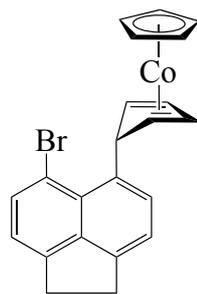
12



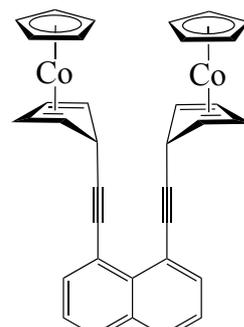
16



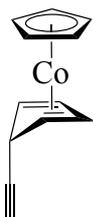
17



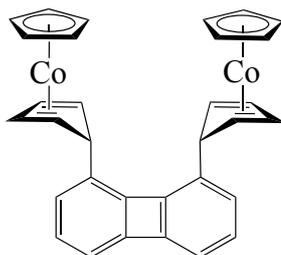
18



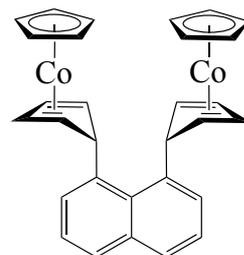
23



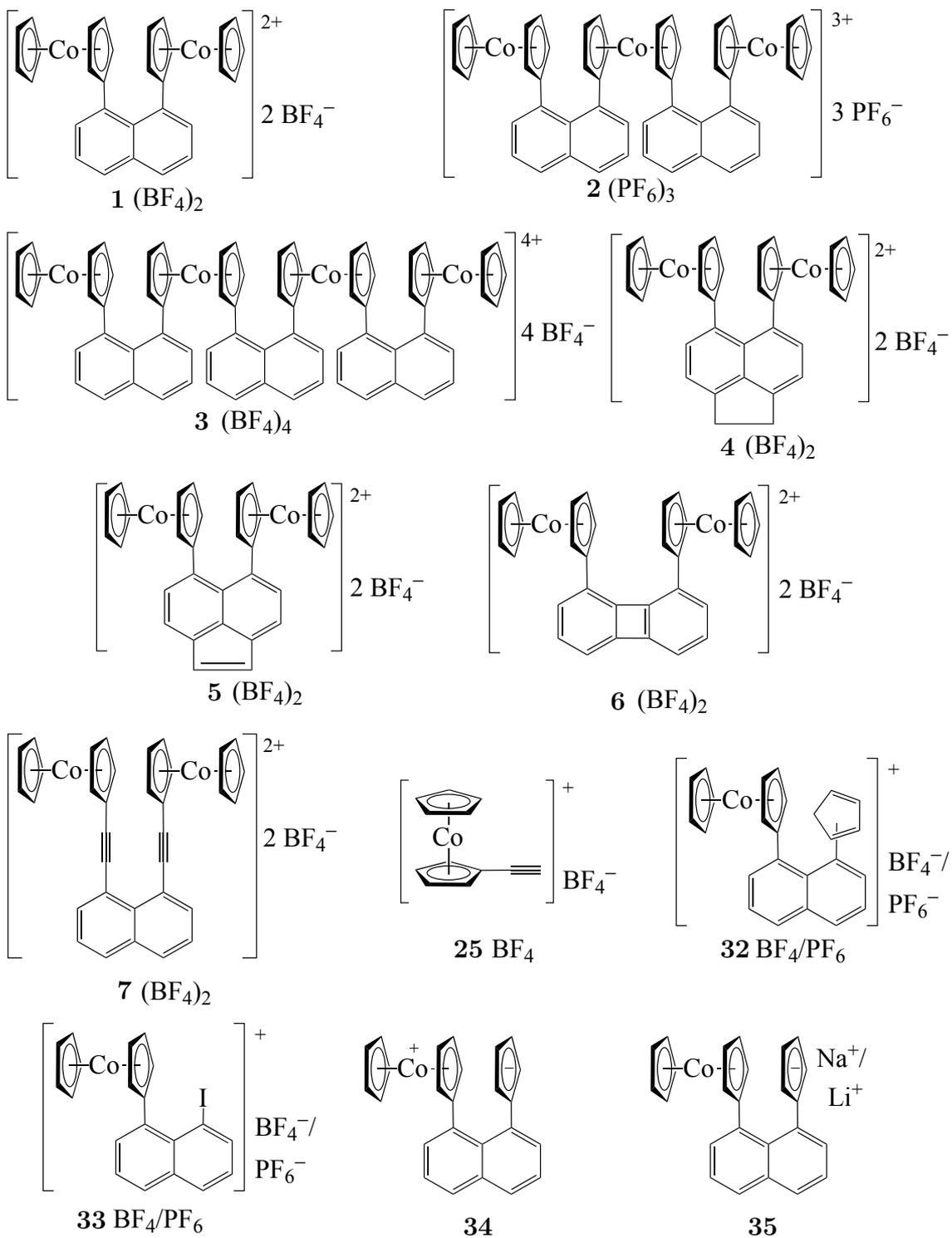
24



30



31



1 Einleitung

Die *Spintronik*, die neben der Ladung des Elektrons auch dessen Eigendrehimpuls (Spin) nutzt, machte in den letzten Jahren eine rasante Entwicklung und ist auf dem Vormarsch, das Gebiet der Informationstechnologie zu revolutionieren. Die Erwartungen des Verbrauchers: billiger, schneller und kleiner!

Der Trend der Miniaturisierung führt dabei zu der *molekularen Spintronik*, die sich mit der Manipulation von Ladung und Spin auf molekularer Ebene und deren potentiellen Anwendung in der Informationsspeicherung und -verarbeitung beschäftigt.^[1,2] Das Maßschneidern der elektronischen und magnetischen Wechselwirkung stellt dabei einen entscheidenden Ansatz auf dem Weg zu molekularen Materialien dar, die neue Eigenschaften aufweisen und potentiell als molekulare Geräte eingesetzt werden können.^[3] Für die Entwicklung von molekularen Drähten dienen dabei einfache Modellsysteme der Untersuchung von Elektronen-Transferprozessen.

Gerade die Verwendung von Organometall-Verbindungen als wohldefinierte Bausteine für eindimensionale Strukturen scheint sehr attraktiv, da sowohl unterschiedliche Metalle als Redoxzentren als auch unterschiedliche verbrückende Liganden eine große Variationsbreite schaffen. Eine Reihe eindimensionaler Übergangsmetall-Komplexe mit variierenden Liganden, wie Cyclopentadieny^[4], Benzol^[5], Anthracen^[6] oder Phthalocyanin^[7] zeigte hierbei bereits großes Potential.

Die Arbeitsgruppe *Heck* beschäftigt sich seit einiger Zeit mit der möglichen Anwendung von mehrkernigen Metallocen-Verbindungen als molekulare Materialien. Speziell der Einsatz von Metallocenen als Spinträger ist ein vielversprechender Ansatz für die Verwendung als Baustein in der *molekularen Spintronik*. Durch Variation des Metallzentrums ist eine Vielzahl unterschiedlicher Metallocene mit individuellen magnetischen Eigenschaften zugänglich.^[8] Die Verknüpfung von Metallocenen kann von einfachen organischen Linkern bis hin zu komplexen, molekularen Schaltern variieren.^[9-11] Voraussetzung ist ein grundlegendes Verständnis der magnetischen Austauschkopplung in mehrkernigen Komplexen, bei der konkurrierende Mechanismen wie *Through-Bond*- oder *Through-Space*-Wechselwirkungen eine Rolle spielen. Auf Oberflächen kann der Spin eines Organometall-Komplexes zudem mit der Substratoberfläche wechselwirken. Dabei kann es zu physikalischen Effekten wie dem *Kondo*-Effekt^[12] oder Spin-Spin-Wechselwirkungen kommen, die durch die Substratoberfläche (z. B. *RKKY*-Wechselwirkung^[13]) vermittelt werden.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Magnetismus

Jedes Material erfährt, wenn es in ein äußeres Magnetfeld H [Oe] gebracht wird, eine Magnetisierung M^{exp} [emu cm⁻³], die mithilfe eines Magnetometers gemessen werden kann.^[14] Hieraus lässt sich die Volumenssuszeptibilität χ_V^{exp} [emu Oe⁻¹ cm⁻³] berechnen:

$$\chi_V^{\text{exp}} = \frac{M^{\text{exp}}}{H} \quad (1)$$

In der molaren Suszeptibilität χ_m [emu Oe⁻¹ mol⁻¹] wird das Volumen V sowie die Stoffmenge n bzw. die Masse m und das Molekulargewicht M_w der Probe berücksichtigt:

$$\chi_m^{\text{exp}} = \frac{M^{\text{exp}} M_w V}{H m} = \frac{\chi_V^{\text{exp}} V}{n} \quad (2)$$

Die experimentell bestimmte molare Suszeptibilität setzt sich aus der paramagnetischen Suszeptibilität χ_m und der diamagnetischen Suszeptibilität χ_m^{dia} zusammen:

$$\chi_m^{\text{exp}} = \chi_m + \chi_m^{\text{dia}} \quad (3)$$

Die diamagnetische Suszeptibilität besitzt, der *Lenzschen*-Regel entsprechend, immer negative Werte, welche vom Betrag her in paramagnetischen Proben generell kleiner sind als die paramagnetische Suszeptibilität. Aufgrund der Temperaturunabhängigkeit der diamagnetischen Suszeptibilität kann diese jedoch bei hohen Temperaturen einen entscheidenden Beitrag liefern. Daher müssen bei Betrachtung der paramagnetischen Suszeptibilität die experimentellen Werte stets um den diamagnetischen Beitrag, welcher in Form von *Pascal*-Konstanten^[15] für diverse Verbindungen tabelliert ist, korrigiert werden.

Zur Veranschaulichung des magnetischen Verhalten einer Verbindung wird häufig auch die Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Momentes μ_{eff} herangezogen. Dieses ergibt sich folgendermaßen aus der molaren Suszeptibilität:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8\chi_m T} [\mu_B] \quad (4)$$

Zur temperaturabhängigen Messung der Magnetisierung einer Probe eignen sich vor allem das *SQUID*- (*Superconducting Quantum Interference Device*) und das VS- (*Vi-*

brating Sample) Magnetometer^[16,17]. Eine hohe Empfindlichkeit der Geräte ist speziell für die Untersuchung molekularer magnetischer Verbindungen notwendig, da diese häufig eine geringe Magnetisierung aufweisen. Die Messung beruht auf dem Prinzip, dass die magnetische Probe in einer Spule bewegt und so ein Stromfluss induziert wird. Die hierbei entstehenden Spannungsänderungen sind proportional zur Änderung der magnetischen Flussdichte $\Delta\Phi$ und somit auch zum magnetischen Moment der Probe.

Die *Faraday-Waage*^[18] sei an dieser Stelle nur aus historischen Gründen erwähnt, da sie sehr störanfällig ist und zudem große Probenmengen benötigt werden.

2.1.1 Magnetismus in mehrkernigen Komplexen

Für die quantenmechanische Beschreibung der Wechselwirkungen in einer magnetischen Verbindung wird der *Hamilton-Operator* (Gl. 5) herangezogen, welcher sich aus mehreren Beiträgen zusammensetzt.^[14]

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{HDvV} + \hat{\mathcal{H}}_{ZFS} + \hat{\mathcal{H}}_{Zee} \quad (5)$$

Hierbei beschreibt der *Heisenberg-Dirac-van Vleck-Operator* ($\hat{\mathcal{H}}_{HDvV}$) mit der isotropen Austauschkopplungskonstante J_{ij} die magnetische Austauschwechselwirkung zwischen den Spinzentren:

$$\hat{\mathcal{H}}_{HDvV} = -2 \sum_{i=1}^{nS-1} \sum_{j=i+1}^{nS} J_{ij} S_i S_j \quad (6)$$

Bei Spinsystemen mit $S > 1/2$ kann zudem eine Nullfeldaufspaltung auftreten. Diese wird in dem Operator $\hat{\mathcal{H}}_{ZFS}$ berücksichtigt:

$$\hat{\mathcal{H}}_{ZFS} = \sum_{i=1}^{nS} D_i \left[S_{z,i}^2 - \frac{1}{3} S_i (S_i + 1) + \frac{E_i}{D_i} (S_{x,i}^2 - S_{y,i}^2) \right] \quad (7)$$

Der *Zeemann-Operator* $\hat{\mathcal{H}}_{Zee}$ berücksichtigt die *Zeemann-Aufspaltung*.

$$\hat{\mathcal{H}}_{Zee} = \sum_{i=1}^{nS} g\beta S_i B \quad (8)$$

Die isotrope Austauschkopplungskonstante J quantifiziert die magnetische Wechselwirkung zwischen den paramagnetischen Zentren. Für den einfachsten Fall, zwei Zentren mit je einem ungepaarten Elektron ($S_1 = S_2 = 1/2$), kann es zu einer ferromagnetischen mit einem $S = 1$ Grundzustand oder einer antiferromagnetischen Kopplung mit einem $S = 0$ Grundzustand kommen (Abbildung 1).

Durch Einsetzen der entsprechenden Energien in die *van-Vleck-Gleichung* erhält man für die molare Suszeptibilität in Abhängigkeit der Austauschkopplungskonstanten fol-

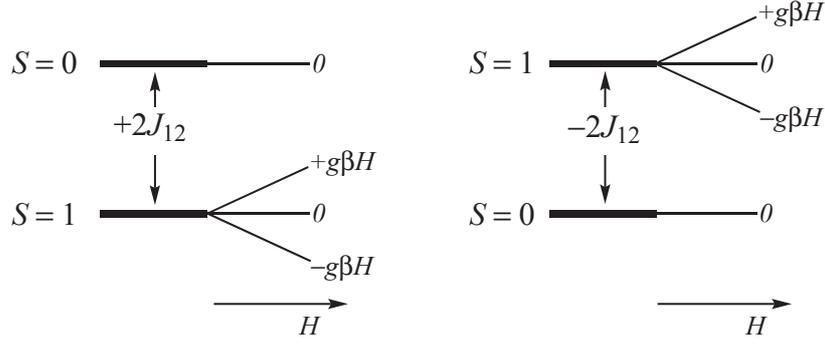


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Energieniveaus eines zweikernigen Komplexes mit $S_1 = S_2 = 1/2$ bei ferro- (links) oder antiferromagnetischer (rechts) Austauschkopplung

genden Ausdruck:^[14,19]

$$\chi_m = \frac{Ng^2\mu_B^2}{k_B T} \frac{1}{3 + \exp\left(-\frac{2J_{12}}{k_B T}\right)} \quad (9)$$

Zur Veranschaulichung ist eine Simulation der Suszeptibilität χ_m , der reziproken Suszeptibilität $1/\chi_m$ sowie des effektiven magnetischen Moments μ_{eff} bei verschiedenen Austauschkopplungen in Abbildung 2 gezeigt.

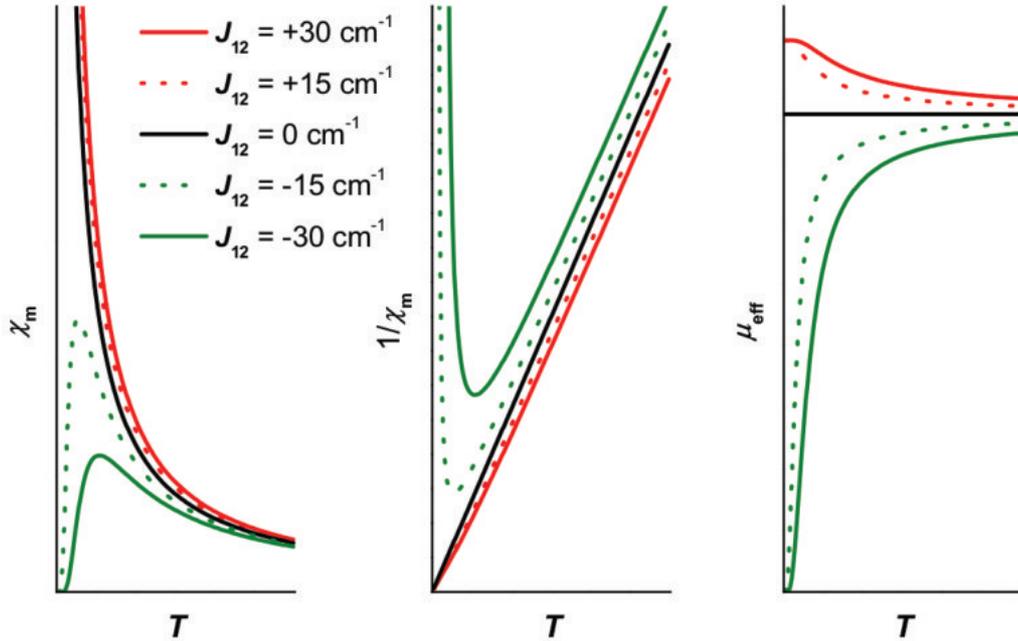


Abbildung 2: Simulation der Suszeptibilität χ_m , der reziproken Suszeptibilität χ_m^{-1} sowie des effektiven magnetischen Momentes μ_{eff} als Funktion der Temperatur T für einen zweikernigen $S_1 = S_2 = 1/2$ Komplex unter Variation der Austauschkopplungskonstanten J_{12}

Im Falle einer ferromagnetischen Kopplung ($J_{12} > 0$) steigt die Suszeptibilität mit sinkender Temperatur zunehmend an, ist auf den ersten Blick aber kaum von dem Ver-

lauf einer paramagnetischen Verbindung zu unterscheiden. Eine antiferromagnetische Austauschkopplung ($J_{12} < 0$) weist hingegen ein charakteristisches Maximum in der Auftragung der Suszeptibilität bzw. ein Minimum in der reziproken Suszeptibilität auf. Der temperaturabhängige Verlauf des effektiven magnetischen Momentes ist sowohl für die ferromagnetische, als auch für die antiferromagnetische Austauschkopplung charakteristisch, wobei es zu einer deutlichen Zu- bzw. Abnahme des effektiven magnetischen Momentes mit sinkender Temperatur kommt. Für den Fall, dass die beiden Spins nicht miteinander wechselwirken ($J_{12} = 0$), wird der temperaturabhängige Verlauf mit dem *Curie*-Gesetz beschrieben:^[14]

$$\chi_m = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (10)$$

Das effektive magnetische Moment μ_{eff} von 3d-Übergangsmetall-Komplexen kann in guter Näherung mit der *Spin-only*-Formel abgeschätzt werden (Tabelle 2):^[20,21]

$$\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B \quad (11)$$

Eine Abweichung in mehrkernigen Komplexen kann hierbei durch kooperative magnetische Effekte hervorgerufen werden.

Tabelle 2: Ausgewählte Werte des effektiven magnetischen Momentes μ_{eff} in Abhängigkeit des betrachteten Spinsystems mit $g = 2$ ^[21]

Spinsystem	μ_{eff} [μ_B]
$S_1 = 1/2$	1.73
$S_1 = S_2 = 1/2$	2.45
$S_1 = S_2 = S_3 = 1/2$	3.00
$S_1 = S_2 = S_3 = S_4 = 1/2$	3.46
$S_1 = S_2 = 1$	4.00
$S_1 = S_2 = 3/2$	5.48

2.1.2 Intermolekulare Wechselwirkungen

Moleküle, die mehrere paramagnetische Zentren besitzen, können neben intramolekularen Austauschwechselwirkungen im kristallinen Festkörper auch intermolekulare Wechselwirkungen zeigen (Abbildung 3).^[14] Zur Berücksichtigung schwacher intermolekularer Wechselwirkungen kann das *Curie*-Gesetz modifiziert werden. Hierbei wird das *Curie-Weiss*-Gesetz erhalten:

$$\chi_m = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T - zJS(S+1)} = \frac{C}{(T - \Theta_W)} \quad (12)$$

Die *Weiss*-Konstante Θ_W berücksichtigt durch den Wechselwirkungsparameter J eine

ferromagnetische ($J > 0$) oder antiferromagnetische ($J < 0$) intermolekulare Wechselwirkung zwischen einer Anzahl z benachbarter magnetischer Spezies im Kristallgitter:

$$\Theta_W = \frac{zJS(S+1)}{3k_B} \quad (13)$$

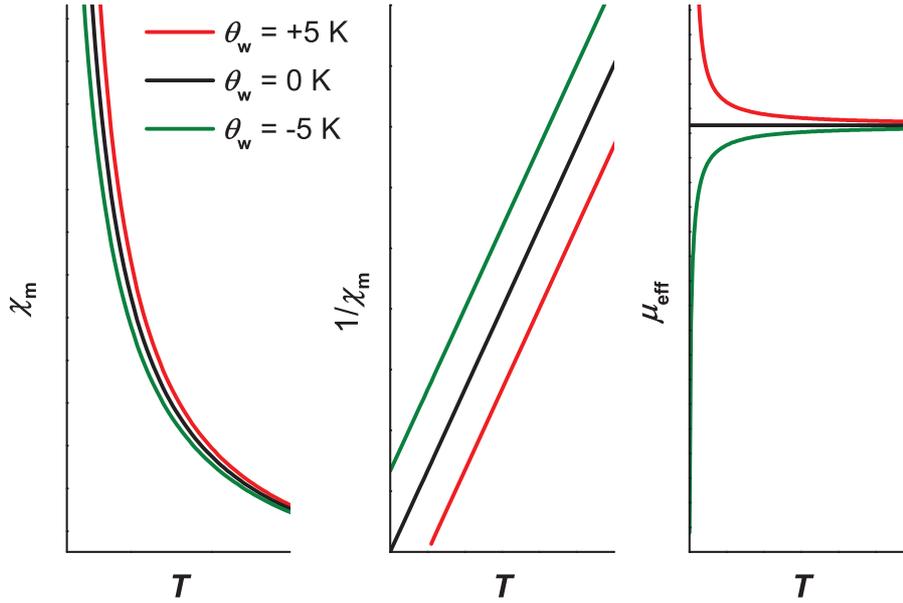


Abbildung 3: Simulation der Suszeptibilität χ_m , der reziproken Suszeptibilität χ_m^{-1} sowie des effektiven magnetischen Momentes μ_{eff} in Abhängigkeit von der *Weiss*-Konstanten Θ_W

2.1.3 Magnetismus in eindimensionalen Strukturen

Die Suszeptibilität von eindimensionalen Strukturen im Festkörper lässt sich als Summe der isotropen Suszeptibilität der Ketten χ_{IC} , der *Curie-Weiss*-Komponente der Suszeptibilität χ_{CW} (Gl. 12) sowie dem *Van Vleck*-Paramagnetismus von offenschaligen Metalionen *TIP* beschreiben.

$$\chi_m = \chi_{IC}(1 - f) + \chi_{CW}f + TIP \quad (14)$$

Der *Curie-Weiss*-Beitrag berücksichtigt mit dem Parameter f , dass die betrachteten Kettenstrukturen eine endliche Länge haben und die entsprechenden, terminalen Spins lediglich zu einem Spinpartner eine Austauschkopplung erfahren.

Eine Lösung für die Suszeptibilität einer *Heisenberg*-Kette gibt es nicht; jedoch konnten für diverse Spinsysteme Näherungen formuliert werden. Im Falle einer unendlichen, isotropen $S = 1/2$ Spinkette wurde eine solche Näherung von *Estes et al.*^[22] aufgestellt:

$$\chi_{IC} = \frac{Ng^2\mu_B^2}{k_B T} \frac{0.25 + 0.14995 \frac{|J|}{k_B T} + 0.30094 \left(\frac{|J|}{k_B T}\right)^2}{1 + 1.9862 \frac{|J|}{k_B T} + 0.68854 \left(\frac{|J|}{k_B T}\right)^2 + 6.0626 \left(\frac{|J|}{k_B T}\right)^3} \quad (15)$$

2.2 Paramagnetische NMR-Spektroskopie

Die Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernspin, welche in der ESR-Spektroskopie zur Hyperfeinaufspaltung der Resonanzsignale führt, macht sich in der NMR-Spektroskopie von paramagnetischen Verbindungen in einer Verschiebung der Kernresonanzsignale bemerkbar. Diese Verschiebung zu höherem oder tieferem Feld im Vergleich zur diamagnetischen Verbindung wird als Hyperfeinverschiebung bezeichnet. Die Multiplettstruktur der Elektronen-Resonanz führt dabei aufgrund schneller Spinrelaxation der Elektronen zu keiner Linienaufspaltung der Kernresonanz. Anders als in der ESR-Spektroskopie, kann durch NMR-Experimente das Vorzeichen der Hyperfeinkopplungskonstanten A bestimmt werden. Zudem können mithilfe der NMR-Spektroskopie auch sehr kleine Hyperfeinkopplungskonstanten bestimmt werden, welche durch ESR nicht zugänglich sind. Da NMR-Spektroskopie sehr kurze Elektronenspin-Relaxationszeiten T_{1e} ($<10^{-11}$ s) und ESR-Spektroskopie sehr lange T_{1e} ($>10^{-9}$ s) benötigt, existieren nur wenige Fälle, in denen sowohl NMR- als auch ESR-Spektroskopie unter gleichen Bedingungen gewinnbringende Ergebnisse lieferten.

Das im Durchschnitt induzierte magnetische Moment eines ungepaarten Elektrons liefert mit der Hyperfeinverschiebung δ_{para} einen Beitrag zu der experimentell beobachteten chemischen Verschiebung δ_{exp} .^[23]

$$\delta_{exp} = \delta_{dia} + \delta_{para} \quad (16)$$

Die paramagnetische chemische Verschiebung setzt sich dabei aus Beiträgen der (*Fermi*-)Kontakt-Wechselwirkung δ_{con} und *dipolarer* (*Pseudokontakt*)-Wechselwirkung δ_{dip} zusammen.^[23]

$$\delta_{para} = \delta_{con} + \delta_{dip} \quad (17)$$

Der *Fermi*-Kontakt-Beitrag (Gl. 18) berücksichtigt, dass ein ungepaartes Elektron über das gesamte Molekül delokalisiert werden kann. Dadurch kann ein magnetisches Moment ein zusätzliches magnetisches Feld an dem zu untersuchenden Kern N erzeugen. Aufgrund von Spinpolarisierung kann die Spindichte und somit auch die *Fermi*-Kontakt-

Verschiebung positive und negative Werte annehmen.

$$\delta_{con} = \frac{Ag_e\mu_B S(S+1)}{3\frac{\gamma_N}{2\pi}k_B T} \quad (18)$$

Die dipolare Kopplung findet durch den Raum statt und kann als dipolare Wechselwirkung zwischen zwei magnetischen Dipolen beschrieben werden. Für den dipolaren Beitrag der chemischen Verschiebung, welcher auf das an dem Metallzentrum lokalisierte Elektron eines paramagnetischen Komplexes mit $S = 1/2$ zurückzuführen ist, ergibt sich näherungsweise:^[23]

$$\delta_T^{dip} = \frac{\mu_0 \mu_B^2 S(S+1)}{4\pi 9k_B T R^3} \left\{ \left[g_z^2 - \frac{1}{2}(g_x^2 + g_y^2) \right] (1 - 3\cos^2\Omega) + \frac{3}{2}(g_y^2 - g_x^2)\sin^2\Omega\cos 2\Psi \right\} \quad (19)$$

Hierbei spielt die Anisotropie des Komplexes sowie der Abstand zwischen Metallzentrum und dem betrachteten Kern eine große Rolle. Eine genaue Beschreibung des dipolaren Beitrages würde eine genaue Kenntnis der Spindichteverteilung voraussetzen, welche häufig nicht bekannt ist.

Die Elektronen-Relaxation hat einen entscheidenden Einfluss auf die NMR-Spektroskopie von paramagnetischen Verbindungen. Schon kleinste Mengen paramagnetischer Spezies in einer NMR-Probe können nicht nur zu einer beträchtlichen Verschiebung der Resonanzsignale, sondern auch zu einer signifikanten Verbreiterung des Resonanzsignals führen. Das Ausmaß der Resonanzsignal-Verbreiterung spiegelt dabei die Ausdehnung sowie die Dauer der Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und dem betrachteten Kernspin wieder. Damit kann die Linienverbreiterung wichtige strukturelle, kinetische und Bindungsinformationen liefern.

Ob ein betrachteter Kernspin einer paramagnetischen Verbindung ein detektierbares Resonanzsignal liefert, ist direkt abhängig von der Relaxationsrate des Kerns. Die Halbwertsbreite eines Resonanzsignals ist dabei proportional zu der transversalen Relaxationsrate:^[24]

$$R_{2N} = \pi\Delta\nu_{1/2} \quad (20)$$

Die Relaxationsrate R [Hz] ist die reziproke Relaxationszeit T [s]; d.h. eine sehr schnelle Kern-Relaxation kann zu sehr breiten NMR-Resonanzsignalen führen, welche nicht zu detektieren sind.

Die Relaxationsrate eines Kernes ergibt sich aus verschiedenen Beiträgen der Relaxation. Für paramagnetische Verbindungen müssen die dipolare Relaxation, die Kontakt-Relaxation sowie die *Curie*-Relaxation berücksichtigt werden, wobei in vielen Fällen ein Beitrag die Relaxation dominiert:^[24]

$$R_N = R_{dipN} + R_{conN} + R_{CurieN} \quad (21)$$

Die Relaxation eines Kernes kann als Energietransfer an die Umgebung (Spin-Gitter-Relaxation oder longitudinale Relaxation R_1) und Energie-Verteilung innerhalb eines Ensembles von Kernspins (Spin-Spin- oder transversale Relaxation R_2) betrachtet werden. Die Kern-Relaxation ist häufig reziprok zu der longitudinalen Elektronen-Relaxation R_{1e} .^[24]

$$R_{1N} = R_{2N} \propto 1/(R_{1e}) \quad (22)$$

Sowohl für die dipolare, als auch für die Kontakt-Relaxation spielt die Elektronen-Relaxation R_{1e} eine entscheidende Rolle:

Die dipolare Relaxation eines Kernspins mit einem Elektronenspin weist zudem eine starke Abstandsabhängigkeit auf:^[24]

$$R_{dipN} \propto \frac{\gamma_N^2}{r^6 R_{1e}} \quad (23)$$

Für ^1H -NMR-Experimente kann die dipolare Relaxation eine wichtige Rolle für die Signaluordnung spielen, muss jedoch nur bei Kern–Metall-Abständen von $r < 5 \text{ \AA}$ berücksichtigt werden. Die dipolare Relaxation ist dabei, im Gegensatz zu der *Pseudokontakt*-Wechselwirkung, nicht abhängig von der g -Anisotropie.

Für die Kontakt-Relaxation spielt hingegen die Hyperfeinkopplung A eine Rolle:^[24]

$$R_{conN} \propto \left(\frac{A}{\hbar}\right)^2 \frac{1}{R_{1e}} \quad (24)$$

Dies hat zur Folge, dass Signale mit einer großen Hyperfeinverschiebung eine größere Linienbreite aufweisen als Signale mit kleinerer Hyperfeinverschiebung.

Einen Einfluss des Magnetfeldes, der Temperatur und der Viskosität des Lösungsmittels berücksichtigt die *Curie*-Relaxation (Gl. 25). Diese spielt lediglich bei sehr langsamen Kontakt- und dipolaren Relaxationen eine Rolle.^[24]

$$R_{CurieN} \propto B_0^2 \frac{\eta}{T^3} \frac{\gamma_N^2}{r^6} \quad (25)$$

NMR-Spektroskopie kann auch zur Untersuchung von gemischtvalenten Systemen herangezogen werden. Mit einer Zeitkonstanten von 10^{-3} bis 10^{-8} s ist die NMR-Spektroskopie eine eher langsame Spektroskopie-Methode — kann aber Aussagen darüber treffen, ob nur ein oder beide Redoxzentren eine nennenswerte Spindichte besitzen. Im NMR-Experiment einer radikalischen Spezies, die neben der entsprechenden diamagnetischen Spezies in Lösung vorliegt, kann ein intermolekularer Austausch des ungepaarten Elektrons stattfinden, wodurch sich die paramagnetische Spindichte über eine große Anzahl an Molekülen verteilt und somit diamagnetisch verdünnt vorliegt.

In mehrkernigen Spinsystemen kann es zu einer magnetischen Austauschkopplung zwischen den verschiedenen paramagnetischen Metallzentren kommen. Diese ist entwe-

der ferro- oder antiferromagnetischer Natur und kann somit einen starken Einfluss auf die Hyperfeinverschiebung und die Elektronen-Relaxation haben. In einem zweikernigen Komplex können mehrere Spinzustände thermisch besetzt werden und es ergibt sich unter Verwendung des *Heisenberg*-Hamiltonian (Gl. 6) für die Kontakt-Verschiebung:^[23]

$$\delta_{\text{con}} = \frac{Ag_e\mu_B}{\frac{\gamma_N}{2\pi}3k_B T} \frac{\sum_i C_i S'_i (S'_i + 1)(2S'_i + 1) \exp\left(\frac{-2J_{12}}{k_B T}\right)}{\sum_i (2S'_i + 1) \exp\left(\frac{-2J_{12}}{k_B T}\right)} \quad (26)$$

Für hohe Temperaturen ($k_B T \gg -2J_{12}$) geht dieser Ausdruck in Gleichung 18 über.

2.3 Elektroanalytische Methoden

Cyclo- (CV) und Square-Wave- (SWV) Voltammetrie haben sich zu den meist genutzten elektroanalytischen Methoden entwickelt. Sie liefern einerseits kinetische Informationen, wie die Geschwindigkeit des Ladungstransfers durch die Elektroden/Analyt-Oberfläche oder die Geschwindigkeit von chemischen Prozessen, die dem Elektronen-Transfer vorangehen oder folgen. Andererseits können auch thermodynamische Informationen wie Redoxpotentiale oder die Anzahl an Elektronen, die bei einem elektrochemischen Prozess übertragen werden, erhalten werden.^[25]

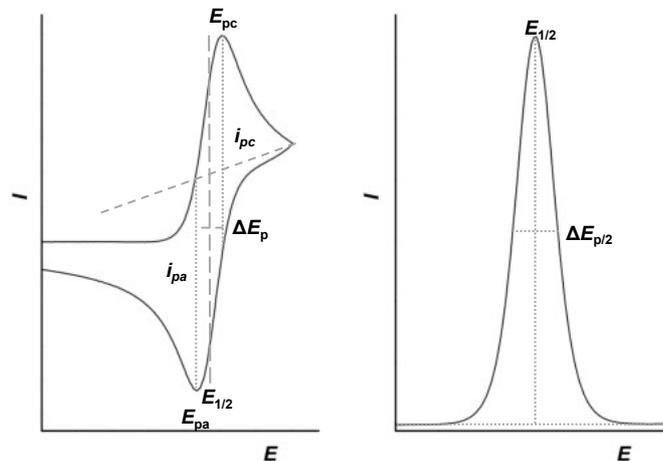


Abbildung 4: Cyclo- (links) und Square-Wave-Voltammogramm (rechts) eines reversiblen Ladungstransfers

In der Cyclovoltammetrie (Abbildung 4) ergibt sich das Halbstufen-Potential aus dem Mittelwert vom anodischen (E_{pa}) und kathodischen Spitzenpotential (E_{pc}):

$$E_{1/2} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \quad (27)$$

In der Square-Wave-Voltammetrie werden die relevanten Potential-Informationen von dem Signal-Maximum $E_{1/2}$ erhalten.

Eine weitere wichtige Größe ist die Signalbreite. In der CV ergibt sich diese aus der Differenz zwischen anodischem und kathodischem Spitzenpotential:

$$\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa} \quad (28)$$

In der SWV wird die Signalbreite hingegen über die Halbwertsbreite $\Delta E_{p/2}$ bestimmt (Abbildung 4).

Für ein ideal elektrochemisch reversibles Redoxsystem ist das Halbstufen-Potential, bzw. die Spannungsspitzen E_{pa} und E_{pc} , unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit ν . Zudem ergibt sich die Anzahl der an einem elektrochemisch reversiblen Prozess beteiligten Elektronen in der CV aus der Signalbreite ΔE_p :^[25]

$$\Delta E_p = \frac{2.3RT}{nF} = \frac{59}{n} \text{mV} \quad (25^\circ\text{C}) \quad (29)$$

bzw. aus der Halbwertsbreite $\Delta E_{p/2}$ in der SWV:^[25]

$$\Delta E_{p/2} = \frac{4.90RT}{nF} = \frac{126}{n} \text{mV} \quad (25^\circ\text{C}) \quad (30)$$

Außerdem wird ein Verhältnis der Stromspitzen $i_{pa}/i_{pc} \approx 1$ erhalten, wobei die Stromspitzen i_{pa} und i_{pc} proportional zur Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit $\sqrt{\nu}$ sind.

Elektroanalytische Methoden eignen sich ferner zur Untersuchung von Analyten mit mehreren identischen bzw. ähnlichen redoxaktiven Untereinheiten. Hierbei können gemischtvalente Zwischenstufen auftreten, die zu einer Separation der Halbstufenpotentiale $\Delta E_{1/2}$ führen können. In den meisten Fällen werden gemischtvalente Verbindungen im Zusammenhang mit elektronischer Wechselwirkung bzw. Kommunikation diskutiert.

Die *Robin-Day*-Klassifizierung^[26] beschreibt die elektronische Delokalisierung in gemischtvalenten Verbindungen, die mit einer elektronischen Kommunikation einhergeht (Abbildung 5). Definiert werden drei Klassen gemischtvalenter Spezies: In Verbindungen der Klasse I ist die Ladung auf einem der Redoxzentren lokalisiert. Die Komproportionierungskonstante nimmt Werte von $4 > K_c > 10^2$ an. In gemischtvalenten Verbindungen der Klasse III hingegen ist die Ladung komplett über die Redoxzentren delokalisiert. Sie geht einher mit der Komproportionierungskonstanten von $K_c > 10^6$. In Verbindungen der Klasse II ist die Ladung abhängig vom Zeitfenster der spektroskopischen Methode lokalisiert oder delokalisiert.

Mit Zunahme der elektronischen Kopplung zwischen den individuellen Redoxzentren wird auch die thermodynamische Stabilisierung des gemischtvalenten Zustandes, gegeben durch die Komproportionierungskonstante K_c , zunehmen. Eine Zunahme von K_c

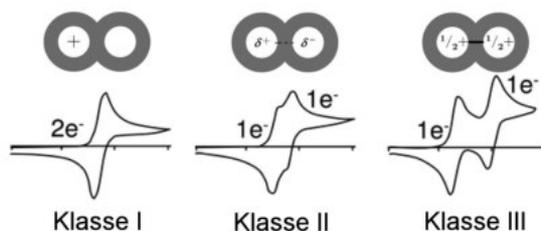


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Klassifizierung nach *Robin-Day*^[25]

geht mit einer Zunahme der Differenz der Halbstufenpotentiale $\Delta E_{1/2}$ von aufeinanderfolgenden Ein-Elektronen-Redoxprozessen einher:

$$K_c = \exp\left(\frac{nF\Delta E_{1/2}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta G_c}{RT}\right) \quad (31)$$

Die Änderung der freien Energie ΔG_c und damit auch die Separation der Halbstufenpotentiale $\Delta E_{1/2}$ ist genaugenommen aber abhängig von einer Vielzahl verschiedener Faktoren:^[27]

$$\Delta E_{1/2} \propto \Delta G_c = \Delta G_{stat} + \Delta G_{ind} + \Delta G_{ex} + \Delta G_{el} + \Delta G_{res} \quad (32)$$

Der statistische Beitrag ΔG_{stat} berücksichtigt, dass der gemischtvalente Zustand im Vergleich zu einer Mischung der isovalenten Zustände statistisch bevorzugt ist. In dem induktiven Beitrag ΔG_{ind} wird der Effekt berücksichtigt, den ein Redoxprozess an einem der Redoxzentren auf das intrinsische Potential der zweiten redoxaktiven Einheit hat. Der magnetische Austauschterm ΔG_{ex} beschreibt den Elektronenaustausch. In einem einfachen Zwei-Zustände System ist dieser Faktor proportional zu dem antiferromagnetischen Austauschterm. Der Term ΔG_{el} berücksichtigt elektrostatische Beiträge in Systemen, in denen mehrere aufeinanderfolgende Ein-Elektronen-Transferprozesse stattfinden. Aufgrund von elektrostatischen Abstoßungskräften zwischen den gleich geladenen Redoxzentren steigt mit zunehmender Ladung die Energie, die benötigt wird, um eine Ladungseinheit zuzufügen oder zu entfernen. Dies kann vor allem bei Redoxzentren in dichter Nachbarschaft eine entscheidende Rolle spielen.^[28] Die Höhe des elektrostatischen Beitrages hängt auch stark von der Dielektrizitätskonstanten des Mediums ab. So können der Wechsel des Lösungsmittels und des Leitsalzes zu einer großen Änderung der Halbstufenpotentialdifferenz $\Delta E_{1/2}$ führen. Zu guter Letzt beschreibt der Resonanz-Term ΔG_{res} den Beitrag einer elektronischen Kopplung. Hieraus zeigt sich, dass $\Delta E_{1/2}$ und K_c nicht in direkten quantitativen Zusammenhang zu der wahren elektronischen Kopplung zwischen zwei Redoxzentren in einem gemischtvalenten System gebracht werden können. Die elektronische Kopplung leistet meist nur einen geringen Beitrag zur experimentell bestimmten Separation der Halbstufenpotentiale. Wenn strukturell ähnliche Verbindun-

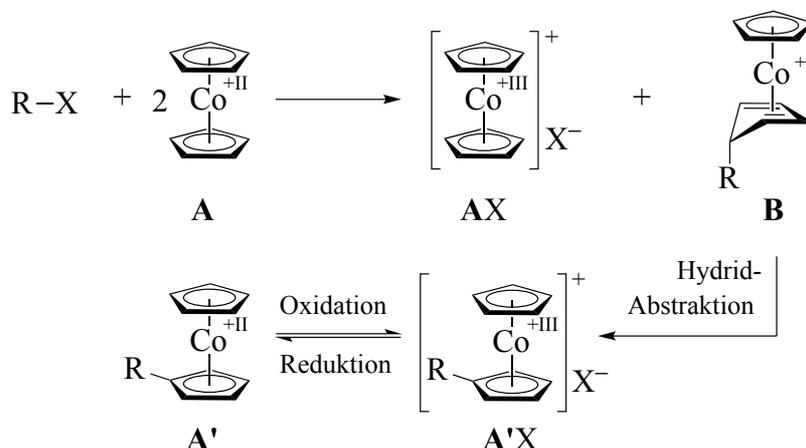
gen unter gleichen Bedingungen (gleiches Lösungsmittel und Leitsalz) elektroanalytisch gemessen werden, können allerdings qualitative Aussagen über die elektronische Kopplung gemacht werden. Für die Quantifizierung des Grades einer elektronischen Kopplung in einer gemischtvalenten Spezies spielen *IVCT*- (*intervalence charge transfer*) Banden in der UV-Vis/NIR Spektroskopie eine große Rolle. Eine magnetische Kommunikation, welche durch die magnetische Austauschkopplungskonstante J_{ij} beschrieben wird, muss an dieser Stelle klar abgegrenzt werden von der elektronischen Kommunikation, welche sich auf eine Oxidation bzw. Reduktion eines Metallzentrums auf den nachfolgenden Redoxprozess auswirkt.

Anhand des Redoxpotentials eines Prozesses lassen sich des Weiteren Rückschlüsse auf die Luftstabilität ziehen. Im Falle von Cobaltocen-Verbindungen heißt das: Je negativer das Potential, desto luftempfindlicher die Verbindung. Aufgrund des induktiven Effektes hat Decamethylcobaltocen ein negativeres Potential (leichter oxidierbar)^[29,30] als Cobaltocen^[31,32]. Aromatisch substituierte Cobaltocene werden hingegen schwerer oxidiert^[33] (weniger negatives Potential).

3 Kenntnisstand

3.1 Reaktionen von Cobaltocen

Der 19-VE-Komplex Cobaltocen reagiert mit verschiedensten Organohalogen-Verbindungen in einem radikalischen Mechanismus^[34-36] zu dem 18-VE-Komplex Cobaltocenium (AX) und dem *exo*-substituierten Cobalt(I)-Komplex (B) (Schema 1).

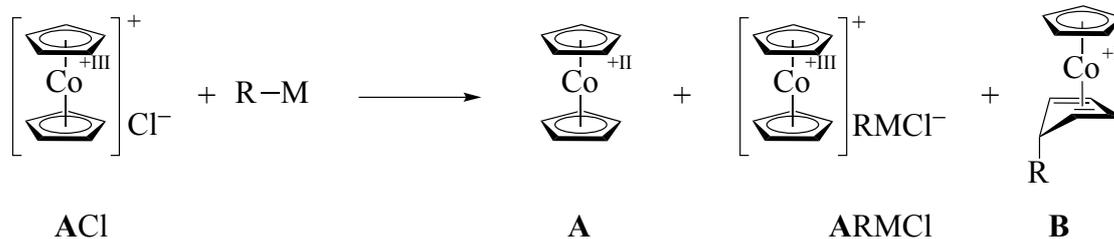


Schema 1: Reaktionen von Cobaltocen mit Organohalogen-Verbindungen; Reaktion von Cobalt(I)-Komplexen

Der hierbei entstandene Cobalt(I)-Komplex weist an dem substituierten Cyclopentadienyl-Liganden nur noch eine Haptizität von vier auf. Durch eine *endo*-Hydridabstraktion kann der Cobalt(I)-Komplex (B) in den entsprechend substituierten Cobaltocenium-Komplex (A'X) überführt werden. Hierfür eignen sich, neben Eisen(III)-^[37], auch Trityliumsalze^[38]. Dabei wird die Haptizität wiederum auf fünf erhöht und das Cobalt-Zentralatom formal von Co(I) zu Co(III) oxidiert. Die Reduktion/Oxidation des Cobaltocen/Cobaltocenium Redoxpaares ist reversibel.^[31] Für die Reduktion kommen hier starke Reduktionsmittel wie Natrium-Amalgam^[29] zum Einsatz. Die Oxidation ist hingegen bereits mit milden Oxidationsmittel^[39] möglich.

Die Reaktionen am 18-VE-Komplex Cobaltocenium unterscheiden sich stark von den möglichen Reaktionen am isoelektronischen Ferrocen.^[40] Bei der Umsetzung von Cobaltoceniumsalzen mit Lithium-, Magnesium-, Aluminium- oder Zink-Organyle (RM) (Schema 2) kann in Abhängigkeit vom Organylrest, Metall, Lösungsmittel und der

Reaktionstemperatur die Bildung von Cobaltoceniumalkiniden (ARMCl), Cobaltocen (A) oder dem neutralen Cobalt(I)-Komplex (B) beobachtet werden.^[41]



Schema 2: Reaktionen von Cobaltocenium mit Metallorganen^[41]

Die nukleophile Addition an Cobaltocenium-Verbindungen unter Bildung von Cobalt(I)-Komplexen findet neben der Derivatisierung von Cobaltocen auch Anwendung in der Synthesestrategie für cyclische Verbindungen in der organischen Chemie. Eine ring- und regiospezifische nukleophile Addition an entsprechende Cobaltocenium-Derivate ermöglicht nach folgender oxidativer Entmetallierung eine gezielte Synthese substituierter Cyclopentadiene und Cyclopentenone^[42]. Hierbei zeigt sich, dass elektronische Faktoren den nukleophilen Angriff an bereits substituierten Cp-Liganden begünstigen können. Lediglich bei einem großen sterischen Anspruch der Nukleophile oder der Substituenten des bereits substituierten Cp-Liganden ist der Angriff an dem unsubstituierten Cp-Liganden begünstigt.

3.2 Magnetismus von Cobaltocen-Komplexen

Die magnetischen Eigenschaften von Cobaltocen sowie einkernigen Cobaltocen-Derivaten im Festkörper wurden bereits vor Jahrzehnten eingehend untersucht.^[43–45] Im Fokus stand hierbei der Versuch, die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität mithilfe der Ligandenfeld-Theorie und dem dynamischen *Jahn-Teller*-Effekt quantitativ zu beschreiben.

Cobaltocen, welches eine D_{5h} Symmetrie besitzt, hat mit einer Elektronenkonfiguration von $(e_{2g})^4(a_{1g})^2(e_{1g})^1$ einen ${}^2E_{1g}$ Grundzustand und somit ein ungepaartes Elektron in dem entarteten e_{1g} Molekülorbital, wodurch ein dynamischer *Jahn-Teller*-Effekt verursacht wird.^[46,47] Der entartete Grundzustand hat kurze Elektronen-Relaxationszeiten zur Folge, daher können ESR-Signale nur bei sehr geringen Temperaturen erhalten werden. Im Experiment zeigen die ESR-Parameter von Cobaltocen im Festkörper eine merkliche Anisotropie ($g_x \neq g_y \neq g_z$, $A_x \neq A_y \neq A_z$) und weisen zudem eine starke Matrixabhängigkeit auf. Durch Herabsetzen der Ligandenfeldsymmetrie kommt es zu einer Zunahme der Aufspaltung des e_{1g} Orbitalsatzes sowie der Relaxationszeiten und g-Faktoren. So können für *ansa*-Cobaltocen-Derivate wie $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{Cp})_2\text{Co}]$ ^[48] sowie $[\text{Co}]$ ^[49] bereits bei 100 K deutliche ESR-Signale erhalten werden.

Die kurzen Elektronen-Relaxationszeiten im Cobaltocen ermöglichen auf der anderen Seite die Aufnahme von NMR-Spektren. Die Hyperfeinverschiebung wurde auf eine dominierende Kontakt-Verschiebung zurückgeführt. Cobaltocen liegt hierbei in einem dynamischen Gleichgewicht in Form von verschiedenen Strukturen vor, welche eine unterschiedliche Wechselwirkung der individuellen C-Atome der Cp-Liganden mit dem Cobaltzentrum aufweisen, jedoch die gleiche Energie besitzen. Der Austausch ist allerdings so schnell im Vergleich zur NMR-Zeitskala, dass nur ein Kern-Signalsatz im NMR-Spektrum erhalten wird. Die Temperaturabhängigkeit für Cobaltocen zeigt dabei in Lösung *Curie*-Verhalten.^[50]

Durch Einführung von Substituenten besitzen die unterschiedlichen Strukturen der Cobaltocen-Derivate nun unterschiedliche Energien, welche sich in einem dynamischen Gleichgewicht befinden.^[51,52] Der Austausch ist dabei schnell im Vergleich zur NMR-Zeitskala, sodass ebenfalls nur ein Signalsatz im NMR-Experiment beobachtet werden kann. Dennoch hat dies einen Einfluss auf die temperaturabhängige chemische Verschiebung. Diese sogenannte *Cobaltocen-Anomalie*^[52] beschreibt hierbei die deutlichen Abweichungen vom *Curie*-Verhalten substituierter Cobaltocene.

Die Abbildung 6 zeigt die von *König et al.*^[43] durchgeführte Messung von Cobaltocen im Bulk-Festkörper mithilfe einer *Faraday*-Waage zwischen 3 und 300 K bei einer Magnetfeldstärke von 1.3 T.

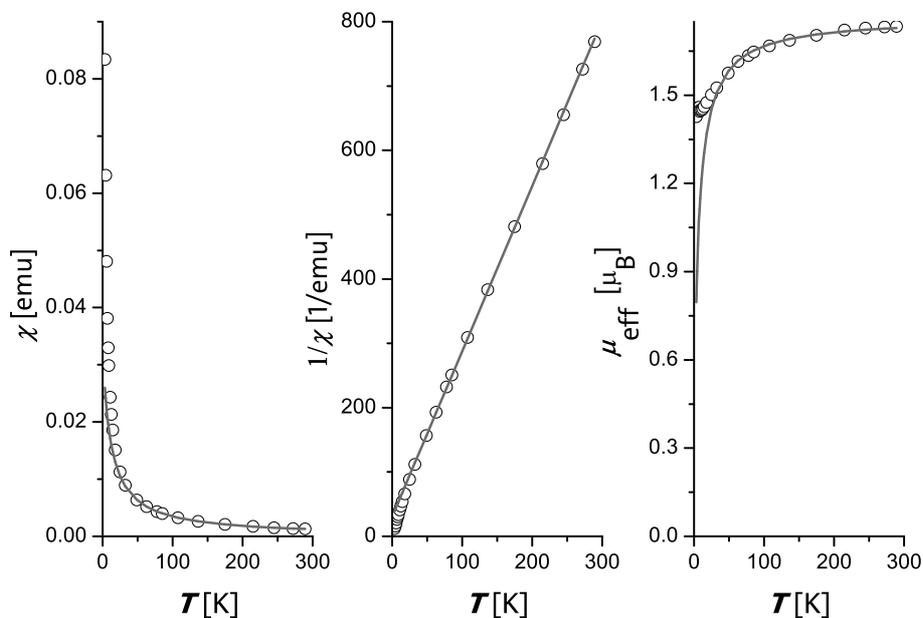


Abbildung 6: Magnetische Messung von Cobaltocen im Festkörper: Suszeptibilität χ_m , reziproke Suszeptibilität χ_m^{-1} sowie effektives magnetisches Moment μ_{eff} als Funktion der Temperatur T von Cobaltocen^[43]; Simulation für $T > 25$ K für ein $S = 1/2$ Spinsystem mit $g = 2.036$, $\Theta_W = -11.9$ K

Die Temperaturabhängigkeit der reziproken Suszeptibilität $1/\chi_m$ kann zwischen 300 und 25 K mit dem *Curie-Weiss*-Gesetz beschrieben werden. Die Autoren gaben hierbei

den *Curie-Weiss*-Parameter mit $\Theta_W = -10$ bis -16 K an. Unterhalb von 25 K wird hingegen das *Curie*-Gesetz befolgt. Das effektive magnetische Moment μ_{eff} von Cobaltocen im Festkörper ist eine langsam abnehmende Funktion der Temperatur. Bei Raumtemperatur wird ein μ_{eff} von $1.73 \mu_B$ bestimmt, das perfekt mit dem erwarteten magnetischen Moment von einem $S = 1/2$ Spinsystem übereinstimmt^[21]; dieses sinkt bis auf $1.45 \mu_B$ bei 12 K ab und bleibt nun zunächst annähernd konstant, bis es unterhalb von 4 K zu einem erneuten starken Abfall kommt. Die Autoren berichten zudem von einer geringen Feldabhängigkeit der Messungen zwischen 1 und 7 K.

Wie *Köhler et al.*^[53] untersuchten, unterscheidet sich das magnetische Verhalten von 1,1'-Dicyanocobaltocen im Festkörper wesentlich von dem der unsubstituierten Stammverbindung. Das effektive magnetische Moment nimmt hier von $1.76 \mu_B$ bei 300 K, was etwas größer als der für ein $S = 1/2$ System erwartete Wert^[21] ist, zunehmend schneller ab bis auf $0.33 \mu_B$ bei 2 K. Dieses Verhalten wurde mit einer antiferromagnetischen Wechselwirkung erklärt, welche den durch die Ligandenfeld-Verzerrung verursachten Verlauf des Cobaltocens überlagert. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der verwandten Ferrocen-Verbindung deutete auf eine mögliche intermolekulare Wechselwirkung aufgrund möglicher $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen hin. Die Moleküle ordnen sich in der Kristallstruktur (Abbildung 7) in einem sogenannten Kopf-an-Kopf $\pi - \pi$ -Stapel der Cyclopentadienyl-Liganden an. Der Abstand der Cp-Ringe angrenzender Ebenen beträgt 3.46 \AA und liegt somit in der Größenordnung des Ebenenabstandes in Graphit (3.35 \AA).^[54]

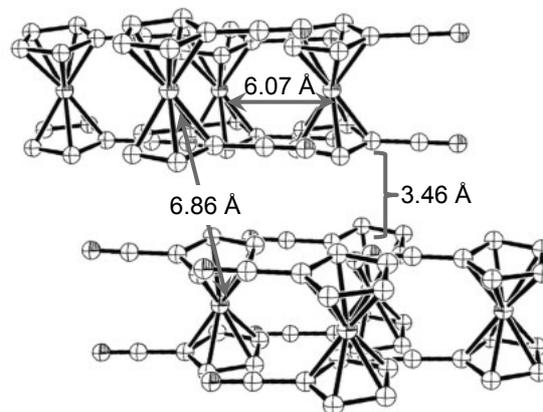
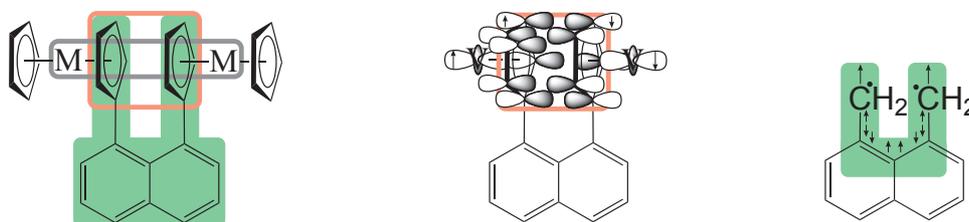


Abbildung 7: Kristallstruktur von 1,1'-Dicyanoferrocen^[53]

Der experimentelle Kurvenverlauf lies sich mithilfe eines eindimensionalen Ansatzes basierend auf einem $S = 1/2$ unendlichen, isotropen *Heisenberg*-Ketten-Modells simulieren (vgl. Abschnitt 2.1.3, Gl. 14). Die Simulation ergab eine antiferromagnetische Kopplung mit einer Austauschkopplungskonstanten J von -28 cm^{-1} und einer *Curie-Weiss*-Konstanten von -11.4 K bei einem g-Faktor von 1.94.

3.3 Mehrkernige Metallocen-Derivate

In Bismetallocen-Komplexen, die mithilfe eines Naphthalin-Substituenten in eine Kopf-an-Kopf-Anordnung gezwungen werden, können verschiedene Austauschkopplungspfade eine Rolle spielen (Abbildung 3 links).



Schema 3: Mögliche Austauschkopplungspfade in Naphthalin-verbrückten Bismetallocen-Komplexen mit Kopf-an-Kopf-Anordnung (links): *Through-Space* (grau, rot), *Through-Bond* (grün); *Through-Space*-Wechselwirkung in 1,8-Bis([5]-trovacenyl)naphthalin^[55] (mittig); *Through-Bond*-Wechselwirkung in dem 1,8-Dimethylnaphthalin Diradikal^[56] (rechts)

Eine direkte, dipolare *Through-Space*-Wechselwirkung zwischen den beiden Metallzentren sollte aufgrund des relativ großen M–M-Abstandes (**1**: 6.74 Å^[57], [**CoCo**]*: 6.72 Å^[57], [**NiNi**]*: 6.97 Å^[58]) nur geringe Beiträge der Austauschkopplungen liefern.^[21] Eine direkte *Through-Space*-Wechselwirkung kann auch durch Überlappung der Orbitale der inneren Cp-Liganden erfolgen, wodurch *Elschenbroich*^[55] die antiferromagnetische Wechselwirkung in einem zweikernigen Trovacenyl-Komplex erklären konnte (Abbildung 3 mittig). Die dritte Möglichkeit ist eine *Through-Bond*-Austauschkopplung über den verbrückenden Aromaten. Hierbei wäre zunächst die Wechselwirkung über das π -System der Cp-Liganden mit dem π -System des Naphthalins zu nennen. Aufgrund einer starken Abhängigkeit dieser Kopplung von dem Winkel zwischen den aufgespannten Ebenen (**1**: 41°^[57], [**CoCo**]*: 28°^[57], [**NiNi**]*: 43°^[58]) kann dieser Beitrag unterschiedlich ins Gewicht fallen. Bei einer perfekt orthogonalen Anordnung der Metallocenyl-Substituenten sollte dieser Beitrag zu vernachlässigen sein. Eine weitere Möglichkeit der *Through-Bond*-Wechselwirkung ist eine Spinpolarisation über die σ -Bindungen. Diese führt, wie von *Pagni*^[56] beschrieben, über vier Bindungen der aromatischen Klammer in dem Dimethylen-Diradikal zu einem Triplett-Grundzustand (Abbildung 3 rechts).

Die verschiedenen Austauschkopplungspfade können für die 1,8-Naphthalin-verbrückten Bismetallocen-Komplexe unterschiedliche Beiträge liefern und miteinander konkurrieren. Im Fall der zweikernigen Nickelocen- und Cobaltocen-Komplexe [**NiNi**]*^[58] und **1**^[57,59] konnten DFT-Berechnungen die resultierende antiferromagnetische Austauschkopplung auf eine *Through-Space*-Wechselwirkung über das π -System der inneren Cp-Liganden zurückführen, welche gegenüber einer ferromagnetischen *Through-Bond*-Austauschkopplung durch Spinpolarisation dominiert.

4 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung neuer molekularer, magnetischer Materialien, in denen das Prinzip einer Kopf-an-Kopf-Anordnung von Metallocenen als Spinträger aufgegriffen wird.

Anknüpfend an die Arbeiten von *Pagels et al.* ist ein erstes Teilprojekt dieser Arbeit die Verlängerung des durch Naphthalin-verbrückten Biscobaltocen-Komplexes **1**^[57,60] hin zum dreikernigen (**2**) und vierkernigen (**3**) Cobaltocen-Komplex (Abbildung 8, Teil A). Die Herausforderung liegt hier zunächst in der Entwicklung einer zuverlässigen Synthesestrategie zur sukzessiven Verlängerung Naphthalin-verbrückter Cobaltocen-Komplexe sowie in der Charakterisierung sämtlicher Zwischenprodukte. Die drei- und vierkernigen Cobaltocen-Komplexe sollen dann genauer auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht werden. Die zentrale Fragestellung ist hierbei, inwiefern die Länge der eindimensionalen Spinkette die magnetische Austauschwechselwirkung zwischen den Cobaltzentren beeinflusst. Ein weiteres Ziel ist ferner die Deposition und Untersuchung der Eigenschaften der gestapelten magnetischen Zielmoleküle auf Oberflächen.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit soll die verbrückende aromatische Naphthalin-„Klammer“ modifiziert werden (Abbildung 8, Teil B). Hierzu sollen Acenaphthen sowie Acenaphthylen dienen, sodass die Biscobaltocen-Komplexe **4** und **5** eine zusätzliche Ethenyl- bzw. Ethinyl-Einheit besitzen. In anderen Arbeiten^[61–63] konnte gezeigt werden, dass durch die zusätzliche Klammer die 5,6-Positionen auf der anderen Seite der aromatischen Brücke in einen größeren Abstand gezwungen werden konnten als die entsprechenden 1,8-Positionen im Naphthalin. Interessant ist hierbei die Fragestellung, inwiefern eine kleine strukturelle Modifikation des aromatischen, verbrückenden Systems die magnetische Austauschkopplung beeinflusst. So konnte bereits gezeigt werden, dass eine Modifikation der Cyclopentadienyl-Liganden, wie z.B. die Einführung von Methyl-Substituenten bei der decamethylierten Biscobaltocen-Variante **[CoCo]***, eine drastische Beeinflussung der magnetischen Wechselwirkung zur Folge hat.^[57] Für Kopf-an-Kopf gestapelte Metallocene werden zudem verschiedene Austauschkopplungspfade diskutiert.^[57,58] Eine gezielte Modifikation der aromatischen, verbrückenden Liganden kann daher zu einem besseren Verständnis der Metall-Metall-Wechselwirkung beitragen. In diesem Zuge stellen der Biphenylen-verbrückte Biscobaltocen-Komplex **6** sowie der Naphthalin-verbrückte zweikernige Cobaltocen-Komplex **7**, welcher einen zusätzlichen Alkin-Spacer aufweist, zwei weitere interessante Kandidaten dar.

Auch durch Variation des Metallzentrums konnten bereits die magnetischen Eigenschaften Naphthalin-verbrückter Bismetallocen-Komplexe beeinflusst werden.^[57,58] In Betracht dessen ist die Untersuchung der magnetischen Austauschkopplung in heterometallischen, mehrkernigen Metallocen-Komplexen **[CoM]** interessant, bei denen die Metallzentren eine unterschiedliche Anzahl ungepaarter Elektronen aufweisen (Abbildung 8, Teil C).

Der Naphthalin-verbrückte Bisvanadocen-Komplex **8** besitzt drei ungepaarte Elektronen pro Metallzentrum ($S_1 = S_2 = 3/2$) und stellt in der Reihe der Biscobaltocen- **1** & **[CoCo]*** ($S_1 = S_2 = 1/2$)^[57] und Bisnickelocen-Komplexe **[NiNi]*** ($S_1 = S_2 = 1$)^[58] einen weiteren interessanten Kandidaten dar, um den Einfluss des Metallzentrums auf die magnetische Austauschkopplung zu untersuchen (Abbildung 8, Teil D).

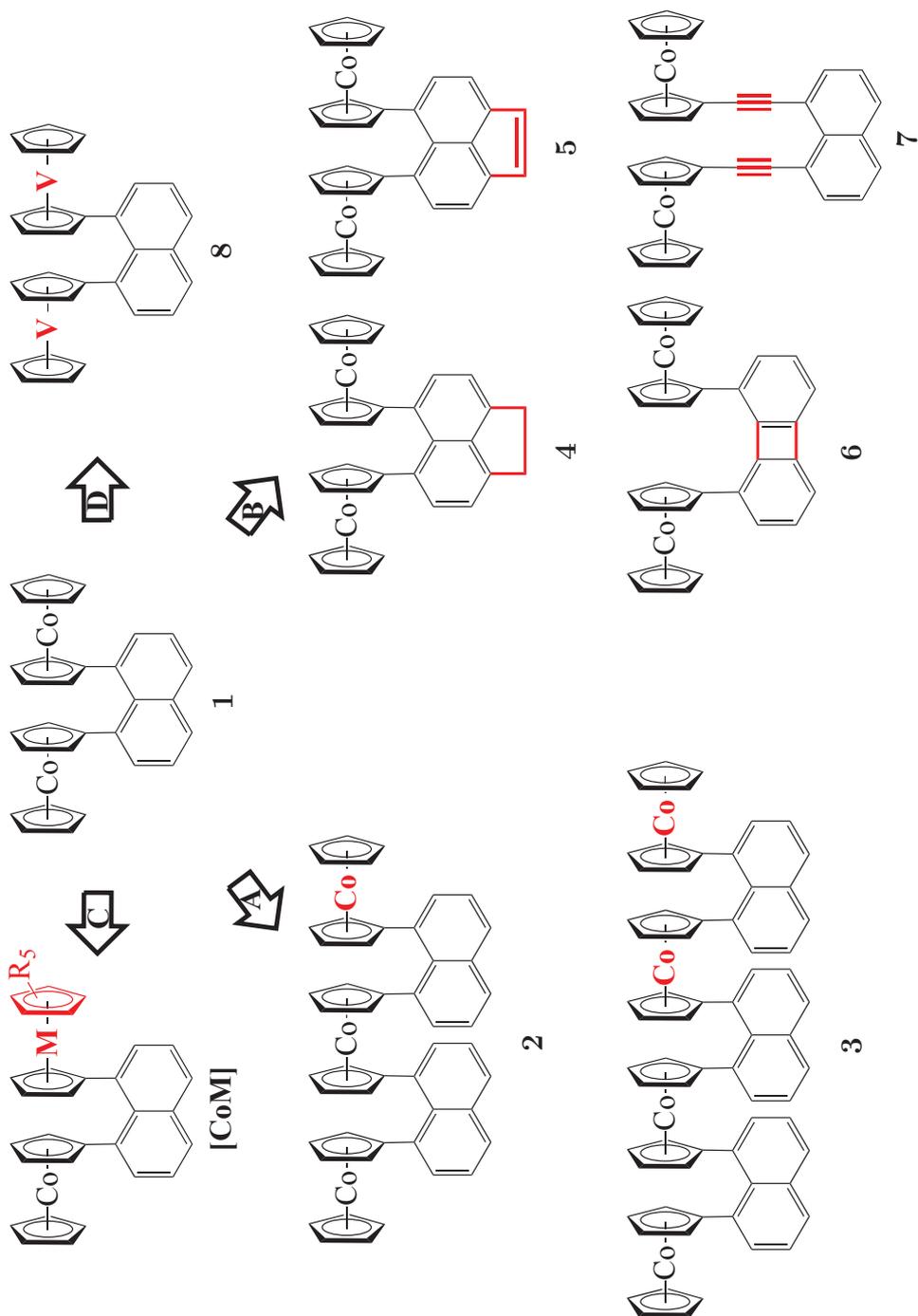


Abbildung 8: Zielsetzung: Teil A: Verlängerung der Cobaltocen-Spinkette (unten links); Teil B: Modifikation des verbrückenden Aromaten (unten rechts); Teil C: Heterometallische Bismetallocenyl-Komplexe (oben links); Teil D: Variation des Metallzentrums (oben rechts)

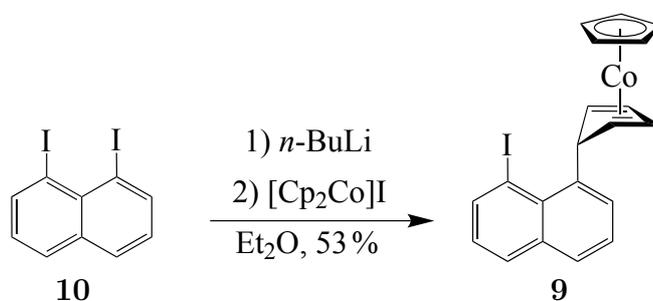
5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Verlängerung der Naphthalin-verbrückten Cobaltocen-Kette

Die Verlängerung des Kopf-an-Kopf gestapelten Biscobaltocenyl-Komplexes **1** kann einen starken Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der resultierenden Spinkette haben. Die Naphthalin-verbrückten drei- und vierkernigen Cobaltocenyl-Komplexe (**2** und **3**) dienten hierbei als Modellverbindungen mit drei bzw. vier Spinzentren $S = 1/2$.

5.1.1 Synthesen

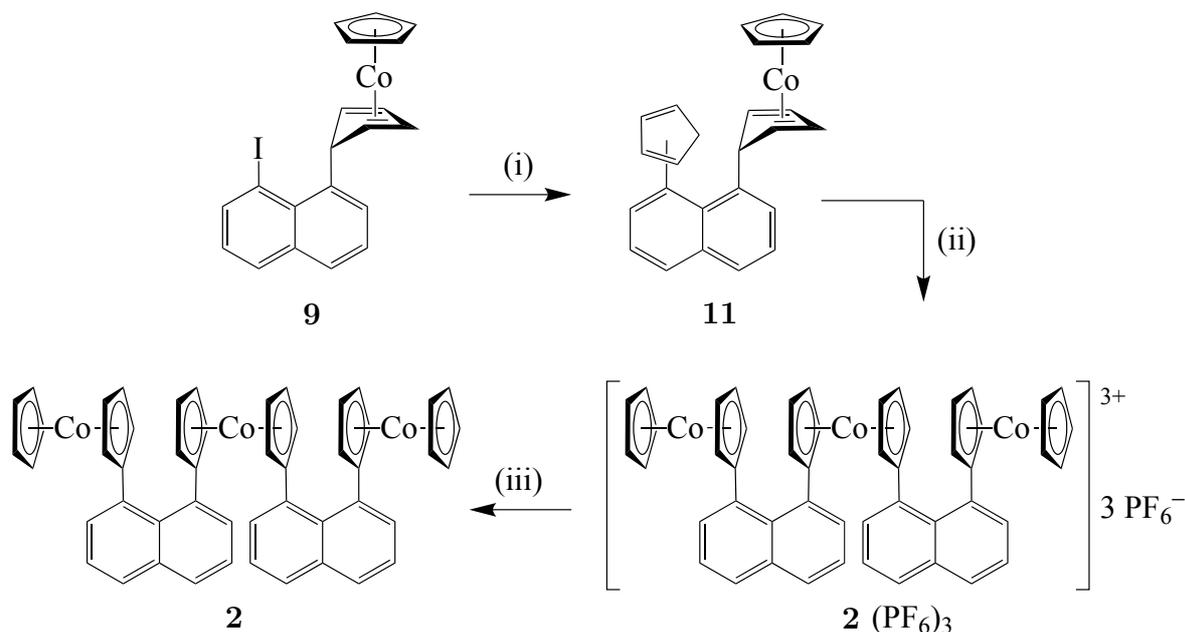
Für die Darstellung von mehrkernigen Cobaltocen-Komplexen, welche durch eine Naphthalin-Klammer in eine Kopf-an-Kopf-Position gezwungen werden, stellt der einkernige Cobalt(I)-Komplex **9** die entscheidende Schlüsselverbindung dar.



Schema 4: Synthese des einkernigen Cobalt(I)-Komplexes **9**^[64,65]

Aus 1,8-Diiodnaphthalin (**10**) als Ausgangsverbindung kann dieser Baustein durch einen einfachen Iod-Lithium-Austausch mit einem Äquivalent n -Butyllithium in Diethylether bei -78°C und anschließender nukleophiler Addition des entstandenen Lithiumorganyles an Cobaltoceniumiodid erhalten werden (Schema 4).^[64,65] Der verbliebene Iod-Substituent ermöglicht weiterhin eine Funktionalisierung hin zu der dreikernigen und vierkernigen Naphthalin-verbrückten Cobaltocenkette.

Der Vorteil der im Folgenden beschriebenen Synthesestrategien ist, dass sämtliche isolierten Zwischenverbindungen relativ luftstabil und diamagnetisch sind, wodurch die Handhabung und Charakterisierung erleichtert wird.

Der dreikernige Cobaltocenyl-Komplex **2**

Schema 5: Synthese des dreikernigen Cobaltocenyl-Komplexes **2**; Reaktionsbedingungen:
 (i) CpZnCl, CuI/THF, 89 %;^[65] (ii) 1) *n*-BuLi oder NaHMDS/THF, 2) CoCl₂, 3) H₂O, O₂, NH₄PF₆,
 4) Ph₃C⁺PF₆⁻/DCM, 15 %;^[65] (iii) Cp*₂Co/THF, 37 %

Für die Synthese des dreikernigen Cobaltocen-Derivates **2** lässt sich durch den verbliebenen Iod-Substituenten in **9** mithilfe einer weiteren Kreuzkupplungsreaktion unter Verwendung eines Zinkorganyls in Anwesenheit von Kupfer(I)iodid ein Cyclopentadien-Substituent einführen (Schema 5(i)).^[65] Das ¹H-NMR-Spektrum des Produktes bestätigt das Vorliegen von zwei der drei möglichen Isomere des Cobalt(I)-Komplexes **11** in einem Verhältnis von etwa 1.3:0.7. Die Isomerisierung von Cyclopentadien-Substituenten in Form einer [1,5]-sigmatropen Umlagerung konnte zuvor bereits an analogen Verbindungen beobachtet werden.^[66–68] Da es für den Fortgang der Synthese nicht von Bedeutung war, wurden keine Versuche zur Isolierung der Isomere unternommen. Eine vollständige Strukturaufklärung der Verbindung **11** war mithilfe von NMR-Experimenten nicht möglich. Ein EI-MS liefert mit einem Molekülsignal bei $m/z = 380$ jedoch ebenfalls einen Hinweis auf die erfolgreiche Synthese des Cyclopentadienyl-derivatisierten Cobalt(I)-Komplexes **11**. Zudem konnten Kristalle in ausreichender Qualität für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, welche neben einer CHN-Analyse die erfolgreiche Darstellung von Verbindung **11** bestätigt. Die Strukturdaten werden in Abschnitt 5.1.2 im Detail diskutiert.

Im nächsten Reaktionsschritt kann der Cyclopentadien-Substituent des Cobalt(I)-Komplexes **11** in THF mit *n*-Butyllithium bzw. NaHMDS bei -78°C deprotoniert werden und anschließend durch Zugabe von einem halben Äquivalent Cobalt(II)chlorid eine verbrückende Cobaltoceneinheit gebildet werden. Diese bereits dreikernige Cobalt-Ver-

bindung wird daraufhin mit Ammoniumhexafluoridophosphat in Wasser in Anwesenheit von Luftsauerstoff zur entsprechenden Cobaltocenium-Verbindung oxidiert. Durch Umsetzung mit Trityliumhexafluoridophosphat konnte in einer zweifachen Hydridabstraktion der Triscobaltocenium-Komplex $\mathbf{2}(\text{PF}_6)_3$ isoliert werden (Schema 5(ii)).^[65] Die Isolierung und Charakterisierung der oxidationsempfindlichen und zum Teil schwerlöslichen oder paramagnetischen Intermediate dieses Syntheseschrittes war nicht erfolgreich. Die Ausbeute an $\mathbf{2}(\text{PF}_6)_3$ betrug über alle vier Zwischenstufen 15 %. Mithilfe von NMR-Experimenten war keine vollständige Strukturaufklärung möglich, jedoch zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum der symmetrischen dreikernigen Verbindung $\mathbf{2}(\text{PF}_6)_3$ ein Satz an Protonenresonanzen mehr als in der entsprechenden Biscobaltocenium-Verbindung $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_2$ (Abbildung 9). Ein weiterer entscheidender Hinweis für die erfolgreiche Darstellung der trikationischen Verbindung liefert ein (+)ESI-Massenspektrum, welches das dreifach geladene Molekülonen-Signal $[\text{M}-3\text{PF}_6]^{3+}$ bei $m/z = 271.7000$ aufweist. Zudem konnte die dreikernige Verbindung in ausreichender Qualität kristallisiert werden, um eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchzuführen. Die erhaltenen Strukturdaten werden im Abschnitt 5.1.2 diskutiert.

Im letzten Reaktionsschritt lässt sich die dreikernige Cobaltocenium-Verbindung $\mathbf{2}(\text{PF}_6)_3$ unter Verwendung von Decamethylcobaltocen als mildem Reduktionsmittel zu dem entsprechenden neutralen, dreikernigen Cobaltocen-Derivat $\mathbf{2}$ reduzieren (Schema 5(iii)). Das ^1H -NMR-Spektrum des symmetrischen, paramagnetischen Triscobaltocen-Derivates $\mathbf{2}$ (Abbildung 10) weist im Vergleich zu dem ^1H -NMR-Spektrum des entsprechenden Biscobaltocen-Komplexes $\mathbf{1}$ einen Satz an Protonenresonanzen mehr auf, die eine ähnliche chemische Verschiebung aufweisen. Aufgrund der paramagnetischen Natur und der geringen Löslichkeit des Komplexes konnten keine weiteren NMR-Experimente zur Strukturaufklärung durchgeführt werden. Auch eine zweifelsfreie Zuordnung der Resonanzsignale ist daher nicht möglich. Eine grobe Zuordnung der Signale erfolgte anhand der ähnlichen Verschiebungen des zweikernigen Cobaltocen-Derivates $\mathbf{1}$. Einen weiteren Hinweis für die erfolgreiche Darstellung des dreikernigen Neutralkomplexes $\mathbf{2}$ lieferte ein MALDI-Massenspektrum (Abbildung 11).

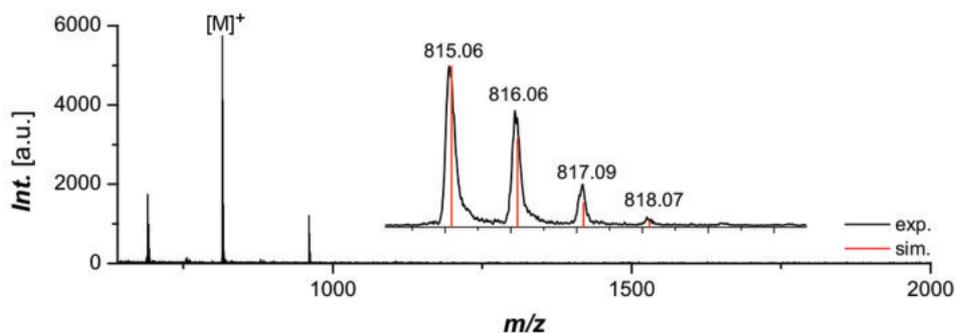


Abbildung 11: MALDI-MS des dreikernigen Cobaltocenyl-Komplexes $\mathbf{2}$ und theoretische Isotopenverteilung $[\text{M}]^+$

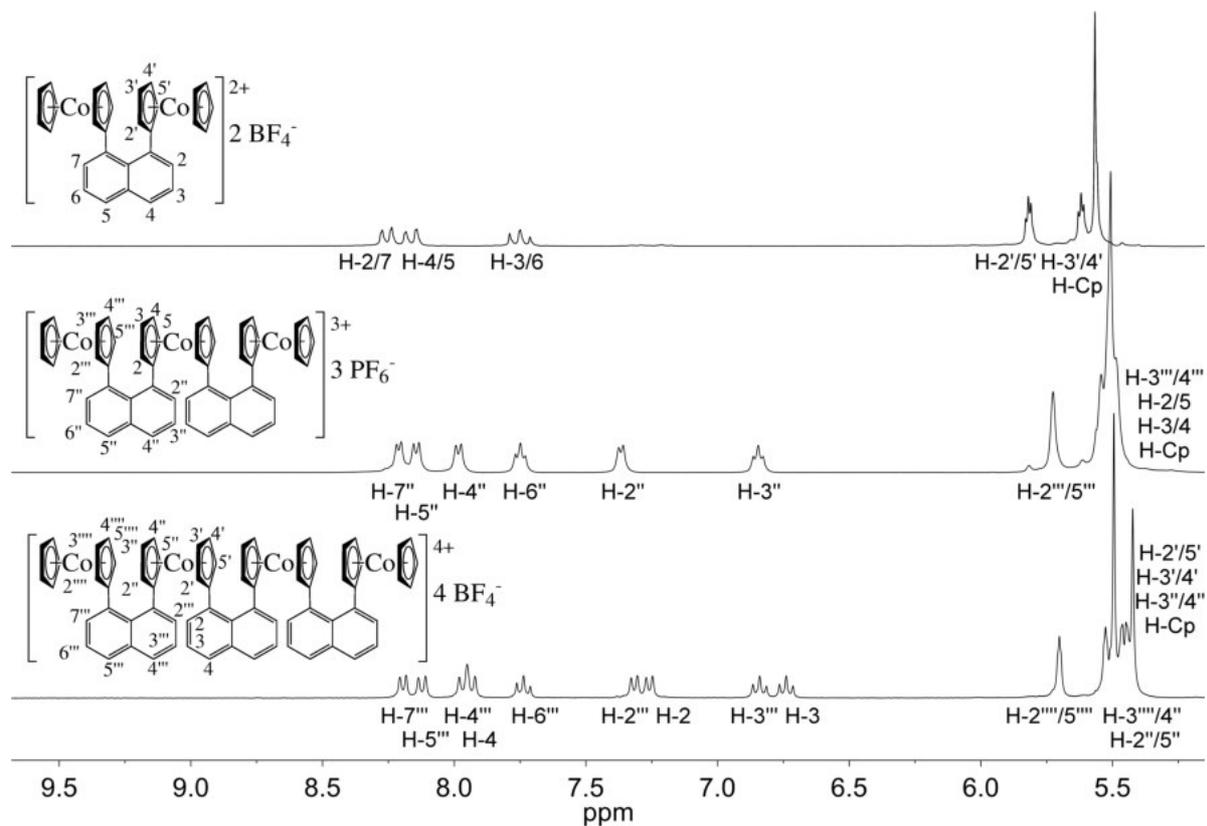


Abbildung 9: ^1H -NMR-Spektren von **1**(BF_4) $_2$, **2**(PF_6) $_3$ und **3**(BF_4) $_4$ (CD_3NO_2 , 300 MHz, RT)

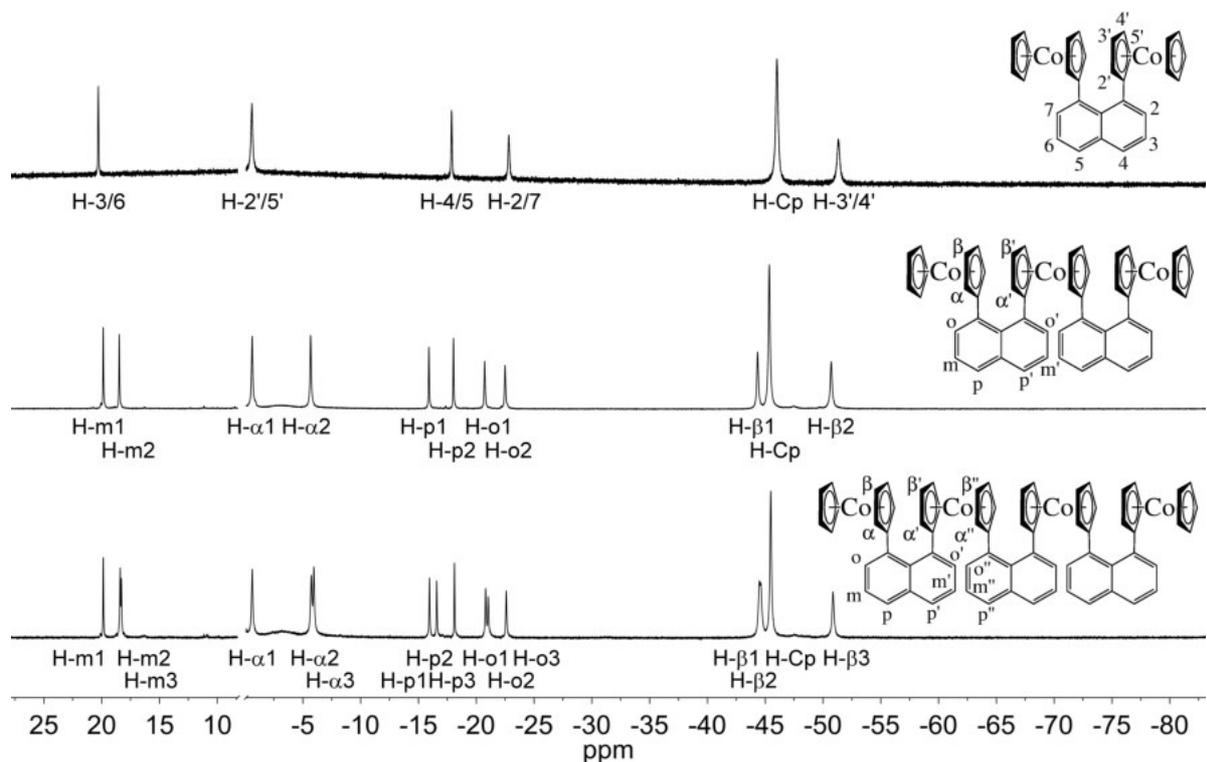
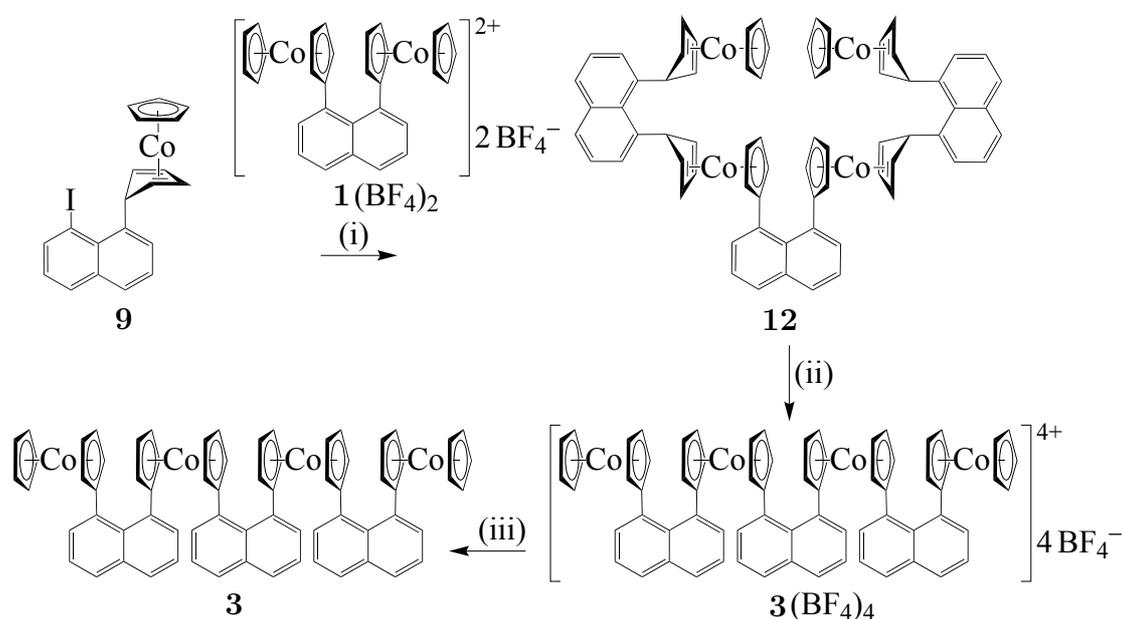


Abbildung 10: ^1H -NMR-Spektren von **1**, **2** und **3** (Toluol- d_8 , 400 MHz, 300 K)

Der vierkernige Cobaltocenyl-Komplex **3**

Die Darstellung des vierkernigen Cobaltocenyl-Komplexes **3** erfolgt ebenfalls ausgehend vom Cobalt(I)-Komplex **9**. Hier wird der verbliebene Iod-Substituent allerdings durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei -78°C in Form eines Iod-Lithium-Austausches in das entsprechende Lithiumorganyl überführt, das nun wiederum als Nukleophil mit Cobaltoceniumsalzen reagieren kann. Als Cobaltocenium-Derivat wird hierbei das Biscobaltoceniumsalz $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_2$ eingesetzt und somit der vierkernige Cobalt(I)-Komplex **12** erhalten (Schema 6(i)).^[64] Bemerkenswert an dieser Reaktion ist eine regioselektive nukleophile Addition an die äußeren, unsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden von Verbindung $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_2$. Dies ist vermutlich durch den hohen sterischen Anspruch des Nukleophils zu begründen.



Schema 6: Synthese des vierkernigen Cobaltocenyl-Komplexes **3**; Reaktionsbedingungen: (i): 1) *n*-BuLi/THF, 2) $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_2$, 65%; (ii): $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{PF}_6^-/\text{BF}_4^-/\text{DCM}$, 71%/77%; (iii): $\text{Cp}^*_2\text{Co}/\text{THF}$, 76%

Im folgenden Reaktionsschritt ermöglicht die Umsetzung mit einem Trityliumsalz eine vierfache Hydridabstraktion und somit die Darstellung der vierkernigen Cobaltoceniumkette $\mathbf{3}(\text{BF}_4)_4$ (Schema 6(ii)). Das ^1H -NMR-Spektrum des symmetrischen, kationischen, vierkernigen Komplexes (Abbildung 9) weist im Vergleich zum dreikernigen Cobaltocenium-Komplex $\mathbf{2}(\text{PF}_6)_3$ noch einen weiteren Satz an Protonenresonanzen auf, welche eine vergleichbare chemische Verschiebung zeigen. Auch mithilfe von 2D-NMR-Experimenten war eine vollständige Strukturaufklärung jedoch nicht möglich. Ein (+)ESI-Massenspektrum bestätigte durch ein vierfach geladenes Molekülionen-Signal $[\text{M}-4\text{BF}_4]^{4+}$ $m/z = 282.0360$ die erfolgreiche Darstellung des vierkernigen Cobaltocenium-Komplexes $\mathbf{3}(\text{BF}_4)_4$. Zudem konnten von den Verbindungen $\mathbf{3}(\text{BF}_4)_4$ und $\mathbf{3}(\text{BPh}_4)_4$

Kristalle in hinreichender Qualität für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die erhaltenen Strukturdaten werden in Abschnitt 5.1.2 diskutiert.

Auch hier lässt sich im finalen Reaktionsschritt der paramagnetische, vierkernige Cobaltocenyl-Komplex **3** durch Reduktion des entsprechenden Cobaltocenium-Komplexes mit Decamethylcobaltocen synthetisieren (Schema 6(iii)). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist für die symmetrische vierkernige Verbindung **3** einen Protonenresonanz-Signalsatz mehr auf als für den entsprechenden dreikernigen Cobaltocenyl-Komplex **2** bzw. zwei Signalsätze mehr als für den Biscobaltocenyl-Komplex **1** (Abbildung 10). Die chemischen Verschiebungen sind dabei vergleichbar mit denen des dreikernigen Komplexes. Auch hier ist eines der Protonenresonanzsignale des substituierten Cp-Liganden bei -5 ppm geringfügig stärker hochfeldverschoben, weist aber dennoch eine auffallend geringe Hochfeldverschiebung im Vergleich zu den anderen Cp-Protonen auf. Aufgrund der paramagnetischen Natur der Verbindung war eine Strukturaufklärung mithilfe von NMR-Experimenten nicht möglich. Ein MALDI-Massenspektrum (Abbildung 12) lieferte das Molekülionen-Signal $[\text{M}]^+$ bei $m/z = 1128$ sowie das erwartete Isotopenmuster und somit einen weiteren Hinweis auf die erfolgreiche Bildung der vierkernigen Cobaltocenkette **3**.

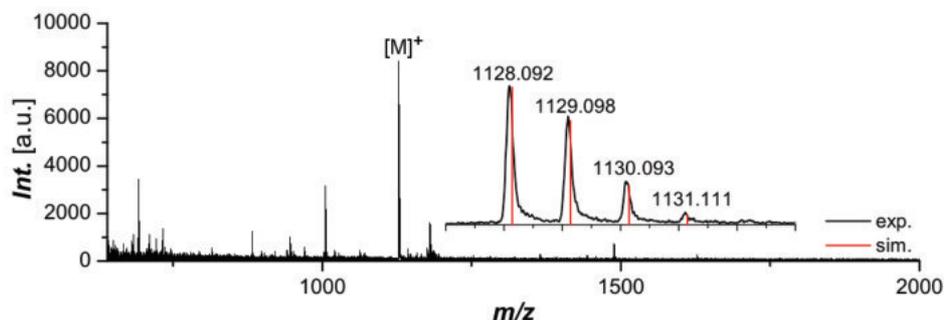


Abbildung 12: MALDI-MS des vierkernigen Cobaltocenyl-Komplexes **3** und theoretische Isotopenverteilung $[\text{M}]^+$

5.1.2 Molekülstrukturen

Der einkernige Cobalt(I)-Komplex **11**

Einen wichtigen Hinweis auf die erfolgreiche Darstellung des einkernigen Cobalt(I)-Komplexes, dessen Naphthalin-Substituent eine Cyclopentadienfunktion aufweist, lieferte die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 13). Während der chromatographischen Reinigung der Verbindung kristallisierte **11** aus einer Toluol/*n*-Hexan-Lösung in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit einem Molekül pro asymmetrischer Einheit.

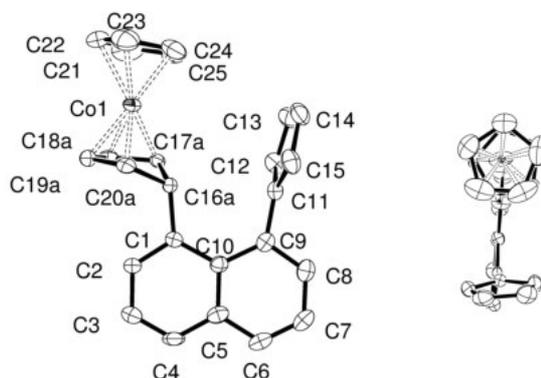


Abbildung 13: Molekülstruktur des einkernigen Cobalt(I)-Komplexes **11**; 50 % thermische Ellipsoide; Wasserstoffatome sowie Fehlordnungen sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet

Der Fehler der erhaltenen Struktur ist mit $R1 = 7.77\%$ vergleichsweise groß, da der η^4 -Cyclopentadien-Ligand des Cobalt(I)-Zentralatoms eine Fehlordnung aufweist. Einige C-Atome dieses Liganden konnten dabei nicht anisotrop verfeinert werden. Von einer genaueren Diskussion betreffender Bindungslängen und Winkel wird im Zuge dessen abgesehen.

Der *exo*- η^4 -Cyclopentadiencobalt(I)-Komplex weist charakteristische Strukturmerkmale auf (Tabelle 3).^[64] Auch zeigen sich deutlich die für ein 1,8-substituiertes Naphthalin-Derivat typischen Verzerrungen, wie beispielsweise die Torsion des Winkels C16–C1–C9–C11, die durch die sterische Wechselwirkung der in Nachbarschaft gezwungenen Substituenten hervorgerufen werden.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] des einkernigen Cobalt(I)-Komplexes **11**; Ebene: beste Ebene durch angegebene Atome^[69]

Ebene _{C1–C5,C10}	1.9(1)	Ebene _{C21–C25}	8.2(3)	Co1–Ebene _{C1–C10}	0.2368(8)
Ebene _{C5–C10}		Ebene _{C17–C20}		C13–C14	1.450(7)
C11–C12	1.422(5)	C12–C13	1.403(6)	C9–C11	1.483(5)
C14–C15	1.454(6)	C15–C11	1.403(5)	C11–C9–C1–C16	13.0(4)
C1–C9	2.570(5)	C16–C11	2.982(7)		

Der Triscobaltocenium-Komplex $2(\text{PF}_6)_3$

Der dreikernige Cobaltocenium-Komplex $2(\text{PF}_6)_3$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2c$ mit einem halben Molekül pro asymmetrischer Einheit (Abbildung 14). Die Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnten per Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Acetonitrillösung von $2(\text{PF}_6)_3$ erhalten werden, wobei es zur Cokristallisation eines Acetonitril-Moleküls kam. Wichtige Bindungslängen sowie Bindungs-, Torsions- und interplanare Winkel sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

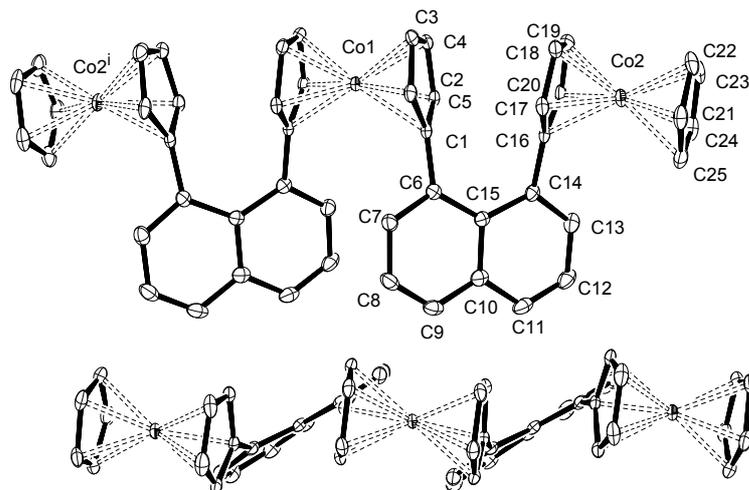


Abbildung 14: Molekülstruktur des dreikernigen Cobaltocenium-Komplexes $2(\text{PF}_6)_3$; 50 % thermische Ellipsoide; Wasserstoffatome, kokristallisiertes MeCN und PF_6 -Gegenionen sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet

Eine analoge dreikernige Naphthalin-verbrückte Molekülstruktur konnte bereits von entsprechender isoelektronischen Ferrocen-triade erhalten werden^[70], die eine große strukturelle Ähnlichkeit aufweist.

Die Cobaltocenium-Einheiten bilden in dem dreikernigen Komplex eine annähernd lineare Kette, wie durch den Winkel Co2-Co1-Co2i von 173° zu erkennen ist. Die beiden verbrückenden Naphthalin-Klammern sind dabei verschoben, annähernd parallel (Ebene_{C6-C15}-Ebene_{C6i-C15i}: 2.4°) zueinander auf einer Seite der Cobaltocenium-Kette positioniert. Der Co1-Co2 -Abstand ist mit 6.37 \AA vergleichbar mit entsprechendem Abstand in der zweikernigen Cobaltocenium-Verbindung $1(\text{BF}_4)_2$ ^[60]. Der Abstand Co2-Co2i beträgt 12.72 \AA .

Die beiden äußeren Cobaltocenium-Einheiten weisen typische Strukturparameter von einfach substituierten Cobaltocenium-Komplexen^[60,71-73] mit entsprechend vergrößertem Abstand des Cobalt-Zentralatoms Co2 zu dem *ipso*-C-Atom C16 auf. Auch in dem mittleren Cobaltocenium-Segment wird der charakteristische vergrößerte Abstand des Cobalt-Zentralatoms Co1 zu dem *ipso*-C-Atom C1 deutlich, wie es bei 1,1'-disubstituierten Cobaltocenium-Komplexen^[74-78] üblich ist. Bemerkenswert ist allerdings, dass es

durch Packungseffekte oder die sterisch anspruchsvollen Substituenten zu einer deutlichen Verzerrung kommt, indem die Ebenen der Cp-Liganden einen ungewöhnlich großen Winkel von 10° aufspannen.

Ähnlich wie die Molekülstruktur des Biscobaltocenium-Komplexes $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_2$ ^[60] wird auch die Molekülstruktur des dreikernigen Cobaltocenium-Komplexes von einer Verzerrung dominiert, welche durch die erzwungene Kopf-an-Kopf-Anordnung der Komplexe in 1,8-Position des Naphthalins hervorgerufen wird. Dies zeigt sich an der Zunahme der nicht bindenden Abstände C6–C14 und C1–C16 sowie an dem von den Cp-Liganden aufgespannten Winkel Ebene_{C1–C5}–Ebene_{C16–C20} von 17° . Die Ebenen der Cp-Liganden spannen mit der Ebene des verbundenen sechsgliedrigen aromatischen Rings des Naphthalin-Linkers einen Winkel von durchschnittlich 51° auf. Der Torsionswinkel C1–C6–C14–C16 fällt mit 19° geringer aus als der analoge Torsionswinkel in der Biscobaltocenium-Verbindung $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_2$ von 25° ^[60].

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der dreikernigen Cobaltocenium-Verbindung $\mathbf{2}(\text{PF}_6)_3$; Ebene: beste Ebene durch angegebene Atome^[69]; Zent: geometrischer Schwerpunkt des angegebenen Ringsystems^[69]

Co1–Co2	6.3730(3)	Co2–Co2i	12.7213(4)	Co1–C1	2.107(2)
Co1–C2	2.047(2)	Co1–C3	2.026(2)	Co1–C4	2.025(2)
Co1–C5	2.047(2)	Co1–	1.651(1)	Co2–C16	2.076(2)
		Zent _{C1–C5}			
Co2–C17	2.031(2)	Co2–C18	2.022(2)	Co2–C19	2.022(2)
Co2–C20	2.036(2)	Co2–	1.6384(2)	Co2–C21	2.032(2)
		Zent _{C16–C20}			
Co2–C22	2.029(2)	Co2–C23	2.033(2)	Co2–C24	2.039(2)
Co2–C25	2.038(2)	Co2–	1.6363(2)	Ebene _{C1–C5}	10.46(7)
		Zent _{C21–C25}		Ebene _{C1i–C5i}	
Ebene _{C1–C5}	16.76(7)	Ebene _{C16–C20}	3.92(7)	C1–C6–C14–	19.4(1)
Ebene _{C16–C20}		Ebene _{C21–C25}		C16	
Ebene _{C1–C5}	50.61(7)	Ebene _{C16–C20}	51.69(6)	Zent _{C1–C5}	3.1844(1)
Ebene _{C6–C10,C15}		Ebene _{C10–C15}		C16–C20	
Zent _{C16–C20}	3.2740(1)	Zent _{C1–C5}	3.3034(1)	C1–C6	1.479(2)
Zent _{C21–C25}		Zent _{C1i–C5i}			
C14–C16	1.482(3)	Ebene _{C6–C15}	2.41(5)	C1–C16	2.907(2)
		Ebene _{C6i–C15i}			
C6–C14	2.566(3)	Co2–Co1–	172.860(3)	Ebene _{C6–C10,C15}	4.79(6)
		Co2i		Ebene _{C10–C15}	

Der Tetrakiscobaltocenium-Komplex $3(\text{BF}_4)_4$

Von dem vierkernigen Cobaltocenium-Komplex $3(\text{BF}_4)_4$ konnten aus einer Acetonitrillösung per Gasdiffusion mit Ethylacetat Kristalle in hinreichender Qualität für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 15). Der Komplex kristallisierte hierbei in der orthorhombischen Raumgruppe $Pcca$ mit einem halben Molekül und einem halben Molekül cokrystallisiertem Wasser pro asymmetrischer Einheit.

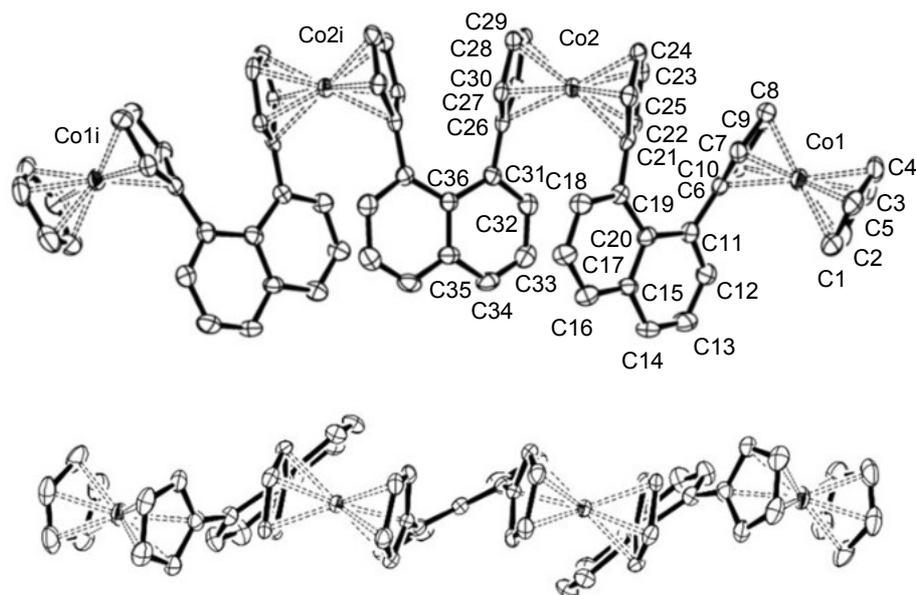


Abbildung 15: Molekülstruktur des vierkernigen Cobaltocenium-Komplexes $3(\text{BF}_4)_4$; 50 % thermische Ellipsoide; Wasserstoffatome, BF_4 -Gegenionen und cokrystallisiertes Wasser sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet

Die geometrischen Parameter (Tabelle 5) der Molekülstruktur werden wie schon bei der verwandten zwei- und dreikernigen Cobaltocenium-Verbindung $1(\text{BF}_4)_2$ und $2(\text{PF}_6)_3$ durch eine Verzerrung dominiert, die durch die erzwungene Kopf-an-Kopf-Anordnung der Cobaltocenium-Struktur motive hervorgerufen wird. Besonders auffällig ist die starke Biegung der Molekülstruktur (Co1-Co2-Co2i : 157.64°), welche durch die verschobene, annähernd parallele Anordnung der Naphthalin-Substituenten (Ebene $_{\text{C11-C20}}$ -Ebene $_{\text{C31-C36,C31i-C34i}}$: 9.2°) auf einer Seite der Cobaltocenium-Kette verursacht wird. Einkristall-Röntgenstrukturanalysen des vierkernigen Cobaltocenium-Komplexes mit Tetraphenylborat als Gegenion wiesen aufgrund einer alternierenden Anordnung der Naphthalin-Substituenten keine derartige Biegung auf. Der Abstand der Cobalt-Zentralatome ist mit 6.44 \AA geringfügig größer als entsprechender Abstand in dem zwei- und dreikernigen Cobaltocenium-Komplex $1(\text{BF}_4)_2$ und $2(\text{PF}_6)_3$. Aufgrund der gebogenen Struktur ist der Abstand Co1-Co2i mit 12.67 \AA jedoch geringer als in $2(\text{PF}_6)_3$. Der Abstand zwischen den beiden äußeren Cobalt-Atomen beträgt 18.39 \AA . Die Cobaltocenium-Einheiten weisen typische Strukturmerkmale von einfach substituierten^[60,71–73] und 1,1'

zweifach substituierten^[74–78] Cobaltocenium-Komplexen auf.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] des Tetrakiscobaltocenium-Komplexes $\mathbf{3}(\text{BF}_4)_4$; Ebene: beste Ebene durch angegebene Atome^[69]

Co1–Co2	6.438(1)	Co1–Co2i	12.657(1)	Co1–Co1i	18.386(1)
C11–C19	2.552(9)	C6–C21	2.952(9)	C31–C31i	2.56(1)
C26–C26i	2.925(9)	Co1–Co2–Co2i	157.64(2)		
C6–C11–	22.7(5)	C26–C31–	21.3(5)	Ebene _{C6–C10–}	25.3(2)
C19–C21		C31i–C26i		Ebene _{C21–C25}	
Ebene _{C26–C30–}	23.5(2)	Ebene _{C11–C20–}	9.2(1)	Ebene _{C21–C25–}	41.7(2)
Ebene _{C26i–C30i}		Ebene _{C31–C36,C31i–C34i}		Ebene _{C15–C20}	
Ebene _{C26–C30–}	48.7(2)	Ebene _{C6–C10–}	45.2(2)		
Ebene _{C31–C36}		Ebene _{C11–C15,C20}			

Der Tetrakiscobaltocenium-Komplex $\mathbf{3}(\text{BPh}_4)_4$

Von dem vierkernigen Cobaltocenium-Komplex $\mathbf{3}(\text{BPh}_4)_4$ konnten aus einer Nitromethanolösung Kristalle in ausreichender Qualität für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Verbindung kristallisierte hierbei in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Viertel Molekül sowie $1\frac{1}{4}$ Molekülen kokristallisiertem Nitromethan pro asymmetrischer Einheit (Abbildung 17). Die Struktur konnte mit einer vierlagigen Fehlordnung gelöst werden, von welcher der verbrückende Naphthalin-Substituent sowie kokristallisiertes Nitromethan betroffen sind.

In der Molekülstruktur (Abbildung 16, rechts) zeigt sich im Gegensatz zu der erhaltenen Molekülstruktur von $\mathbf{3}(\text{BF}_4)_4$ eine alternierende, parallele Ausrichtung der verbrückenden Naphthalin-Substituenten sowie eine lineare Aneinanderreihung der Cobaltoceniummotive zu eindimensionalen Ketten. Der Co1–Co2-Abstand beträgt 6.70 Å und ist damit deutlich größer als der Co–Co-Abstand in den verwandten zwei-, drei- und vierkernigen Cobaltocenium-Komplexen $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_3$, $\mathbf{2}(\text{PF}_6)_3$ sowie $\mathbf{3}(\text{BF}_4)_4$. Der Abstand der beiden äußeren Co-Atome ist aufgrund der hier auftretenden linearen Anordnung mit 20.11 Å deutlich größer als in dem analogen vierkernigen Cobaltocenium-Komplex $\mathbf{3}(\text{BF}_4)_4$ (18.39 Å).

Auch hier zeichnet sich die charakteristische Verzerrung von 1,8-Naphthalin-verbrückten Komplexen ab, die durch die Repulsion der Cobaltocenium-Einheiten in Kopf-an-Kopf Anordnung verursacht wird (Tabelle 6). Im Vergleich zum zweikernigen und dreikernigen Komplex ist die Verzerrung deutlich stärker ausgeprägt. Dies zeigt sich in einer Abstoßung der *ipso*-Kohlenstoffatome durch Vergleich der nicht bindenden Abstände C11–C19 (2.54 Å) und C6–C1i (3.02 Å). Auch der Winkel, welcher durch die beiden Ebenen der verbrückten Cp-Liganden aufgespannt wird, ist mit 27.6° deutlich größer als bei $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_3$ und $\mathbf{2}(\text{PF}_6)_3$. Der Torsionswinkel C6–C11–C19–C1i ist ebenso mit 28.2°

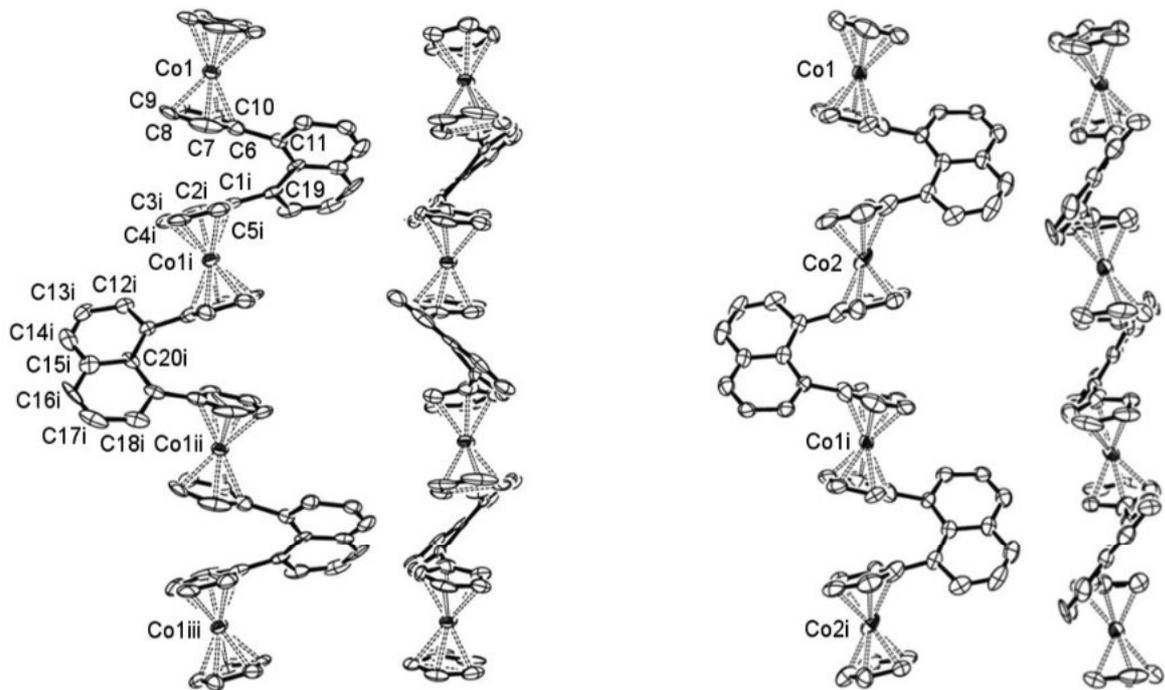


Abbildung 16: Molekülstruktur des vierkernigen Cobaltocenium-Komplexes $\mathbf{3}(\text{BPh}_4)_4$ in der Raumgruppe $P2_1$ (links) und $P\bar{1}$ (rechts); 50 % thermische Ellipsoide; Wasserstoffatome, BPh_4 -Gegenionen sowie Fehlordnungen und kokristallisiertes Nitrobenzol bzw. Nitromethan sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet

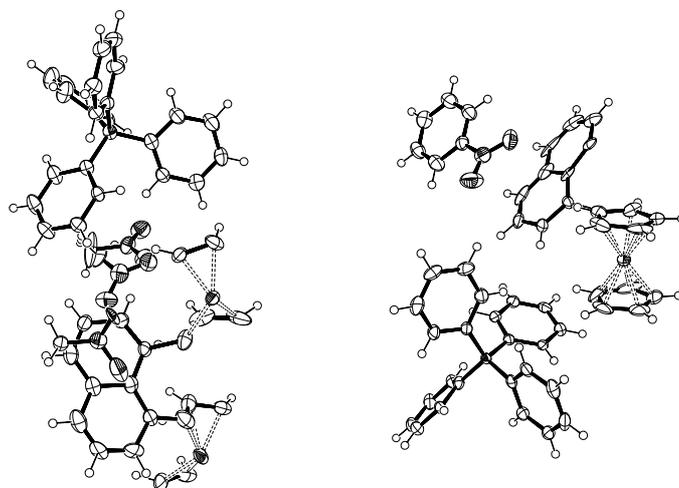


Abbildung 17: Asymmetrische Einheit des vierkernigen Cobaltocenium-Komplexes $\mathbf{3}(\text{BPh}_4)_4$ mit kokristallisiertem Nitromethan (links) / Nitrobenzol (rechts)

deutlich größer als entsprechende Torsionswinkel bei dem verwandten zwei- und dreikernigen Komplex.

Die vierkernige Cobaltocenium-Verbindung $\mathbf{3}(\text{BPh}_4)_4$ konnte ebenfalls aus einer Nitrobenzol-Lösung in hinreichender Qualität für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse kristallisiert werden (Abbildung 16, links). Der Komplex kristallisierte dabei in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit einem Viertel Molekül und einem Molekül cokrystallisiertem Nitrobenzol pro asymmetrischer Einheit (Abbildung 17, rechts). Die bereits mit Nitromethan aufgetretene Fehlordnung ist hier ebenfalls bei der Verfeinerung der Struktur zu erkennen. Durch die vierfache Fehlordnung konnte nur ein R_1 -Wert von 6.29% erhalten werden. Auch hier kommt es zu einer linearen Anordnung der Cobaltocenium-Einheiten in einer ein-dimensionalen Ketten-Struktur mit vergleichbaren Struktur-Parametern (Tabelle 6). Die Naphthalin-Substituenten sind hier allerdings alternierend gewinkelt positioniert, wobei die benachbarten Naphthalin-Substituenten annähernd im rechten Winkel zueinander angeordnet sind (Ebene_{C11-C20}-Ebene_{C11i-C20i}: 86.3°).

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] des Tetrakisobaltocenium-Komplexes $\mathbf{3}(\text{BPh}_4)_4$ in den Raumgruppen $P\bar{1}$ und $P2_1$; Ebene: beste Ebene durch angegebene Atome^[69]

	$P\bar{1}$	$P2_1$		$P\bar{1}$	$P2_1$
Co1-Co1i	6.7032(2)	6.544(1)	Co1-Co1ii	13.4064(3)	13.024(1)
Co1-Co1iii	20.1096(5)	19.547(1)			
C6-C1i	3.025(8)	2.96(1)	C11-C19	2.545(9)	2.52(1)
C6-C11-	28.2(5)	33.8(7)	Ebene _{C6-C10-}	27.6(2)	29.87
C19-C1i			Ebene _{C1i-C5i}		
Ebene _{C11-C20-}	0°,	86.3(1)	Ebene _{C6-C10-}	48.8(2)	38.37
Ebene _{C11i-C20i}	3.8651 Å		Ebene _{C11-C15,C20}		

5.1.3 Redoxverhalten

Das Redoxverhalten und mögliche elektronische Wechselwirkungen der Redoxzentren in den mehrkernigen Cobaltocenyl-Derivaten **2**(PF₆)₃ und **3**(BF₄)₄ wurden mittels Cyclovoltammetrie und Square-Wave-Voltammetrie untersucht. Von zentraler Bedeutung war die Frage nach den Auswirkungen der Verlängerung der Spinkette in Hinblick auf die Redoxpotentiale sowie auf die Separation der Halbstufenpotentiale. Für die mehrkernigen Cobaltocenium-Komplexe ist zu erwarten, dass die Anzahl der Ein-Elektronen-Transferprozesse^[31] der Anzahl an Cobaltocenium-Gruppen entspricht (Abbildung 18). Diese Prozesse können separiert auftreten oder aber identische Potentiale aufweisen.

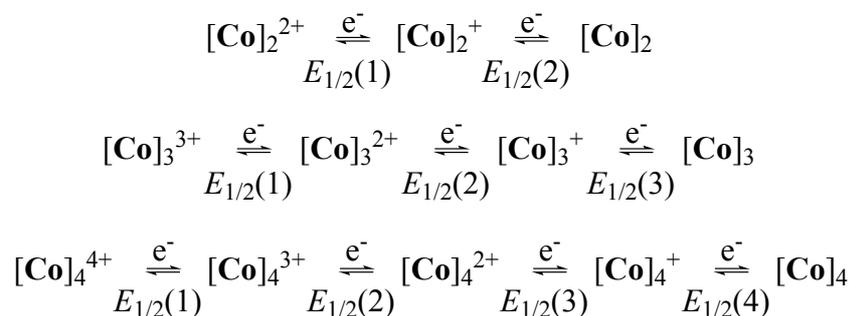


Abbildung 18: Redoxkaskade der zwei-, drei- und vierkernigen Cobaltocenium-Komplexe

Der Biscobaltocenium-Komplex **1**(BF₄)₂ zeigte bereits in früheren CV-Messungen in Dichlormethan sowie Tetrahydrofuran unter Verwendung von [ⁿBu₄N]PF₆ als Leitsalz zwei reversible Redoxwellen mit einer Separation der Halbstufenpotentiale von 236 mV^[60] bzw. 177 mV^[57]. Da elektrochemische Messungen eine starke Abhängigkeit von dem verwendeten Lösungsmittel und Leitsalz aufweisen können^[25,27], wurden von Verbindung **1**(BF₄)₂ aus Gründen der Vergleichbarkeit CV- sowie SWV-Messungen in Acetonitril unter Verwendung von [ⁿBu₄N]PF₆ sowie [ⁿBu₄N][B(C₆F₅)₄] als Leitsalz durchgeführt (Abbildung 19 oben, Tabelle 7). Auch hier zeigte der zweikernige Komplex zwei reversible Redoxprozesse mit vergleichbaren Halbstufenpotentialen. Die Separation variiert hierbei zwischen 203 mV ([ⁿBu₄N]PF₆) und 222 mV ([ⁿBu₄N][B(C₆F₅)₄]).

Der Triscobaltocenium-Komplex **2**(PF₆)₃

In dem Cyclovoltammogramm des dreikernigen Cobaltocenium-Komplexes zeigen sich unter Verwendung von [ⁿBu₄N]PF₆ als Leitsalz drei nicht vollständig separierte Redoxwellen (Abbildung 19, mittig-links). Für die Separation der Halbstufenpotentiale zwischen dem ersten und zweiten Redoxprozess wird mit ca. 200 mV ein mit dem Biscobaltocenium-Komplex vergleichbarer Wert erhalten (Tabelle 7). Hierbei muss allerdings ein Beitrag für die elektronisch unterschiedliche Umgebung der Redoxzentren in Betracht gezogen werden. Während die beiden äußeren einfach substituierten Co-

baltocenium-Einheiten in chemisch gleicher Umgebung vorliegen, besitzt der mittlere 1,1'-disubstituierte Cobaltocenium-Komplex an beiden Cp-Liganden aromatische Substituenten, welche mit einem schwachen $-I$ -Effekt dazu führen könnten, dass dieser Redoxprozess zu einem geringfügig höheren Potential von -1.016 V verschoben ist. Der zweite und dritte Redoxprozess ist für eine genaue Bestimmung der Potentiale unzureichend separiert. Die Separation der Halbstufenpotentiale kann unter Annahme von zwei aufeinander folgenden Ein-Elektronen-Übertragungen zu ca. 100 mV abgeschätzt werden, welche damit deutlich geringer als die Separation des ersten und zweiten Prozesses ist.

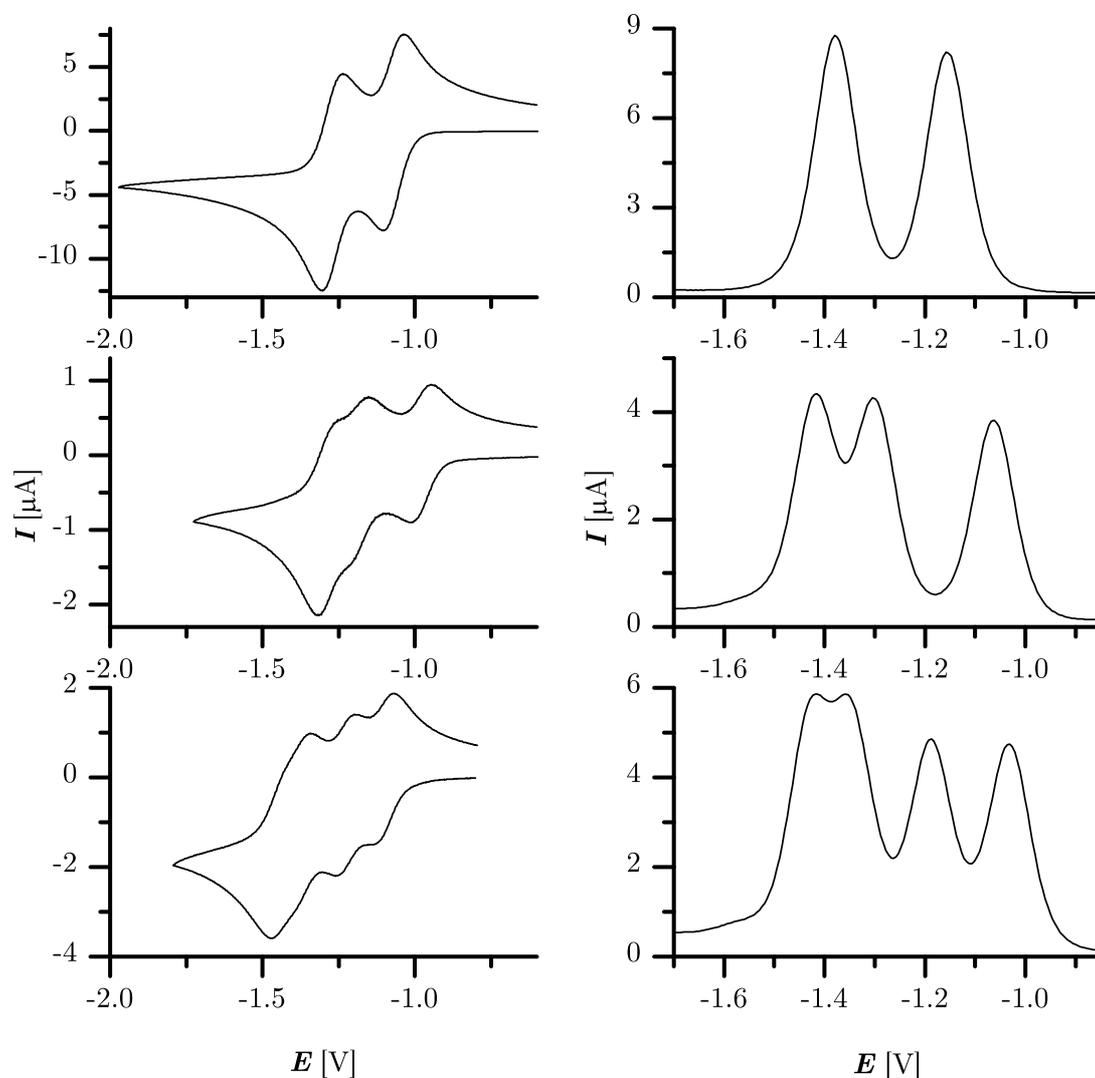


Abbildung 19: Cyclovoltammogramme (links, MeCN, RT, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ (0.2 M), vs $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0$ V, $\nu = 200$ mV/s) und Square-Wave-Voltammogramme (rechts, MeCN, RT, $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (0.1 M), vs $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0$ V, $\nu = 100$ mV/s) der 2- (oben), 3- (mittig) und 4-kernigen (unten) Cobaltocenium-Verbindungen **1**(BF_4)₂, **2**(PF_6)₃ und **3**(BF_4)₄

Die Separation der drei aufeinander folgenden Ein-Elektronen-Prozesse kann durch die Verwendung von $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ als Leitsalz verstärkt werden. Die SWV-Messung (Abbildung 19, mittig-rechts) zeigt nun deutlich drei sukzessive, reversible Redoxprozesse. Die Separation des ersten und zweiten Redoxprozesses zeigt mit 232 mV eine deutlich größere Separation als der zweikernige Komplex $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_2$. Die Separation des zweiten und dritten Redoxprozesses ist im Vergleich dazu mit 123 mV deutlich geringer ausgeprägt (Tabelle 7).

Die Komproportionierungskonstanten K_c lassen auf eine schwache Ladungs-Delokalisation in den gemischtvalenten Spezies des dreikernigen Komplexes schließen. Der Komplex $\mathbf{2}(\text{PF}_6)_3$ ist demnach wie auch der zweikernige Komplex $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_2$ der Klasse I/II nach *Robin-Day*-Klassifizierung^[26] zuzuordnen.

Der Tetrakiscobaltocenium-Komplex $\mathbf{3}(\text{BF}_4)_4$

Das Cyclovoltammogramm des vierkernigen Cobaltocenium-Komplexes zeigt unter Verwendung von $[^n\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ als Leitsalz vier nacheinander folgende, nur teilweise separierte Redoxwellen (Abbildung 19, unten-links). Die Separation der Halbstufenpotentiale des ersten und zweiten Redoxprozesses ist mit 123 mV deutlich geringer als in entsprechenden zwei- und dreikernigen Verbindungen (Tabelle 7). Die Separation der zweiten und dritten Redoxwelle ist zwar immernoch geringer, im Vergleich jedoch mit ca. 151 mV größer als die erste Separation. Hier kommt nun ebenfalls zum Tragen, dass bei dem symmetrischen vierkernigen Komplex je zwei Cobaltzentren die gleiche chemische Umgebung haben. Auch hier ist anzunehmen, dass die zwei mittleren Cobaltocenium-Einheiten aufgrund des schwachen $-I$ -Effektes der zwei aromatischen Substituenten bereits bei geringerem Potential reduziert werden als die äußeren Cobaltocenium-Komplexe, welche nur einfach substituiert sind. Der dritte und vierte Redoxprozess ist kaum voneinander separiert. Eine genaue Bestimmung der Potentiale war in diesem Fall nicht möglich. Eine abgeschätzte Separation von ca. 63 mV ist aber immer noch größer als ein rein statistischer Beitrag der Komproportionierungskonstanten K_c von 36 mV^[27].

Auch im Fall der vierkernigen Cobaltocenium-Verbindung lässt sich die Separation der Redoxprozesse unter Verwendung von $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ als Leitsalz verstärken (Abbildung 19, unten-rechts). Die vier sukzessiven, reversiblen Ein-Elektronen-Prozesse weisen hierbei Separationen von 151 mV, 171 mV und 50 mV auf (Tabelle 7).

Anhand der Komproportionierungskonstanten K_c kann eine schwache Ladungs-Delokalisation in den gemischtvalenten Zuständen des vierkernigen Komplexes entsprechend Klasse I/II der *Robin-Day*-Klassifizierung^[26] festgestellt werden.

Tabelle 7: Cyclovoltammetrische Daten und Square-Wave-voltammetrische Daten der 2-, 3- und 4-kernigen Cobaltocenium-Verbindungen **1**(BF₄)₂, **2**(PF₆)₃ und **3**(BF₄)₄

CV	1 (BF ₄) ₂	2 (PF ₆) ₃	3 (BF ₄) ₄
$E_{1/2}(1)$	-1.067	-1.016	-1.110
$E_{1/2}(2)$	-1.270		-1.234
$E_{1/2}(3)$		-1.266 ^a	
$E_{1/2}(4)$			-1.418 ^d
$\Delta E_{1/2}(1/2); (K_c)$	0.203 (27.0·10 ²)	0.200 ^b (24.0·10 ²)	0.123 (1.20·10 ²)
$\Delta E_{1/2}(2/3); (K_c)$		≈ 0.100 (49.0)	0.151 ^e (3.57·10 ²)
$\Delta E_{1/2}(3/4); (K_c)$			≈ 0.063 (12)
$\Delta E_p(1)$	0.071	0.073	0.066
$\Delta E_p(2)$	0.066		0.063
$\Delta E_p(3)$		0.173 ^c	
$\Delta E_p(4)$			0.129 ^f
$\Delta E_p(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$	0.071	0.072	0.066

MeCN, RT, [ⁿBu₄N]PF₆ (0.2 M), vs $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0 \text{ V}$, $\nu = 200 \text{ mV/s}$, Potentiale in [V]±0.005 V; ^a $|E_{\text{pc}}(3)+E_{\text{pa}}(2)|/2$, ^b $E_{\text{pa}}(1/2)$, ^c $|E_{\text{pc}}(3)+E_{\text{pa}}(2)|$, ^d $|E_{\text{pc}}(4)+E_{\text{pa}}(3)|/2$, ^e $E_{\text{pa}}(2/3)$, ^f $|E_{\text{pc}}(3)+E_{\text{pa}}(2)|$.

SWV	1 (BF ₄) ₂	2 (PF ₆) ₃	3 (BF ₄) ₄
$E_{1/2}(1)$	-1.160	-1.064	-1.044
$E_{1/2}(2)$	-1.382	-1.296	-1.195
$E_{1/2}(3)$		-1.419	-1.342
$E_{1/2}(4)$			-1.430
$\Delta E_{1/2}(1/2); (K_c)$	0.222 (56.5·10 ²)	0.232 (118·10 ²)	0.151 (3.57·10 ²)
$\Delta E_{1/2}(2/3); (K_c)$		0.123 (83.3)	0.171 (6.69·10 ²)
$\Delta E_{1/2}(3/4); (K_c)$			0.050 (12.3)
$\Delta E_{p/2}(1)$	0.102	0.105	0.116
$\Delta E_{p/2}(2)$	0.101	0.099	0.104
$\Delta E_{p/2}(3)$		0.113	0.097
$\Delta E_{p/2}(4)$			0.103
$\Delta E_{p/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$	0.104	0.102	0.110

MeCN, RT, [ⁿBu₄N][B(C₆F₅)₄] (0.1 M), vs $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0 \text{ V}$, $\nu = 100 \text{ mV/s}$, Frequenz 10 Hz, Stufenpotential 5 mV, Potentiale in [V]±0.005 V

5.1.4 Magnetische Eigenschaften in Lösung

Um die magnetischen Eigenschaften der drei- und vierkernigen Cobaltocen-Derivate **2** und **3** in Lösung zu ermitteln, wurde die Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Signale der paramagnetischen Verbindungen in dem Temperaturbereich zwischen -60 und $+60$ °C untersucht. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass bei ausreichender Verdünnung das magnetische Verhalten des isolierten Moleküls beobachtet werden kann, wodurch rein intramolekulare magnetische Austauschwechselwirkungen untersucht werden können. Der große Nachteil der Methode ist der durch den Siede- und Schmelzpunkt des Lösungsmittels limitierte Temperaturbereich der Messung.

Der Triscobaltocen-Komplex **2**

Mit sinkender Temperatur erfahren die Protonensignale H-p/p', H-o/o', H- β / β' sowie die Protonen des unsubstituierten Cp-Ringes H-Cp des dreikernigen Cobaltocenyl-Komplexes **2** eine zunehmende Hochfeldverschiebung. Die Protonensignale H-m/m' und H- α / α' werden hingegen zunehmend tieffeldverschoben (Abbildung 20). Es ist des Weiteren eine deutliche Zunahme der Halbwertsbreite der Resonanzsignale mit sinkender Temperatur zu erkennen, von welcher besonders die Protonensignale des substituierten Cp-Ringes betroffen sind.

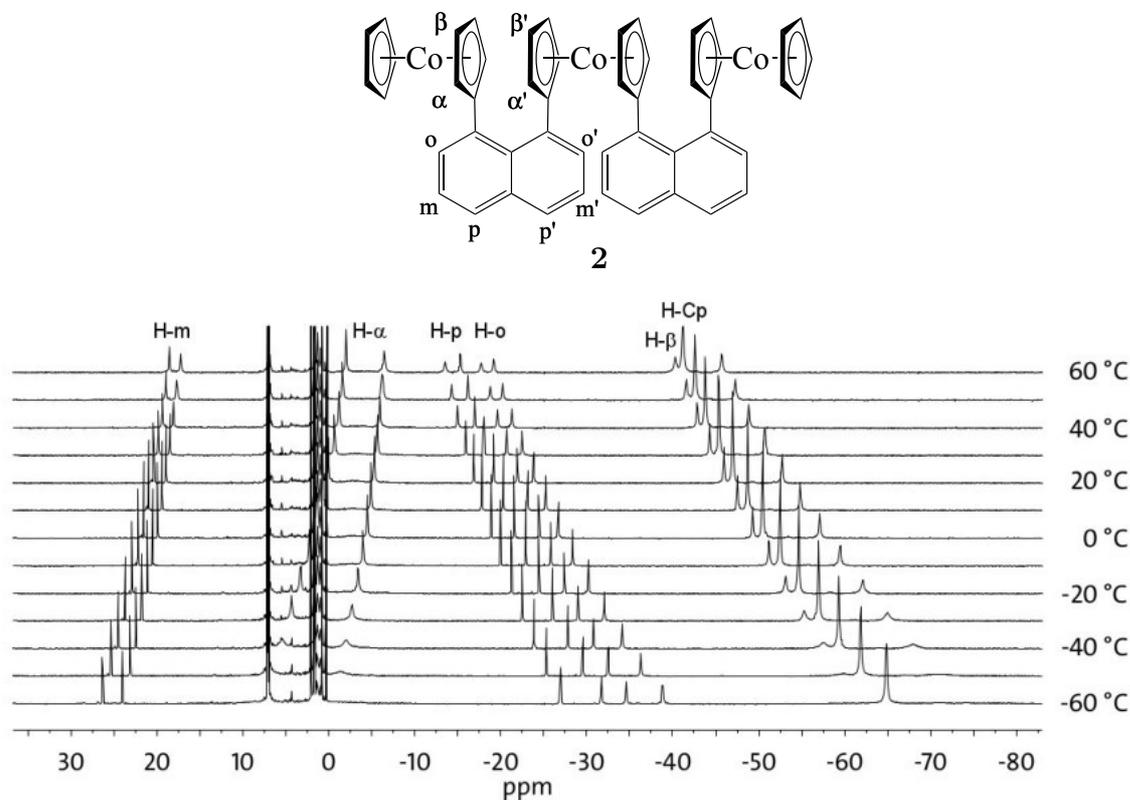


Abbildung 20: VT- ^1H -NMR-Spektren des dreikernigen Cobaltocenyl-Komplexes **2**; eine genaue Zuordnung der Resonanzsignale war nicht möglich

Die Auftragung der experimentellen chemischen Verschiebung der einzelnen Protonensignale gegen die reziproke Temperatur (Abbildung 21, links) weist einen linearen Verlauf auf und deutet damit auf ein *Curie*-Verhalten des dreikernigen Komplexes in dem untersuchten Temperaturbereich hin.

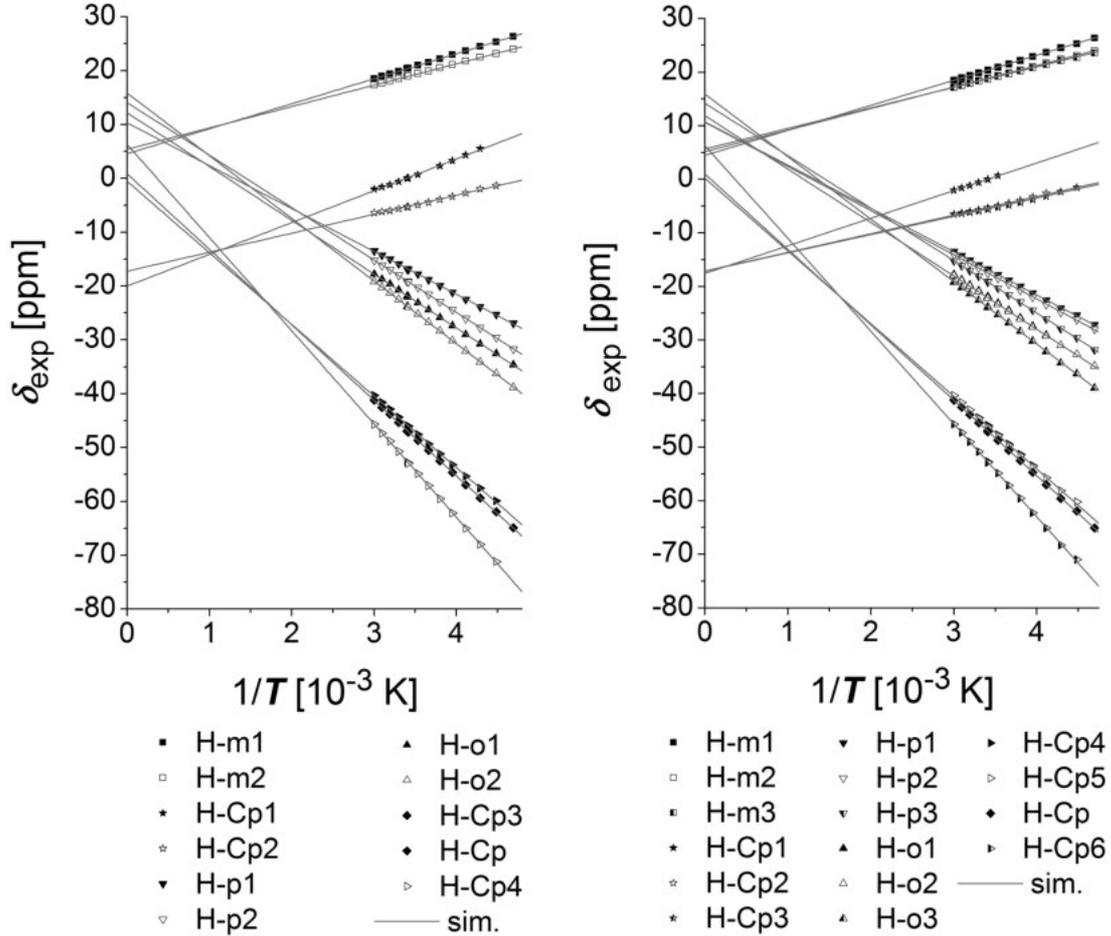


Abbildung 21: Curie-Auftragung der VT-¹H-NMR-Messungen von **2** (links) und **3** (rechts)

Eine lineare Regression entsprechend der Gleichung 33 für einen einkernigen $S = 1/2$ Komplex bestätigt den linearen Zusammenhang mit Bestimmtheitsmaßen von $R^2 = 0.994 - 0.9999$. Für die Anpassung wurde der g-Faktor des freien Elektrons angenommen. Die bei der Anpassung erhaltenen Parameter für die Hyperfeinkopplungskonstante A und die diamagnetische Verschiebung δ_{dia} sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

$$\delta_{\text{exp}} = \frac{Ag_e\mu_B S(S+1)}{3\frac{\gamma_H}{2\pi}k_B T} + \delta_{\text{dia}} \quad (33)$$

Im Vergleich zu der Cobaltocen-Stammverbindung ($A = -2.39, -2.49$ MHz mit $g = 1.7$ ^[51,79]; $A = -2.13$ MHz mit $g = 1.87$ ^[80]) weisen die Hyperfeinkopplungskonstanten der Cp-Protonen H-Cp und H- β in **2** ähnliche Werte auf. Abweichend ergeben sich sehr geringe Hyperfeinkopplungen für die Cp-Protonen H- α , die zudem ein unterschied-

liches Vorzeichen besitzen. Die Hyperfeinkopplungen der Protonen des verbrückenden Naphthalin-Substituenten variieren von 0.59 bis -1.47 MHz und veranschaulichen, dass es zu einer Delokalisation der Spindichte des Cobalt-Zentralatoms nicht nur auf die Cp-Liganden, sondern auch auf den verbrückenden Aromaten kommt.

Die größte Abweichung vom linearen Verhalten, wie an dem Bestimmtheitsmaß zu erkennen ist, weisen die Protonensignale H-Cp1 und H-Cp2 auf, welche den H- α/α' Protonen der substituierten Cyclopentadienyl-Liganden zuzuordnen sind. Bei diesen beiden Signalen kommt es auch zu der größten Abweichung der mittels linearer Regression ermittelten Werte der diamagnetischen Verschiebung δ_{dia} von -20 und -17 ppm von den erwarteten Werten, die den Verschiebungen der entsprechenden Protonen in der analogen dreikernigen Cobaltocenium-Verbindung **2**(PF₆)₃ entsprechen. Der charakteristische Bereich der chemischen Verschiebung von Cyclopentadienyl-Protonen in diamagnetischen Cobaltocenium-Derivaten beträgt etwa 5.4 bis 5.8 ppm (vgl. Abschnitt 5.1.1, Abbildung 9). Die mittels Anpassung erhaltenen Werte der diamagnetischen Verschiebung δ_{dia} der H- β/β' Cp-Protonen und der Protonen des unsubstituierten Cp-Liganden weisen hingegen nur eine geringe Abweichung von dem Erwartungswert auf. Auch die Protonen des aromatischen Naphthalin-Linkers liegen mit Werten von 4.6–15.8 ppm nur geringfügig außerhalb des normalen Bereiches der diamagnetischen Verschiebung aromatischer Protonen.

Tabelle 8: Erhaltene Parameter der linearen Anpassung der VT-¹H-NMR-Experimente von Verbindung **2** an Gl. 33

Signal	A [MHz]	δ_{dia}	R^2	Signal	A [MHz]	δ_{dia}	R^2
H-m1	0.587(1)	4.58(4)	0.99991	H-o1	$-1.265(5)$	12.2(1)	0.9998
H-m2	0.502(2)	5.41(6)	0.99975	H-o2	$-1.473(4)$	15.8(1)	0.99989
H- α 1	0.75(1)	$-20.0(4)$	0.99673	H- β 1	$-1.68(1)$	$-0.6(3)$	0.9995
H- α 2	0.45(1)	$-17.2(3)$	0.99407	H-Cp	$-1.775(5)$	0.8(2)	0.99987
H-p1	$-1.007(5)$	10.3(1)	0.99971	H- β 2	$-2.191(7)$	6.3(2)	0.99987
H-p2	$-1.233(4)$	14.0(1)	0.99988				

Aufgrund des schmalen Temperaturbereiches der Messung ist jedoch der durch Extrapolation ermittelte y -Achsenabschnitt mit einem gewissen Fehler behaftet. Die auffällige Abweichung des Verlaufes der H- α/α' Protonen könnte auch auf die von Köhler beschriebene *Cobaltocen-Anomalie*^[52] zurückzuführen sein.

Zusätzlich wird durch die Anwendung von Gleichung 33 angenommen, dass die paramagnetische Verschiebung ausschließlich aus einem *Fermi-Kontakt*-Beitrag besteht und dipolare Beiträge vernachlässigt werden können. Eine Abschätzung des dipolaren Beitrages der chemischen Verschiebung (Tabelle 9), der auf das an dem Metallzentrum lokalisierte Elektron eines axialen, paramagnetischen Komplexes mit $S = 1/2$ zurückzu-

führen ist, erfolgte mithilfe von Gleichung 34.

$$\delta_T^{\text{dip}} = \frac{\mu_0 \mu_B^2 S(S+1)}{4\pi 9k_B T} (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \frac{1}{R^3} (3\cos^2\Omega - 1) \quad (34)$$

Da vom dreikernigen Cobaltocenyl-Komplex keine ESR-Parameter ermittelt werden konnten, wurden hierfür die ESR-Parameter der axialen Stammverbindung Cobaltocen ($g_{\parallel} = 1.86$, $g_{\perp} = 1.69$)^[81] verwendet. Als Geometriefaktoren wurden die der verwandten zweikernigen Naphthalin verbrückten Verbindung **1**^[57] herangezogen. Aus der Abschätzung der dipolaren chemischen Verschiebung zeigt sich, dass dipolare Wechselwirkungen bei im Vergleich großer experimenteller chemischer Verschiebung einen vernachlässigbaren Beitrag für die meisten Protonen liefern. Lediglich die H- α Protonen erfahren prozentual gesehen einen relativ hohen dipolaren Beitrag, welcher die Abweichungen der mittels linearer Regression ermittelten Parameter erklären könnte. Ein bemerkenswert hoher dipolarer Beitrag von -2.70 ppm wird auch für das Naphthalin Proton H-o erhalten. Dies liegt in der speziellen geometrischen Position dieses Protons in geringem Abstand zu dem Cobalt-Zentralatom begründet. Durch die mögliche Libration der Cobaltocen-Substituenten in Lösung ist dieser dipolare Beitrag aufgrund der Winkelabhängigkeit zudem starken Schwankungen unterworfen.

Tabelle 9: Geometriefaktoren Ω und R der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **1**^[57] und der sich daraus ergebende dipolare Beitrag der chemischen Verschiebung δ_T^{dip} der Protonen in **1** bei 300 K

Proton	$R^{\dagger[57]}$ [Å]	Ω^{\ddagger} [°]	δ_T^{dip} [ppm]
H-Cp	2.7203(2)–2.8362(2)	49.728(5)–52.259(5)	0.64–1.16
H- α	2.7084(2); 2.7216(2)	52.457(5); 52.234(5)	0.60; 0.63
H- β	2.7523(2); 2.7928(2)	51.793(5); 50.945(5)	0.74; 0.92
H-o	3.3117(2)	81.841(7)	-2.70
H-m	5.4268(3)	87.691(6)	-0.65
H-p	6.5251(3)	79.688(6)	-0.34

[†] R gibt den Abstand zwischen Co-Zentralatom und dem betrachteten Kern an; [‡] Ω wurde als Winkel zwischen dem Zentroid^[69] der C-Atome des Cp-Liganden, dem Co-Zentralatom und dem entsprechenden H-Atom ermittelt.

Die geringfügigen Abweichungen der ermittelten Werte der diamagnetischen Verschiebung könnten auch ein Hinweis auf eine schwache intramolekulare Austauschwechselwirkung in dem dreikernigen Cobaltocenyl-Komplex in Lösung sein, welche jedoch in dem zugänglichen Temperaturbereich der Messung nicht ermittelt werden konnte.

Zum Vergleich wird der zweikernige Cobaltocenyl-Komplex **1** herangezogen, welcher zuvor in Lösung ebenfalls *Curie*-Verhalten gezeigt hat.^[57] Die mithilfe einer linearen Regression nach Gleichung 33 erhaltenen Parameter sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Das Bestimmtheitsmaß der Signalsätze variiert vergleichbar mit den enthaltenen Werten für den dreikernigen Komplex zwischen 0.991 und 0.9999. Wie schon zuvor bei

dem dreikernigen Komplex zu beobachten, weichen die angepassten diamagnetischen Verschiebungen in ähnlichem Ausmaß von den Erwartungswerten ab, wovon wiederum besonders die H- α Cp-Protonensignale betroffen sind. Eine Beschreibung der VT- ^1H -NMR-Daten als zweikerniger $S_1 = S_2 = 1/2$ Komplex^[23] lieferte allerdings keine zuverlässigen Werte für die Austauschkopplungskonstante. In einer magnetischen Messung im Festkörper konnte hingegen für Verbindung **1** eine schwache intramolekulare antiferromagnetische Austauschkopplung von $-J_{12} = -28.1 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden^[57]. Daran zeigt sich deutlich, dass die VT- ^1H -NMR-Methode nicht zur Bestimmung von kleinen intramolekularen Austauschkopplungen in Lösung geeignet ist.

Tabelle 10: Erhaltene Parameter der linearen Anpassung der VT- ^1H -NMR-Experimente der zweikernigen Cobaltocen-Verbindung **1** an Gl. 33

Signal	A [MHz]	δ_{dia}	R^2	Signal	A [MHz]	δ_{dia}	R^2
H-3/6	0.599(3)	4.46(9)	0.99957	H-2/7	-1.457(9)	15.6(3)	0.9994
H-2'/5'	0.58(2)	-15.7(5)	0.99148	H-Cp	-1.734(5)	-0.05(13)	0.99989
H-4/5	-1.189(7)	13.5(2)	0.99938	H-3'/4'	-2.095(6)	4.2(2)	0.99986

Der Tetrakiscobaltocen-Komplex **3**

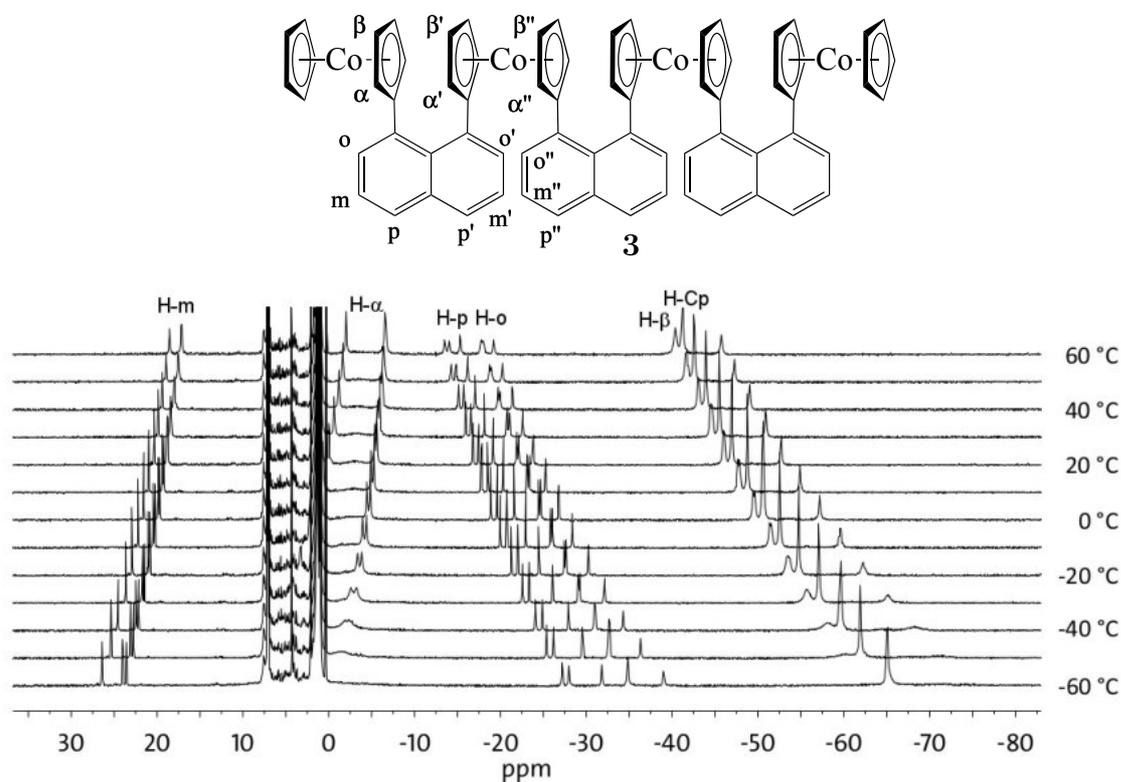


Abbildung 22: VT- ^1H -NMR-Spektren des vierkernigen Cobaltocen-Derivates **3**; eine genaue Zuordnung der Resonanzsignale war nicht möglich

Die Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums des vierkernigen Cobaltocen-Komplexes **3** (Abbildung 22) weist große Ähnlichkeit zu dem der verwandten zwei- und dreikernigen Cobaltocen-Derivate **1**^[57] und **2** auf. Auch hier deutet ein linearer Zusammenhang von chemischer Verschiebung und reziproker Temperatur (Abbildung 21) auf ein *Curie*-Verhalten in dem untersuchten Temperaturbereich hin. Der lineare Zusammenhang kann mittels linearer Regression entsprechend Gleichung 33 bestätigt werden (Tabelle 11). Wie schon bei dem zwei- und dreikernigen Cobaltocen-Derivat **1** und **2** weisen auch beim vierkernigen Cobaltocen-Komplex **3** die Cp-Protonen H- α 1, H- α 2 und H- α 3, mit der für Cobaltocen auffällig geringen Hochfeldverschiebung, die größte Abweichung vom linearen Verhalten der *Curie*-Auftragung auf, wie an dem entsprechenden Bestimmtheitsmaß zu erkennen ist. Zudem weichen auch die ermittelten diamagnetischen Verschiebungen dieser Protonensignale mit -17 ppm am stärksten von dem erwarteten Wert von ca 5 ppm ab, welcher charakteristisch für entsprechende Cobaltocenium-Protonensignale ist.

Tabelle 11: Erhaltene Parameter der Regressionsgeraden der VT-NMR-Experimente von Verbindung **3**

Signal	A [MHz]	δ_{dia}	R^2	Signal	A [MHz]	δ_{dia}	R^2
H-m1	0.591(2)	4.45(6)	0.99985	H-p3	-1.239(5)	14.2(1)	0.99983
H-m2	0.508(2)	5.15(6)	0.99981	H-o1	-1.280(5)	12.5(1)	0.99982
H-m3	0.485(3)	5.65(8)	0.99959	H-o2	-1.262(6)	11.9(2)	0.99974
H- α 1	0.652(11)	-17.6(3)	0.99827	H-o3	-1.477(5)	15.9(2)	0.99984
H- α 2	0.440(8)	-17.1(2)	0.99618	H- β 1	-1.72(1)	0.3(3)	0.99952
H- α 3	0.43(2)	-17.2(5)	0.98418	H- β 2	-1.72(1)	0.2(4)	0.99919
H-p1	-1.022(4)	10.7(1)	0.99984	H-Cp	-1.783(6)	1.0(2)	0.99984
H-p2	-1.044(5)	10.6(1)	0.9997	H- β 3	-2.19(1)	6.3(3)	0.99964

5.1.5 Magnetisches Verhalten im Festkörper

Zur Untersuchung des magnetischen Verhaltens der drei- und vierkernigen Cobaltocen-Komplexe **2** und **3** im kristallinen Festkörper wurden magnetische Messungen mithilfe eines VS-Magnetometers zwischen 3 und 300 K bei Feldstärken von 0.1 und 1 T durchgeführt.

Der Triscobaltocen-Komplex **2**

Im Vergleich zu dem zweikernigen Biscobaltocen-Komplex **1**, der im Festkörper eine deutliche antiferromagnetische Austauschkopplung durch den charakteristischen Verlauf der temperaturabhängigen Suszeptibilität durch ein Maximum aufzeigte^[57], sieht der Verlauf der Suszeptibilität der dreikernigen Cobaltocen-Verbindung (Abbildung 23) auf den ersten Blick wie der typische Verlauf einer rein paramagnetischen Verbindung aus.

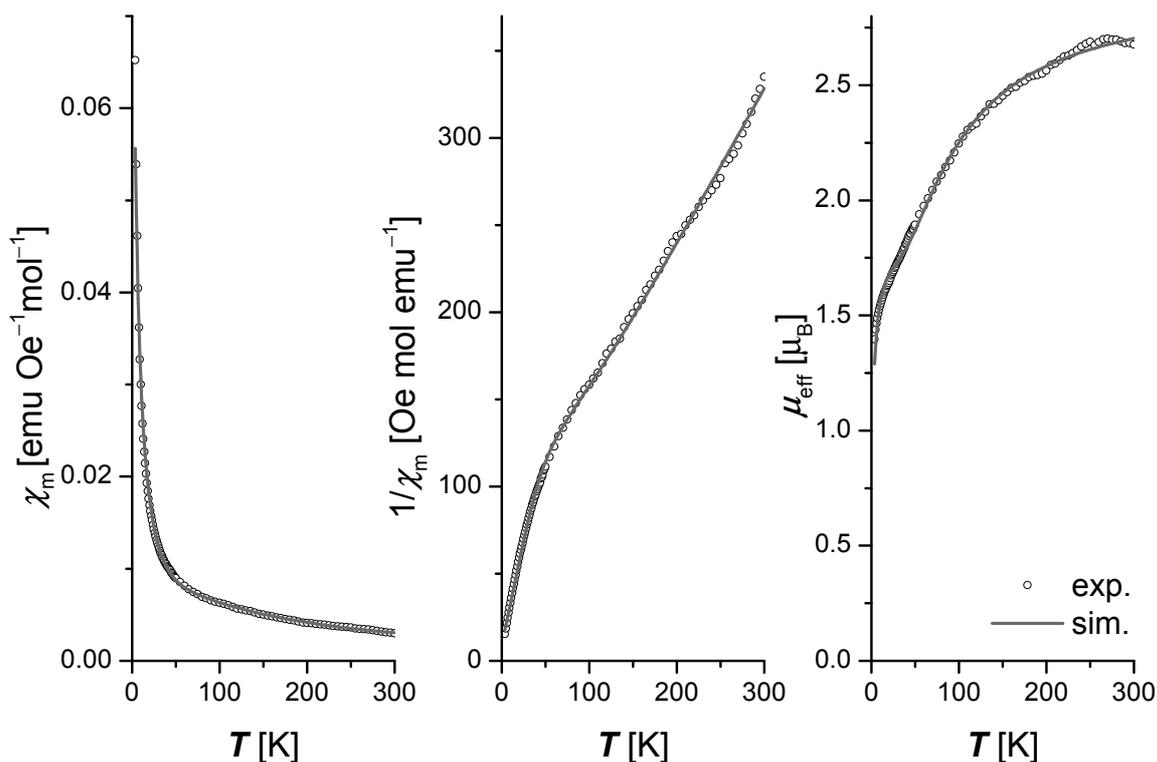


Abbildung 23: VSM-Messung von **2**: Auftragung der Suszeptibilität χ (links), der reziproken Suszeptibilität χ^{-1} (mittig) sowie des effektiven magnetischen Momentes μ_{eff} (rechts) als Funktion der Temperatur; FC, 1 T

Die Auftragung der reziproken Suszeptibilität gegen die Temperatur hingegen liefert einen ersten Hinweis auf eine magnetische Wechselwirkung in **2** im Festkörper. So folgt der Graph zunächst dem *Curie-Weiss*-Gesetz zwischen 300 und 40 K mit $\Theta_W = -55$ K und unterhalb von 40 K folgt er annähernd dem *Curie*-Gesetz.

Der dreikernige Cobaltocen-Komplex weist im Festkörper ein effektives magnetisches Moment von $2.68 \mu_B$ bei 300 K auf und liegt damit merklich über dem für den zweikernigen Cobaltocen-Komplex bestimmten μ_{eff} von $2.15 \mu_B$ ^[57]. Der erwartete Wert für ein nicht wechselwirkendes Spinsystem $S_1 = S_2 = S_3 = 1/2$ beträgt laut *Spin-Only*-Formel $3.00 \mu_B$ ^[21]. Der deutlich geringere Wert spricht hierbei für eine antiferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen den drei Cobalt-Zentralatomen. Die Auftragung zeigt zudem, dass das effektive magnetische Moment bei 300 K noch nicht seinen Sättigungswert erreicht hat und somit bereits bei Raumtemperatur eine Austauschkopplung im Festkörper vorliegt. Auch der charakteristische temperaturabhängige Verlauf des effektiven magnetischen Momentes spricht für eine antiferromagnetische Wechselwirkung. So nimmt das effektive magnetische Moment mit sinkender Temperatur zunächst konstant bis ca. 115 K auf einen Wert von $2.32 \mu_B$ ab, danach kommt es zu einem stärkeren Abfall auf $1.49 \mu_B$ bei 7 K. Der darauffolgende noch stärkere Abfall des effektiven magnetischen Momentes ab 7 K im Messbereich bis 3 K ist anzunehmend auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen. Ein ähnliches Verhalten konnte in diesem Tieftemperaturbereich für reines Cobaltocen^[43] beobachtet werden, welches oberhalb von 25 K *Curie-Weiss*-Verhalten ($\Theta_W = -15$ K) aufzeigte (Abbildung 6). Unter der Annahme, dass es zwischen dem ersten und zweiten sowie dem zweiten und dritten Cobaltatom in der Kette zu einer antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung kommt und keine Wechselwirkung zwischen dem ersten und dritten Cobaltatom besteht ($J_{12} = J_{23}; J_{13} = 0$), würde ein Restspin übrigbleiben. Der erwartete Wert für das effektive magnetische Moment für ein einkerniges Spinsystem $S = 1/2$ beträgt $1.73 \mu_B$ ^[21] und ist somit größer als das im Falle des dreikernigen Komplexes beobachteten verbliebenen effektiven Momentes von $1.40 \mu_B$ bei 3 K. Dieser Wert liegt allerdings in der Größenordnung des experimentell bestimmten effektiven magnetischen Momentes von reinem Cobaltocen von $1.46 \mu_B$ bei 3 K. Es ist daher davon auszugehen, dass die dreikernige Verbindung in einem Dublett-Grundzustand vorliegt.

Die experimentellen Daten konnten zwischen 3 und 300 K mithilfe des *Heisenberg-Dirac-Van Vleck*-Operators (vgl. Abschnitt 2.1.1) unter Verwendung des Programms *julX*^[82] simuliert werden (Abbildung 23). Unter der Annahme einer symmetrischen, dreikernigen Verbindung ($g_1 = g_3 \neq g_2$), in der eine Austauschkopplung nur zwischen direkten Nachbarn berücksichtigt wird ($J_{12} = J_{23}; J_{13} = 0$), wurden die in Tabelle 12 zusammengefassten Parameter erhalten. Es wurde mit $J_{12} = J_{23} = -45.8 \text{ cm}^{-1}$ eine im Vergleich zu entsprechendem zweikernigen Cobaltocen-Komplex **1**^[57] geringfügig größere Austauschkopplung bestimmt. Die isotropen g-Faktoren ($g_1 = g_3 = 2.03, g_2 = 1.81$) liegen dabei im üblichen Bereich der g-Faktoren diverser Cobaltocen-Derivate^[48,49,57]. Zudem wurde eine *Weiss*-Konstante von $\Theta_W = -3.74$ K erhalten.

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **2** konnte nicht erhalten werden. Es wäre jedoch möglich, dass sich der dreikernige Komplex analog zu anderen Naphthalin-

verbrückten Bismetallocenen^[58] im Kristall zu eindimensionalen Ketten anordnet, in denen die intermolekularen Cobaltocen-Abstände in der Größenordnung der intramolekularen Cobaltocen-Abstände liegen (Abbildung 24). Eine Simulation der experimentellen Daten unter der Annahme einer intermolekularen Austauschkopplung ($J_{13} \neq 0$) war jedoch nicht erfolgreich. Auch eine Anpassung der experimentellen Daten unter der Verwendung des eindimensionalen *Heisenberg-Chain-Modells*^[22,83] ($g_1 = g_3 = g_2$, $J_{12} = J_{23} = J_{13}$) war nicht möglich.

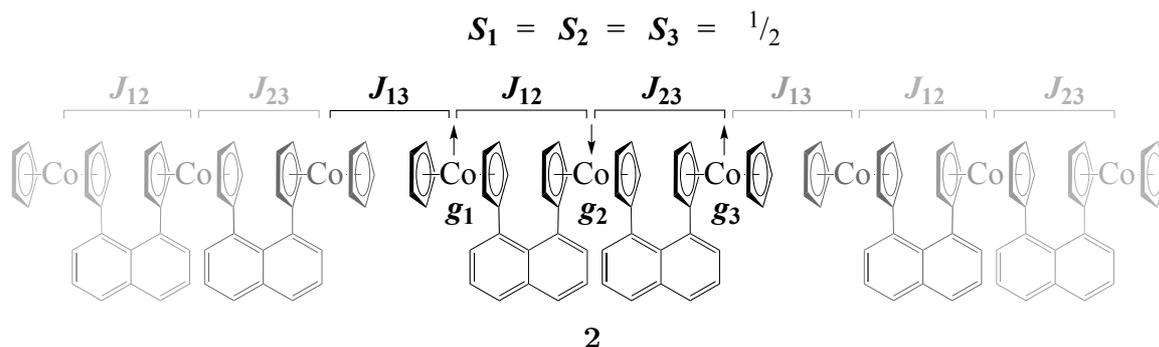


Abbildung 24: Der dreikernige Naphthalin-verbrückte Cobaltocen-Komplex **2**

Der Tetrakiscobaltocen-Komplex **3**

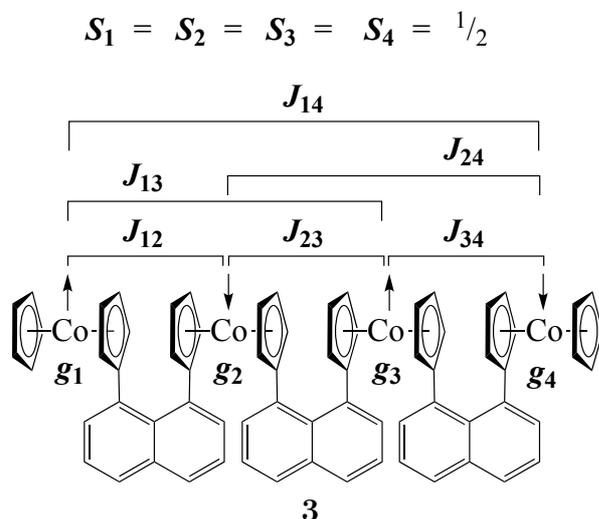


Abbildung 25: Der vierkernige Naphthalin-verbrückte Cobaltocen-Komplex **3**

Die Suszeptibilitäts-Kurve in Abhängigkeit von der Temperatur (Abbildung 26) des vierkernigen Cobaltocen-Komplexes **3** durchläuft in Analogie zum zweikernigen Biscobaltocen-Komplex **1**^[57] ein Maximum bei circa 32 K, welches auf eine antiferromagnetische Austauschwechselwirkung hindeutet.

Wie in der Auftragung der reziproken Suszeptibilität zu erkennen folgt der temperaturabhängige Verlauf zunächst dem *Curie-Weiss-Gesetz* mit $\Theta_W = -215$ K zwischen 300 und 84 K und $\Theta_W = -107$ K zwischen 84 und 43 K. Danach durchläuft

der Graph ein lokales Minimum bei circa 31 K, das auf eine antiferromagnetische Austauschkopplung schließen lässt. Der erneute Abfall der reziproken Suszeptibilität unterhalb von 13 K lässt sich eventuell auf paramagnetische Verunreinigungen zurückführen, wodurch der Verlauf annähernd dem *Curie-Gesetz* folgt.

Die zunehmend stärker werdende Abnahme des effektiven magnetischen Momentes ($3.04 \mu_B$ bei 300 K, $2.78 \mu_B$ bei 200 K, $2.25 \mu_B$ bei 100 K, $0.53 \mu_B$ bei 3 K) deutet auf eine moderate antiferromagnetische Austauschkopplung zwischen den vier Spins $S_1 = S_2 = S_3 = S_4 = 1/2$ hin (Abbildung 25). Da die Verbindung bei 3 K jedoch noch ein von Null verschiedenes effektives magnetisches Moment aufweist, kann von einer nicht vollständigen Kompensation der Spins im Festkörper, auch z.B. durch eine paramagnetische Verunreinigung, ausgegangen werden. Bei 300 K weist das effektive magnetische Moment einen deutlich kleineren Wert auf, als für ein nicht wechselwirkendes $4 * S = 1/2$ Spinsystem zu erwarten wäre ($3.46 \mu_B$ ^[21]). Da der Verlauf andeutet, dass das effektive magnetische Moment bei 300 K noch nicht den Sättigungswert erreicht hat, ist davon auszugehen, dass eine Austauschwechselwirkung zwischen den Spins vorliegt.

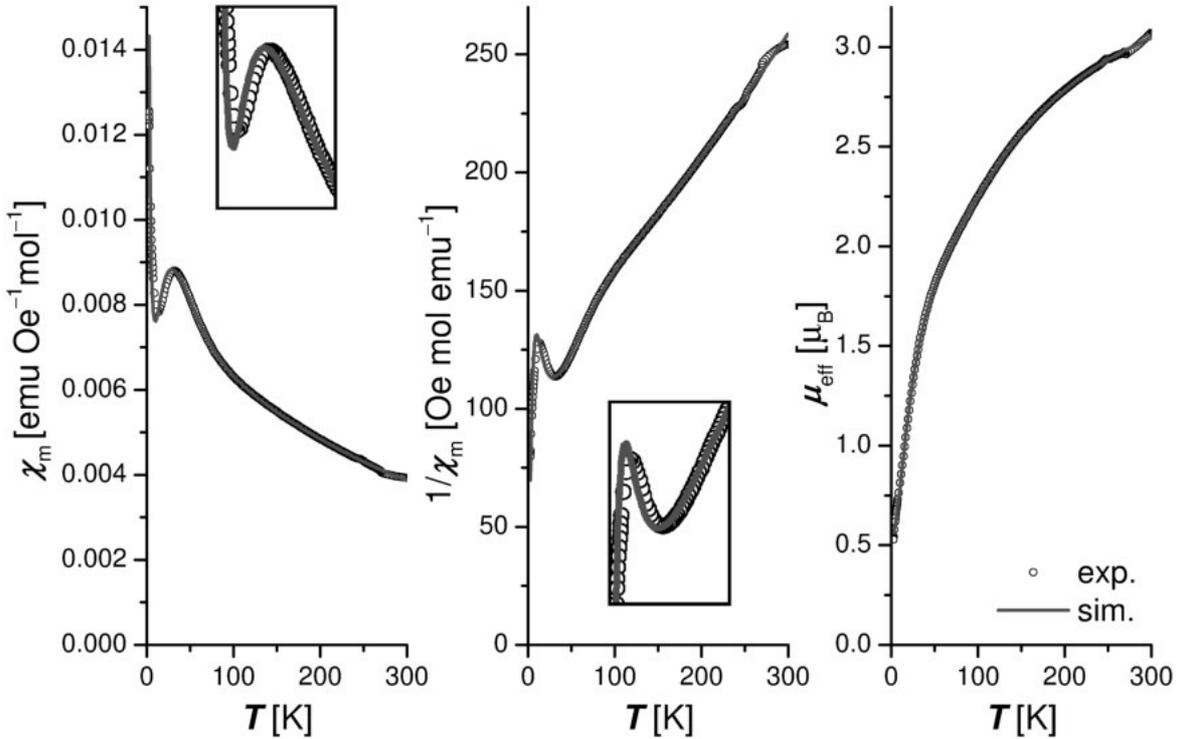


Abbildung 26: VSM-Messung von **3**: Auftragung der Suszeptibilität χ (links), der reziproken Suszeptibilität χ^{-1} (mittig) sowie des effektiven magnetischen Momentes μ_{eff} (rechts) als Funktion der Temperatur T ; exp.: FC, 1 T; sim.: simulierter Verlauf mit Parametern gegeben in Tabelle 12

Die experimentellen Daten zwischen 3 und 300 K konnten mithilfe des *Heisenberg-Dirac-van Vleck*-Operators (vgl. Abschnitt 2.1.1) zufriedenstellend simuliert werden (Abbildung 26). Die Parameter, welche durch die Anpassung mithilfe des Programms *julX*^[82] erhalten wurden, sind in Tabelle 26 zusammengefasst. Bei der Simulation des magnetischen Verhaltens des vierkernigen $S_1 = S_2 = S_3 = S_4 = 1/2$ Systems wurde die Annahme gemacht, dass der Komplex in erster Näherung symmetrisch aufgebaut ist und daher die g -Faktoren und die Austauschkopplungskonstanten der Kerne 1 und 4 bzw. 2 und 3 gleichgesetzt werden können (Abbildung 25). Es wurde mit $J_{12} = J_{34} = -58.7 \text{ cm}^{-1}$

eine moderate Austauschkopplung zwischen dem ersten und dem zweiten und entsprechend dem dritten und vierten Cobaltzentrum erhalten. Dieser Wert ist mehr als doppelt so groß als bei dem entsprechenden zweikernigen Cobaltocen-Komplex **1**^[57]. Für die Austauschkopplungskonstante zwischen den inneren zwei Cobalt-Atomen wurde ein noch größerer Wert von $J_{23} = -103 \text{ cm}^{-1}$ erhalten. Für die isotropen g-Faktoren der beiden äußeren Cobaltzentren wurde ein Wert von $g_1 = g_4 = 2.00$ erhalten, welcher im Bereich typischer g-Faktoren diverser Cobaltocen-Derivate liegt.^[48,49,57] Der für die inneren zwei Cobalt-Atome erhaltene g-Faktor ist mit $g_2 = g_3 = 2.34$ deutlich größer als der g-Faktor von Cobaltocen-Derivaten, daher ist der gesamte Fit mit Vorsicht zu interpretieren. Auch unter Berücksichtigung eines eventuell vorhandenen temperaturunabhängigen Paramagnetismus (*TIP*) blieben die angepassten Parameter annähernd unverändert. Die Weiss-Konstante der Anpassung deutet mit $\Theta_W = -11.6 \text{ K}$ auf eine moderate intermolekulare, antiferromagnetische Wechselwirkung hin und stimmt erstaunlich gut mit der Weiss-Konstanten überein, welche für unsubstituiertes Cobaltocen im Festkörper bestimmt werden konnte (vgl. Abschnitt 3.2).^[43] Für die Anpassung musste eine paramagnetische Verunreinigung mit $S = 1/2$ von $PI = 9.7\%$ berücksichtigt werden. Dieser Wert erscheint zunächst groß; es ist allerdings zu bedenken, dass eine partielle Oxidation der Verbindung zu einem $3 * S = 1/2$ System führt. Es wurde nicht berücksichtigt, welche intramolekulare Kopplung in entsprechend partiell oxidierten Molekülen vorliegen könnte.

Tabelle 12: Simulierte^[82] und berechnete (TPSSH / def2-TZVP)^[59] Parameter der magnetischen Festkörper-Messungen von den mehrkernigen Cobaltocen-Komplexen **1**^[57], **2** und **3** (VSM: FC, 1 T)

	1 ^[57]	2	3
Spinsystem	$2 * S = 1/2$	$3 * S = 1/2$	$4 * S = 1/2$
$\mu_{\text{eff},300 \text{ K}} [\mu_B]$	2.15	2.68	3.04
$\mu_{\text{eff,so}} [\mu_B]$ ^[21]	2.45	3.00	3.46
$J_{AB} [\text{cm}^{-1}]$	$J_{12} = -28.1$	$J_{12} = J_{23} = -45.8$ $J_{13} = 0$	$J_{12} = J_{34} = -58.7$ $J_{23} = -103$ $J_{13} = J_{24} = J_{14} = 0$
$J_{AB}(\text{DFT})$ [cm^{-1}]	$J_{12} = -15.7^\dagger, -18.2^\ddagger$		$J_{12} = J_{34} = -100.0^\dagger, -80.5^\ddagger$ $J_{23} = -159.7^\dagger, -136.4^\ddagger$ $J_{13} = J_{24} = 0^\dagger, 2.0^\ddagger$ $J_{14} = 0^\dagger^\ddagger$
g	$g_1 = g_2 = 1.85$	$g_1 = g_3 = 2.03$ $g_2 = 1.81$	$g_1 = g_4 = 2.00$ $g_2 = g_3 = 2.34$
$\Theta_W [\text{K}]$	-1.6	-3.74	-11.6
$PI (S = 1/2) [\%]$	5.0	0.3	9.7

Erhalten durch † Broken-Symmetry^[84] und ‡ Green's-Funktions-Ansatz^[85,86]

Eine Simulation und Anpassung an die experimentellen Werte war auch unter Berücksichtigung einer Austauschwechselwirkung zwischen dem ersten und dem letzten

Cobalt-Atom J_{14} in der vierkernigen Spinkette möglich. Diese Kopplung wäre nur intermolekular möglich, wenn es zum Beispiel zu einer eindimensionalen Stapelung des vierkernigen Komplexes im Kristall käme, wie es für andere mehrkernige Metallocen-Komplexe beobachtet werden konnte.^[58] Da eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **3** leider nicht möglich war, kann über die Kristallstruktur keine Aussage getroffen werden. Bei der Simulation ergaben sich Parameter, die nur wenig von den Parametern für ein isoliertes vierkerniges Molekül (Tabelle 12) abwichen: $J_{12} = J_{34} = -56.8 \text{ cm}^{-1}$; $J_{23} = -105 \text{ cm}^{-1}$; $J_{14} = -2.96 \text{ cm}^{-1}$; $g_1 = g_4 = 2.01$; $g_2 = g_3 = 2.33$; $\Theta_W = -11.6 \text{ K}$; $PI(0.5) = 9.6 \%$.

Da auch die Möglichkeit bestünde, dass sich die vierkernige Spinkette in perfekten eindimensionalen Ketten im Kristall anordnet, wurde ebenfalls versucht das System als isotrope Ketten-Suszeptibilität^[22,83] zu simulieren. Dies war jedoch nicht erfolgreich.

Durch die Messungen im Festkörper deutet sich eine moderate antiferromagnetische Wechselwirkung in der vierkernigen Verbindung **3** an, während in Lösung *Curie*-Verhalten beobachtet werden konnte. Von *Steenbock*^[59] durchgeführte DFT-Berechnungen bestätigten jedoch in guter Übereinstimmung die im Vergleich zum zweikernigen Analogon **1** gesteigerte antiferromagnetische Austauschkopplung in der vierkernigen Verbindung **3**. Diese Diskrepanz liegt vermutlich in einer starken Abhängigkeit der Austauschkopplung von geometrischen Parametern begründet, wie sie experimentell^[57] oder in winkelabhängigen DFT-Studien^[59] an zweikernigen Cobaltocen-Komplexen aufgezeigt werden konnte. So würde in Lösung durch mögliche Librationen lediglich ein Mittelwert der Austauschkopplung beobachtet werden, während im Festkörper eine feste, durch Packungseffekte festgelegte Struktur vorliegt.

5.1.6 Cobaltocenketten auf Oberflächen

Im Rahmen des interdisziplinären *Sonderforschungsbereiches 668* sollte das Verhalten der Cobaltocenketten auf Oberflächen untersucht werden. In Kooperation mit dem Arbeitskreis *Berndt* an der *CAU-Kiel* wurden Versuche unternommen, die Cobaltocen-Komplexe mit zwei, drei oder vier Cobaltzentren auf eine Au(111)- oder Cu(111)-Oberfläche aufzubringen.

Die Deposition von Molekülen auf Oberflächen erfolgt meist mithilfe der thermischen Sublimation. Diese führt aber gerade bei Derivaten mit geringem Dampfdruck häufig nicht zum Erfolg. In diesem Fall scheint eine Elektrospray-Depositionstechnik^[87–89] erfolgversprechend, bei welcher hier zudem die entsprechenden Cobaltoceniumsalsätze eingesetzt werden können. Vorteil der Methode ist, dass nicht mit den stark luftempfindlichen Neutralverbindungen gearbeitet werden muss. Bereits im Vorfeld zeigten ESI-MS-Untersuchungen der mehrkernigen Cobaltocenium-Derivate mit Tetrafluoridoborat oder Hexafluoridophosphat als Gegenion, dass fast ausschließlich die komplett geladenen Moleküle detektiert werden können. Bei Verwendung von Tetraphenylborat als Gegenion zeigte sich im Fall des vierkernigen Komplexes $\mathbf{3}(\text{Ph}_4\text{B})_4$, dass kein (+)ESI-MS-Signal des geladenen Komplexes detektiert werden konnte. Lediglich das Tetraphenylborat konnte in einem (–)ESI-MS detektiert werden.

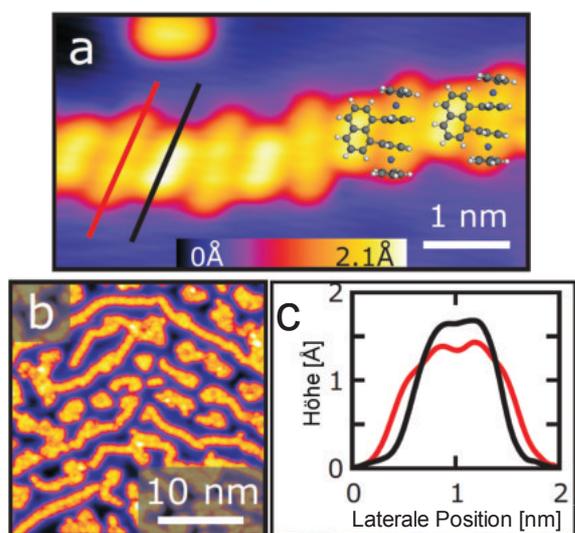


Abbildung 27: STM-Bild eines repräsentativen Ausschnittes einer Au(111)-Oberfläche nach thermischer Deposition von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_2$ (a,b) mit entsprechendem Höhenprofil (c)^[65]

Die Deposition des zweikernigen Komplexes $\mathbf{1}$ auf einer Au(111)-Oberfläche erfolgte mittels thermischer Deposition.^[65] STM-Aufnahmen von $\mathbf{1}$ zeigen deutlich eine Ausbildung von Clustern oder auch Ketten-Strukturen auf der Oberfläche (Abbildung 27a/b).

Während für einzelne Metallocene sowohl *head-on* als auch *face-on* Adsorptionen auf Oberflächen beobachtet werden konnten,^[90,91] deutet eine genauere Betrachtung der STM-Aufnahmen darauf hin, dass $\mathbf{1}$ lediglich *face-on* adsorbiert. Hierbei kommt es zu einer parallelen Ausrichtung des Naphthalin-Linkers mit der Oberfläche (Abbildung 27c).

Innerhalb des zweikernigen Cobaltocen-Komplexes $\mathbf{1}$ konnte ein *Kondo*-Effekt beobachtet werden (Abbildung 28). Dieses magnetische Phänomen kann durch die Wechselwirkung einer magnetischen Einheit mit dem Leitungsband einer elektrisch leitenden Oberfläche resultieren.^[12]

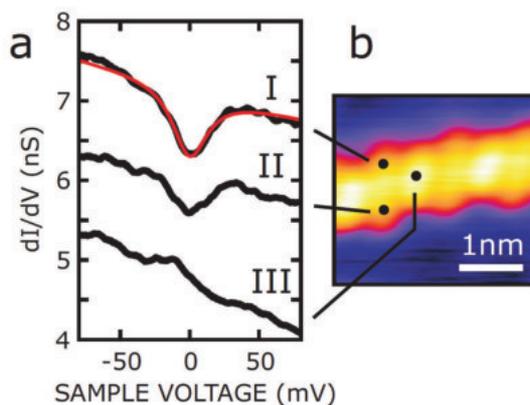


Abbildung 28: STM-Spektroskopie des zweikernigen Cobaltocen-Komplexes **1** auf einer Au(111)-Oberfläche (a) an unterschiedlichen Positionen (b)^[65]

Die Deposition des dreikernigen Cobaltocen-Derivates **2** gelang mithilfe der Elektro-spray-Deposition unter Verwendung der trikationischen Spezies $2(\text{PF}_6)_3$.^[65] Anders als bei dem zweikernigen Analogon kommt es hier zu keiner Ausbildung einer Kettenstruktur auf der Oberfläche. Stattdessen liegen isolierte Moleküle vor (Abbildung 29a).

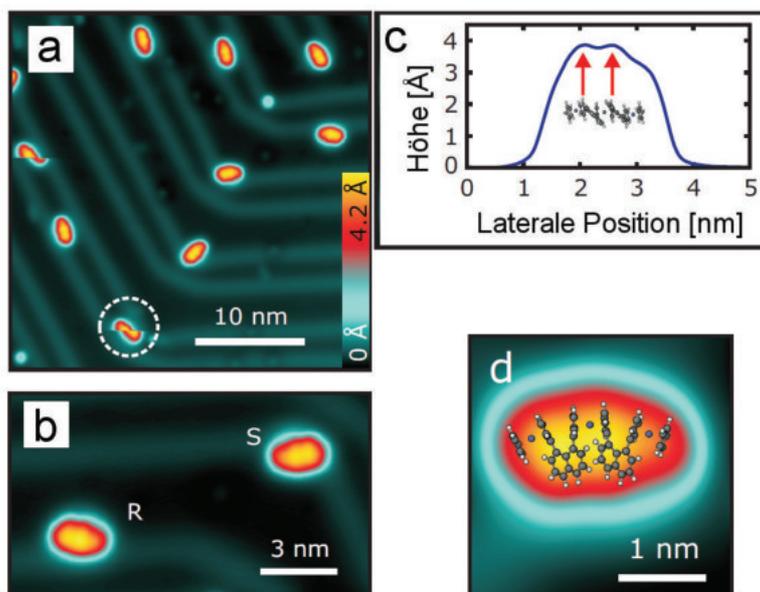


Abbildung 29: STM-Bild eines repräsentativen Ausschnittes einer Au(111)-Oberfläche nach Elektro-spray-Deposition von $2(\text{PF}_6)_6$ (a,b,d) mit entsprechendem Höhenprofil (c)^[65]

Eine genauere Untersuchung der STM-Aufnahmen deutet auf eine parallele Anordnung der beiden Naphthalin-Klammern auf einer Seite der Cobaltocen-Kette hin (Abbildung 29c), wie es auch schon in der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $2(\text{PF}_6)_6$ (vgl. Abschnitt 5.1.2) beobachtet werden konnte. Aufgrund des sterischen Anspruchs kann es zu keiner planaren Ablage der Naphthalin-Linker, wie im Fall des zweikernigen Analogons **1**, kommen. Aus diesem Umstand resultieren zwei Konfigurationen des Moleküls auf der Oberfläche (Abbildung 29b).

Eine durch die STM-Spitze induzierte Verschiebung der Moleküle auf der Oberfläche (Abbildung 29a) weist auf eine im Vergleich zu **1** geringere Wechselwirkung zwischen **2** und der Oberfläche hin. Und tatsächlich konnte kein *Kondo*-Effekt für die dreikernige Verbindung detektiert werden.

Die STM-Aufnahmen einer Au(111)-Oberfläche nach Elektrospray-Deposition des vierkernigen Komplexes $\mathbf{3}(\text{BF}_4)_4$ zeigen Adsorbate unterschiedlichster Form und Größe (Abbildung 30). Wie schon bei der dreikernigen Verbindung **2** zu beobachten war, wären auch für die vierkernige Verbindung **3** unterschiedliche Konfigurationen auf der Oberfläche möglich. Denkbar wäre hier auch eine Konformation mit alternierend zu der Cobaltocenkette positionierten Naphthalin-Linkern, wie es für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $\mathbf{3}(\text{BPh}_4)_4$ (vgl. Abschnitt 5.1.2) beobachtet werden konnte. Eine Zuordnung der Adsorbate zu entsprechenden molekularen Strukturen war bislang nicht möglich.

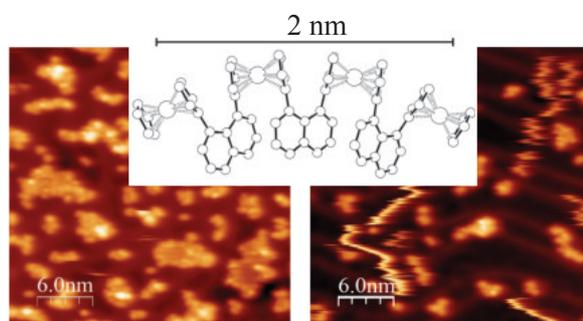
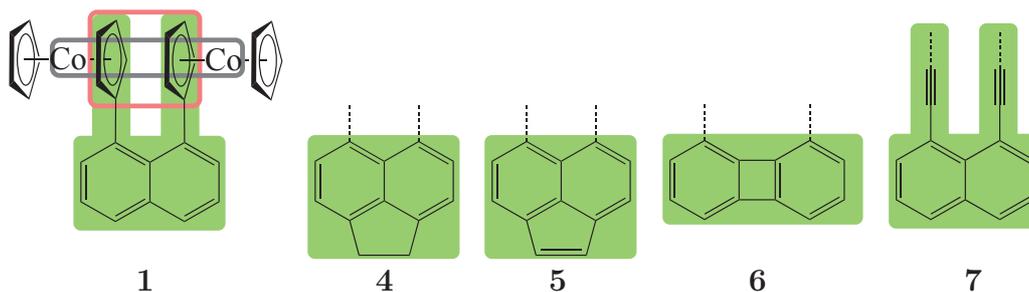


Abbildung 30: STM-Bilder von repräsentativen Ausschnitten einer Au(111)-Oberfläche nach Elektrospray-Deposition von $\mathbf{3}(\text{BF}_4)_4$ ^[92]

5.2 Modifikationen des verbrückenden, aromatischen Systems

Wie bereits in Abschnitt 3.3 erläutert, können in dem Naphthalin-verbrückten Biscobaltocen-Komplex **1** verschiedene Austauschkopplungspfade unterschiedliche Beiträge liefern und miteinander konkurrieren (Schema 7).



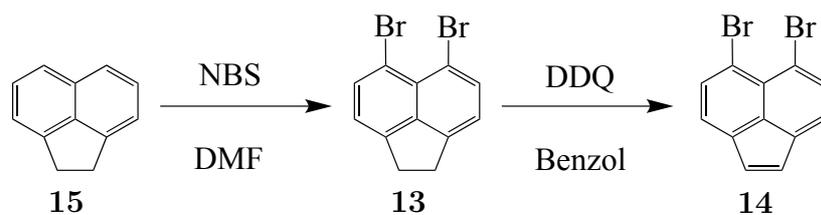
Schema 7: Mögliche Austauschkopplungspfade in aromatisch verbrückten Biscobaltocen-Komplexen mit Kopf-an-Kopf-Anordnung: *Through-Space* (grau, rot), *Through-Bond* (grün)

Durch eine Modifikation des verbrückenden Aromaten kann der Einfluss der *Through-Bond*-Wechselwirkung beeinflusst und der Beitrag dieses Austauschkopplungspfades genauer untersucht werden. Hierfür sollten der Acenaphthen **4**, der Acenaphthylen **5** sowie der Biphenylen **6** und der mit Alkin-Spacern versehene Naphthalin-verbrückte Biscobaltocen-Komplex **7** als Modellverbindungen dienen.

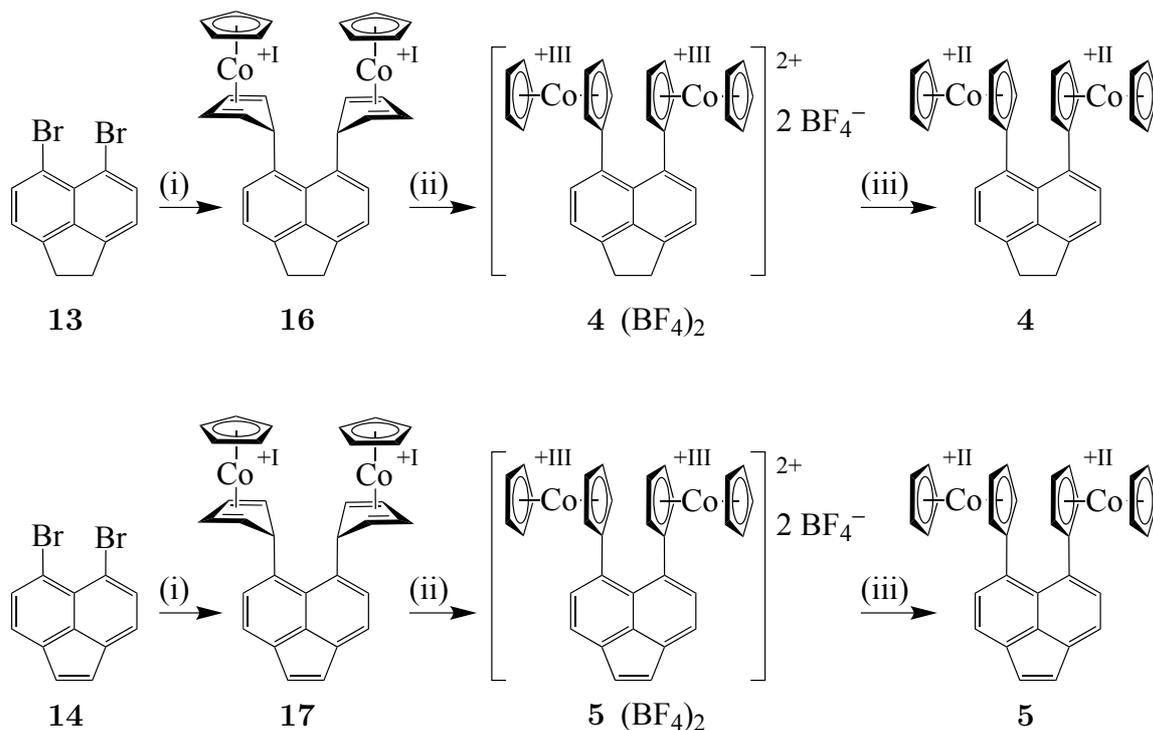
5.2.1 Synthesen

Die Acenaphthen- und Acenaphthylen-verbrückten Biscobaltocen-Komplexe **4** & **5**

Als Ausgangsverbindungen für die Synthese der zweikernigen Acenaphthen- und Acenaphthylen-verbrückten Biscobaltocene **4** und **5** dienten die mit Brom funktionalisierten Derivate **13** und **14**. Diese können aus dem kommerziell erhältlichen Acenaphthen (**15**) synthetisiert werden (Schema 8). Unter Verwendung von *N*-Bromsuccinimid (NBS) wird Acenaphthen zunächst in den 5,6-Positionen bromiert^[93] und kann durch Umsetzung mit Dichlordicyanobenzochinon (DDQ) im Folgeschritt zum entsprechenden Acenaphthylen-Derivat oxidiert werden.^[94]



Schema 8: Darstellung von 5,6-Dibromacenaphthen **13**^[93] und 5,6-Dibromacenaphthylen **14**^[94]



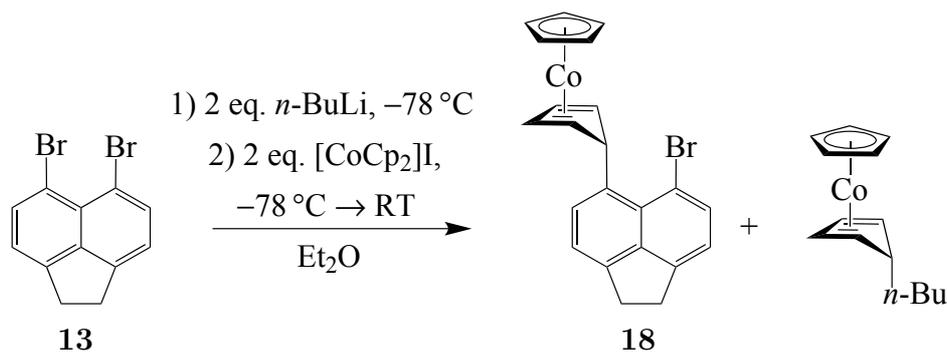
Schema 9: Darstellung von Acenaphthen- und Acenaphthylen-verbrückten zweikernigen Cobaltocen-Komplexen **4** & **5**; (i) 1) *n*-BuLi/Et₂O, 2) [CoCp₂]I/Et₂O; (ii) Ph₃C⁺BF₄⁻/DCM; (iii) Cp*₂Co/THF

Die Bromaromaten **13** und **14** können in analoger Weise über drei Syntheseschritte in die Acenaphthen- bzw. Acenaphthylen-verbrückten zweikernigen Cobaltocen-Komplexe **4** und **5** überführt werden (Schema 9). Ein zweifacher Brom-Lithium-Austausch ist hier unter Verwendung von *n*-Butyllithium in Diethylether bei -20°C erfolgreich. Die Organolithium-Verbindungen können *in situ* mit Cobaltoceniumiodid in einer nukleophilen Addition zu den schwerlöslichen Cobalt(I)-Komplexen **16** und **17** umgesetzt werden. Als nächstes ist eine zweifache Hydridabstraktion der *endo*-ständigen Wasserstoffatome unter Verwendung von Trityliumtetrafluoridoborat möglich. Die Haptizität der Liganden erhöht sich erneut auf fünf und es werden die zwei Biscobaltocenium-Verbindungen $\text{4}(\text{BF}_4)_2$ und $\text{5}(\text{BF}_4)_2$ erhalten. Als finaler Syntheseschritt können beide Cobaltocenium-Verbindungen unter Verwendung von Decamethylcobaltocen als mildem Reduktionsmittel in die gewünschten zweikernigen Neutralkomplexe **4** und **5** überführt werden.

Der Vorteil der gewählten Synthesestrategie, welche bereits leicht abgeändert für die erfolgreiche Darstellung des Naphthalin-verbrückten Biscobaltocen-Komplexes **1**^[57,60] herangezogen wurde, besteht darin, dass sämtliche Zwischenprodukte diamagnetisch und relativ luftbeständig sind, wodurch die Charakterisierung und Handhabung erleichtert wird.

Der Acenaphthen-substituierte einkernige Cobalt(I)-Komplex **18**

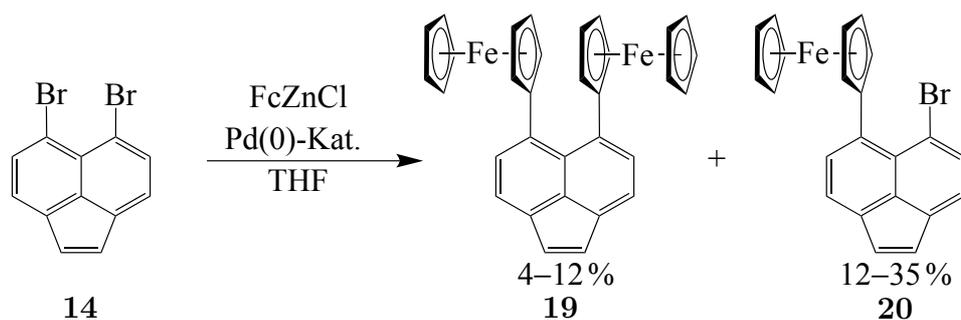
Für die selektive zweifache Lithiierung in dem ersten Syntheseschritt der Biscobaltocen-Komplexe ist die richtige Wahl des Lösungsmittels und der Temperatur essentiell, da aufgrund der schlechten Löslichkeit der Cobalt(I)-Komplexe **16** und **17** die Reinigung und Isolierung erschwert wird. Besonders die Trennung der zweikernigen Komplexe von den einkernigen Komplexen, welche aus einem mono-Brom-Lithium-Austausch resultieren, ist schwierig. Auf der Suche nach den richtigen Reaktionsbedingungen für einen selektiven zweifachen Brom-Lithium-Austausch an der Verbindung **13** wurden auch Reaktionsbedingungen für einen selektiven einfachen Brom-Lithium-Austausch gefunden (Schema 10), der zur Bildung des einkernigen Cobalt(I)-Komplexes **18** führte. Da die Verbindung **13** hierbei mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium in Diethylether bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließend ebenfalls mit zwei Äquivalenten Cobaltoceniumiodid umgesetzt wurde, konnte der Cobalt(I)-Komplex mit einem *n*-Butyl-Substituenten als Nebenprodukt^[41] nachgewiesen werden. Dieser entsteht durch die nukleophile Addition von nicht umgesetztem *n*-Butyllithium an Cobaltoceniumiodid und kann leicht mit *n*-Hexan aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.



Schema 10: Darstellung des Acenaphthen-substituierten einkernigen Cobalt(I)-Komplexes **18**

Der Acenaphthylen-verbrückte Bisferrocen-Komplex **19**

Als Ausgangsverbindung für den Acenaphthylen-verbrückten zweikernigen Ferrocen-Komplex **19** diente ebenfalls 5,6-Dibromacenaphthylen (**14**), welches mithilfe einer Palladium(0)-katalysierten *Negishi*-Kreuzkupplung mit einem Überschuss an Ferrocenylzinkchlorid bei Raumtemperatur umgesetzt wurde (Schema 11). Ferrocenylzinkchlorid kann-



Schema 11: Darstellung von 5,6-Bis(ferrocenyl)acenaphthylen **19**

te *in situ* durch die Umsetzung von Ferrocen mit *tert*-Butyllithiumlösung zum Monolithioferrocen^[95] und anschließender Umsetzung mit Zinkchlorid-THF-Addukt erhalten werden. Die Reaktion wurde dünnenschichtchromatographisch sowie ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Unter Verwendung von 9 mol % Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) oder 11 mol % Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid konnte nach einer Reaktionszeit von 2 Tagen kein Edukt (**14**) mehr nachgewiesen werden. Es bildete sich hierbei zunächst das asymmetrisch substituierte 5-Ferrocenyl-6-Bromacenaphthylen **20**, welches weiter zum gewünschten zweikernigen Ferrocen-Komplex **19** reagierte. Nach 8 Tagen wurde die Reaktion in beiden Fällen abgebrochen und ein Produktgemisch aus **19** und **20** erhalten, das säulenchromatographisch an Aluminiumoxid mit *n*-Hexan als Laufmittel getrennt werden konnte. Der gewünschte zweikernige Ferrocen-Komplex **19** konnte hierbei lediglich in sehr geringen Ausbeuten (4 % bis 12 %) erhalten werden. Der einkernige Ferrocen-Komplex **20** lag auch nach langen Reaktionszeiten von mehreren Tagen als Hauptprodukt der Katalyse mit Ausbeuten von 35 % bis 12 % vor.

Die Bildung höherkettiger Ferrocen-Derivate spricht für die Bildung von Dilithioferrocen als Nebenprodukt bei der Darstellung von Monolithioferrocen. So konnte auch die Bildung des entsprechenden dreikernigen Ferrocen-Derivates **21** mithilfe der ESI-MS nachgewiesen werden (Abbildung 31).

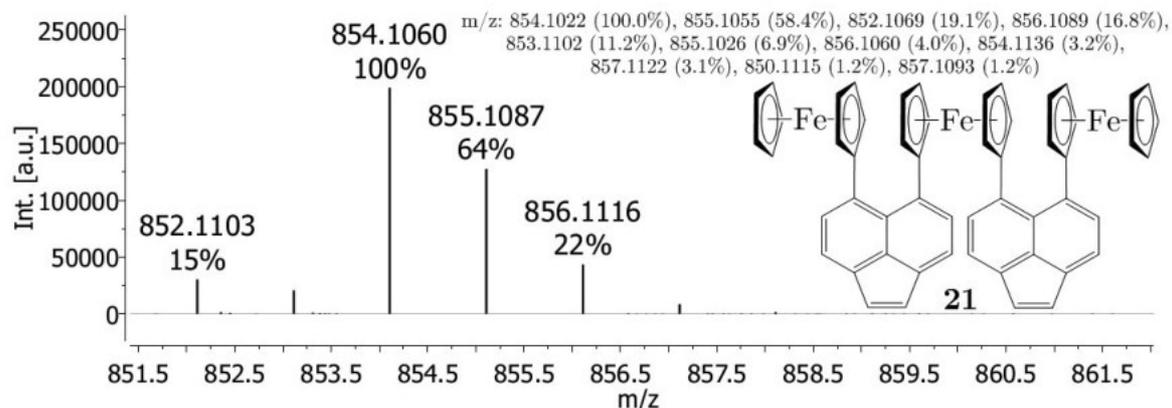
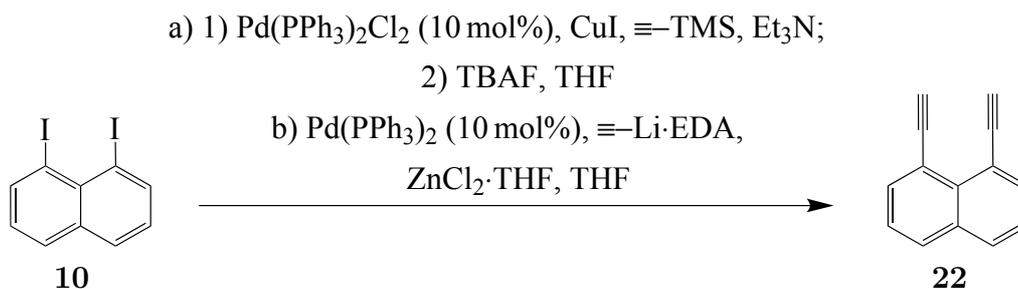


Abbildung 31: ESI-MS von dem dreikernigen Acenaphthylen-verbrückten Ferrocen-Komplex

Der Naphthalin-verbrückte Biscobaltocen-Komplex mit Alkin-Spacer 7

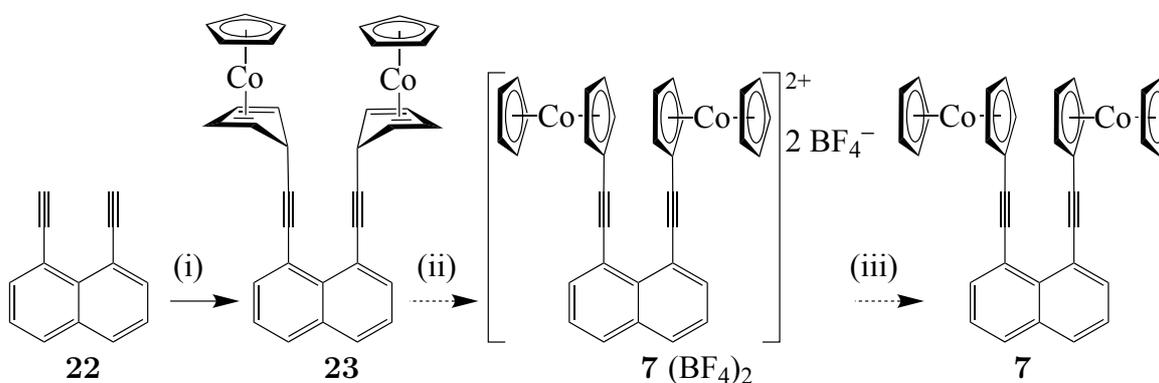
Die Darstellung von 1,8-Diethylnaphthalin (**22**) aus 1,8-Diiodnaphthalin (**10**) wurde bereits in der Literatur beschrieben:^[96] die mit einer Trimethylsilylgruppe (TMS) geschützte Ethinyl-Funktion wurde mithilfe einer Palladium(0)-katalysierten *Heck*-Reaktion eingeführt. In einem zweiten Reaktionsschritt erfolgte die Abspaltung der TMS-Schutzgruppe mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) (Schema 12a).



Schema 12: Darstellung von 1,8-Diethylnaphthalin **22** via a) *Heck*-^[96] und b) *Negishi*-Kupplung

Aufgrund der moderaten bis schlechten Ausbeuten dieser zweistufigen Synthese (30 % & 87%) wurde der Versuch unternommen, die Funktionalisierung in nur einer Stufe mithilfe einer *Negishi*-Kreuzkupplung zu optimieren (Schema 12b). Hierzu wurde das Ethylendiamin (EDA) stabilisierte Lithiumacetylid zunächst in das entsprechende Zinkorganyl überführt, welches dann unter Verwendung eines Palladium(0)-Katalysators mit 1,8-Diiodnaphthalin umgesetzt wurde. Die Kreuzkupplung führte neben dem gewünschten Produkt, welches mit 14 % Ausbeute erhalten werden konnte, zu einer Vielzahl von vermutlich hochmolekularen, oligomeren Nebenprodukten, die nicht weiter charakterisiert wurden.

1,8-Diethylnaphthalin **22** sollte im Folgenden in einer dreistufigen Syntheseroute als Ausgangsverbindung für den Biscobaltocen-Komplex **7** dienen (Schema 13).



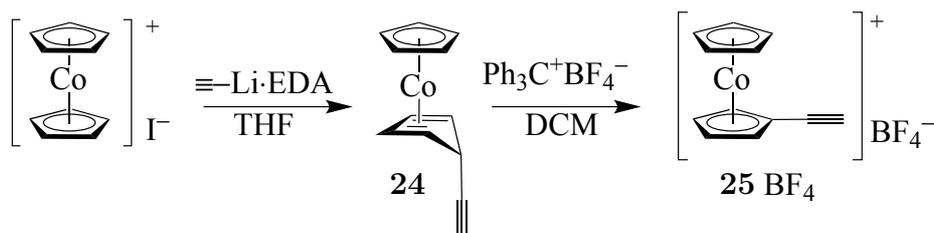
Schema 13: Darstellung der zweikernigen, Naphthalin-verbrückten Cobalt-Komplexe mit Alkin-Spacer; (i) 1) *n*-BuLi/THF, -80 °C, 2) [CoCp₂]I/THF, -20 °C; (ii) Ph₃C⁺BF₄⁻/DCM; (iii) Cp*₂Co

Zunächst wurden Versuche unternommen, die Alkin-Positionen zu deprotonieren und das hierbei entstehende Nukleophil *in situ* an Cobaltoceniumiodid zu addieren. Eine zweifache Deprotonierung von Diethylnaphthalin oder die Deprotonierungen von Ethinylbenzol konnten bereits mit *n*-Butyllithium in Diethylether bei 0 °C^[97] oder in Tetrahydrofuran bei –78 °C^[98,99] erfolgreich durchgeführt werden. Auch wurde bereits von einer dreifachen Deprotonierung von 1,3,5-Triethinylbenzol und anschließender Umsetzung mit Cobaltoceniumiodid zu einem dreikernigen Cobalt(I)-Komplex berichtet^[100]. Es wurden verschiedene Reaktionsbedingungen unter Variation der Reaktionszeit und Temperatur sowie des Lösungsmittels unter Verwendung von *n*-Butyllithium als Base und anschließender Umsetzung mit Cobaltoceniumiodid getestet. Der zweikernige Co(I)-Komplex **23** konnte hierbei jedoch nur nach erfolgter Deprotonierung bei –80 °C in THF als Lösungsmittel und Umsetzung mit Cobaltoceniumiodid bei –20 °C in sehr geringer Menge (Ausbeute < 13 %) nachgewiesen werden. Aufgrund der geringen Löslichkeit dieser Verbindung erwies sich die Isolierung und Charakterisierung als schwierig: Eine säulenchromatographische Reinigung konnte aufgrund der unzureichenden Löslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln ausgeschlossen werden. Versuche, das Rohprodukt durch Umkristallisation aus siedendem Toluol zu reinigen, führten zu einer teilweisen Zersetzung der Verbindung. Ein angefertigtes ¹H-NMR-Spektrum deutete auf die erfolgreiche Bildung der Verbindung **23** hin. Das ¹H-NMR-Spektrum wies zudem Signale auf, die auf eine unsymmetrische einkernige Cobalt(I)-Verbindung als Nebenprodukt schließen lassen. Eine vollständige Charakterisierung und Strukturaufklärung mithilfe von ¹³C-NMR- und 2D-NMR-Spektren war aufgrund zu geringer Löslichkeit nicht möglich. Da Cobalt(I)-Komplexe auch bei massenspektrometrischen Untersuchungen zu starker Fragmentierung neigen, ist auch das gemessene ESI-MS-Spektrum kein Beweis für die Bildung von **23**.

Aus dem Rohprodukt konnten allerdings Kristalle erhalten werden, welche in einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse die erfolgreiche Darstellung von **23** bestätigten (vgl. Abschnitt 5.2.2). Bei Scale-up-Versuchen der beschriebenen Reaktionsbedingungen konnte der zweikernige Cobalt(I)-Komplex nicht nachgewiesen werden.

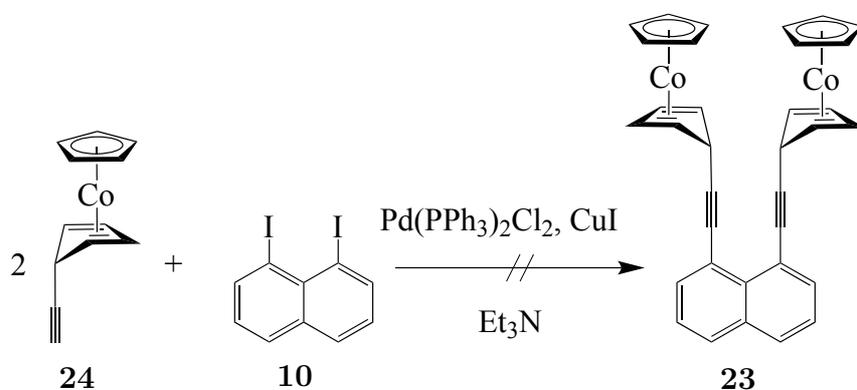
Da der gewünschte zweikernige Cobalt(I)-Komplex **23** über die Syntheseroute *via* 1,8-Diethylnaphthalin (**22**) nur in schlechten Ausbeuten und geringen Mengen dargestellt werden konnte und eine Isolierung des Komplexes nicht möglich war, wurde eine Synthesestrategie mittels *Sonogashira*-Kreuzkupplung verfolgt. Als Ausgangsverbindungen für die Palladium-Kupfer-katalysierte Kupplung diente 1,8-Diiodnaphthalin **10** als Arylhalogenid sowie der Ethinyl-substituierte Cobalt(I)-Komplex **24** als endständiges Alkin (Schema 15). Letzteres konnte angelehnt an eine Synthese von *Wildschek et al.*^[101] durch nukleophile Addition von Ethinylolithium an Cobaltoceniumiodid in moderaten Ausbeuten dargestellt werden (Schema 14).

Der gewünschte zweikernige Cobalt(I)-Komplex **23** konnte aus dem erhaltenen Pro-



Schema 14: Darstellung des Ethinyl-substituierten Co(I)-Komplexes **24** und Cobaltocenium-Komplexes **25BF₄** nach *Wildschek et al.*^[101]

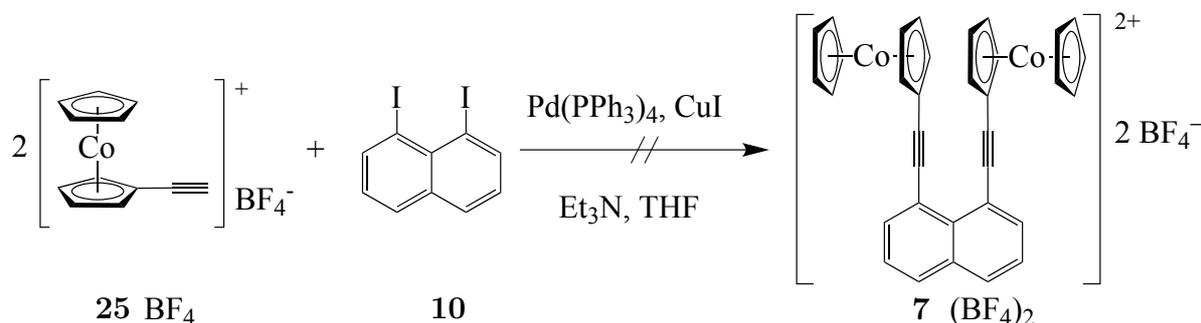
duktgemisch nicht nachgewiesen werden. Da der Ethinyl-substituierte Cobalt(I)-Komplex **24** nicht zurückgewonnen werden konnte, ist davon auszugehen, dass dieser unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht stabil ist.



Schema 15: Versuch zur Darstellung des zweikernigen Co(I)-Komplexes **23** über eine *Sonogashira*-Kreuzkupplung

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung des zweikernigen Cobaltocen-Komplexes mit Alkin-Spacer **7** ist nicht den Cobalt(I)-Komplex **24**, sondern die entsprechende, stabilere Cobaltocenium-Verbindung **25BF₄** in einer *Sonogashira*-Kreuzkupplung mit 1,8-Diodnaphthalin umzusetzen (Schema 16). Die Darstellung von Ethinylcobaltocenium **25BF₄** gelang in moderater Ausbeute durch Umsetzung von **24** mit einem Trityliumsalz in einer abgewandelten Vorschrift nach *Wildschek et al.*^[101] (Schema 14). Ein Kupplungsversuch mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und Kupfer(I)iodid in Triethylamin führte vermutlich aufgrund unzureichender Löslichkeit von **25BF₄** zu keiner Umsetzung der Edukte. Es wurde folglich der Versuch unternommen, die Löslichkeit des Cobaltoceniumsalzes durch Zugabe von Tetrahydrofuran analog bekannter *Sonogashira*-Reaktionsbedingungen^[102] zu verbessern. Das Reaktionsgemisch färbte sich rot-braun und es bildete sich ein schwerlöslicher Niederschlag. Der gewünschte Biscobaltocenium-Komplex **7(BF₄)₂** konnte aus dem entstandenen Produktgemisch nicht nachgewiesen werden. Es konnte das eingesetzte 1,8-Diodnaphthalin nicht aber das Ethinylcobaltocenium zurückgewonnen werden. Es ist daher anzunehmen, dass die Deprotonierung von **25BF₄** durch die gesteigerte Löslichkeit zwar erfolgreich verlief, es jedoch zu einer

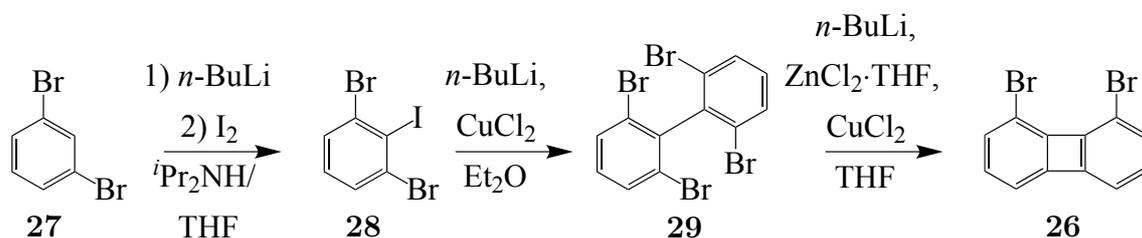
sofortigen nukleophilen Addition des Acetylides an Cobaltocenium kam, wodurch sich oligomere Cobalt(I)-Komplexe gebildet haben könnten.



Schema 16: Versuch zur Darstellung des zweikernigen Cobaltocenium-Komplexes $7(\text{BF}_4)_2$ über eine *Sonogashira*-Kreuzkupplung

Der Biphenylen-verbrückte Biscobaltocen-Komplex 6

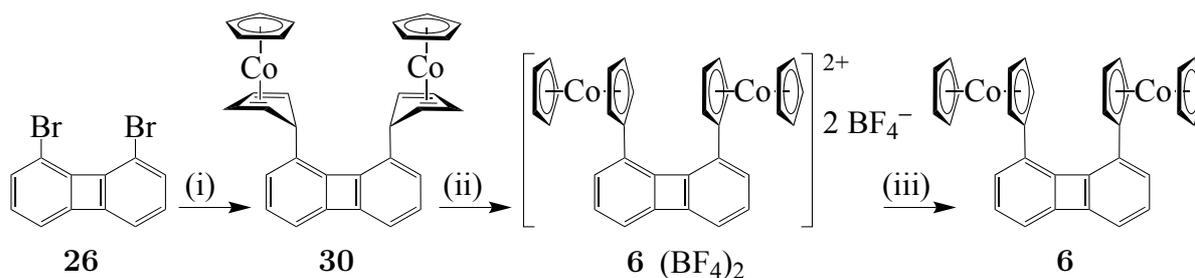
Als Ausgangsverbindung des Biphenylen-verbrückten Biscobaltocen-Komplexes **6** diente 1,8-Dibromobiphenylen (**26**), welches in einer dreistufigen Synthese aus 1,3-Dibrombenzol (**27**) dargestellt werden kann (Schema 17).^[103–105]



Schema 17: Darstellung von 1,8-Dibromobiphenylen **26**^[103–105]

Dazu wurde zunächst 1,3-Dibrombenzol **27** mithilfe von *in situ* aus *n*-Butyllithium und Diisopropylamin hergestelltem Lithiumdiisopropylamid selektiv an der 2-Position deprotoniert und die entstandene Aryllithium-Verbindung mit elementarem Iod zum entsprechenden Aryliodid **28** umgesetzt.^[103] Anschließend wurde mit einem selektiven Iod-Lithium-Austausch ein Lithiumorganyl dargestellt, das *in situ* in Anwesenheit von Kupfer(II)chlorid zum Biphenyl-Derivat **29** gekuppelt wurde.^[104] In dem folgenden Syntheseschritt konnte durch einen Brom-Lithium-Austausch und anschließender Transmetallierung zunächst das Zinkcyclopentadien gebildet werden. Die intramolekulare Kupplung des Zinkorganyls mithilfe von Kupfer(II)chlorid lieferte das gewünschte 1,8-Dibromobiphenylen **26**.^[105]

Unter Verwendung von 1,8-Dibromobiphenylen **26** als Edukt ließ sich in einer dreistufigen Syntheseroute der gewünschte zweikernige Biphenylen-verbrückte Cobaltocen-Komplex **6** darstellen (Schema 18).



Schema 18: Darstellung von 1,8-Bis(cobaltocenyl)biphenylen **6**; (i): 1) *n*-BuLi, Et₂O, –10 °C, 2) [CoCp₂]I, –60 °C bis RT, 36 %; (ii) [Ph₃C]BF₄, DCM, RT, 48 %; (iii) CoCp*₂, THF, 86 %

Der zweifache Brom-Lithium-Austausch an 1,8-Dibrombiphenylen **26** ist unter Verwendung von *n*-Butyllithium in Diethylether bei –10 °C möglich gewesen. Anschließend erfolgte die nukleophile Addition an Cobaltoceniumiodid bei –60 °C. Hierbei konnte in nur geringer Ausbeute der zweikernige Cobalt(I)-Komplex **30** isoliert werden. Eine vollständige Charakterisierung der schwerlöslichen Cobalt(I)-Verbindung war nicht möglich. Es konnte lediglich ein ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung erhalten werden, das Protonenresonanzen mit chemischen Verschiebungen aufweist, die in einem charakteristischen Bereich für Cobalt(I)-Komplexe liegen.

Im nächsten Schritt erfolgte die zweifache Hydrid-Abstraktion zu dem zweikernigen Biphenylen-verbrückten Cobaltocenium-Komplex **6**(BF₄)₂ unter Verwendung eines Triphenylcarbeniumsalzes in moderater Ausbeute. Die hier dargestellte Biscobaltocenium-Verbindung weist wiederum eine gute Löslichkeit auf, sodass eine vollständige Charakterisierung mithilfe von NMR- und Massenspektroskopie sowie Einkristallröntgenstrukturanalyse (vgl. Abschnitt 5.2.2) ermöglichte.

Die zweikernige, paramagnetische Neutralverbindung **6** kann zu guter Letzt mittels Reduktion unter Verwendung von zwei Äquivalenten Decamethylcobaltocen als blauschwarzer Feststoff erhalten werden. Trotz der sehr geringen Löslichkeit konnten ¹H-NMR-Spektren von **6** gemessen werden, welche die Bildung des symmetrischen zweikernigen Cobaltocen-Komplexes bestätigen (vgl. Abschnitt 5.2.6).

5.2.2 Molekülstrukturen

Die Acenaphthen- und Acenaphthylen-verbrückten, zweikernigen Cobalt(I)-Komplexe **16** & **17** und der Naphthalin-verbrückte, zweikernige Co(I)-Komplex mit Alkin-Spacer **23**

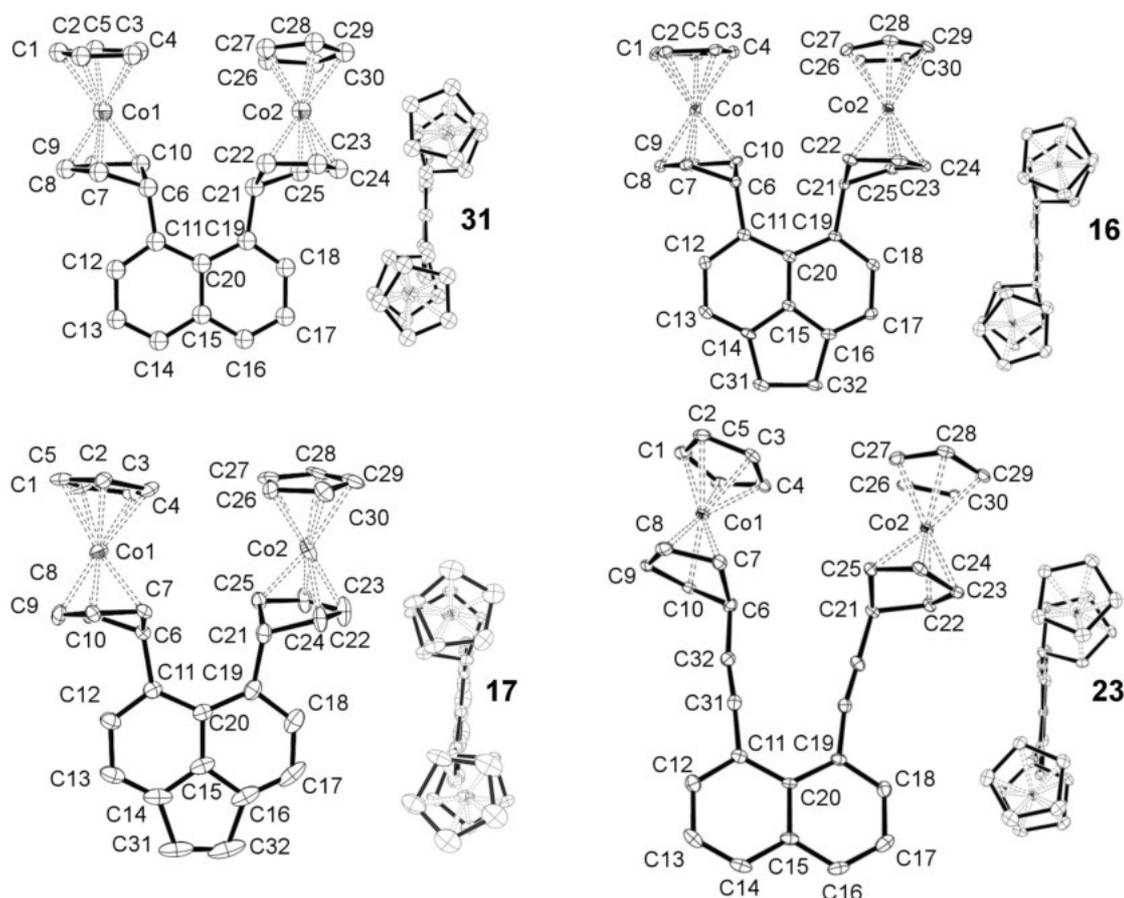


Abbildung 32: Molekülstruktur von **31**^[60] (oben links), **16** (oben rechts), **17** (unten links) und **23** (unten rechts); Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; aus Gründen der Übersichtlichkeit sind H-Atome nicht abgebildet

Von den zweikernigen Cobalt(I)-Komplexen **16** und **17** konnten aus einer Toluol-Lösung über Gasphasendiffusion mit *n*-Hexan rote Kristalle in ausreichender Qualität für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Struktur des Acenaphthen-verbrückten Komplexes **16** konnte als racemischer Zwilling in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe *Cc* mit einem Molekül pro asymmetrischer Einheit verfeinert werden. Der Acenaphthylen-verbrückte Komplex **17** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ mit zwei Molekülen pro asymmetrischer Einheit. Die Cp-Liganden wiesen eine Fehlordnung auf. Zudem konnte die Struktur als nichtmeroedrischer Zwilling (3:1) verfeinert werden. Aus einer Dichlormethan-Lösung von **23** konnten Einkristalle erhalten werden, deren Qualität ebenfalls ausreichend für eine Röntgenstrukturanalyse war. Die zweikernige, Naphthalin-verbrückte Co(I)-Verbindung mit Alkin-Spacern kristalli-

siert in der triklinen Raumgruppe $P1$ mit einem Molekül pro asymmetrischer Einheit. Die Molekülstrukturen sind im Vergleich zu dem zweikernigen, Naphthalin-verbrückten Cobalt(I)-Komplex **31**^[60] in Abbildung 32 dargestellt. Ausgewählte Interplanar- und Torsionswinkel sowie interatomare Abstände sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Die Molekülstrukturen bestätigen, dass sich wie erwartet die jeweiligen *exo*-Cobalt(I)-Komplexe gebildet haben. Die η^4 -Koordination der Komplexe zeigt sich in allen drei Strukturen deutlich an dem Abstand des sp^3 hybridisierten Kohlenstoffatoms C6/C21 von der Ebene C7–C10/C22–C25, der für **16** 0.54–0.56 Å, für **17** 0.53–0.55 Å und für **23** 0.58 Å beträgt. Wie auch in dem Naphthalin-verbrückten Komplex **31** sind die koordinierenden Kohlenstoffatome der zwei Ringebenen annähernd parallel angeordnet, wie an dem sehr kleinen Winkel zwischen den Ebenen C1–C5/C26–C30 und C7–C10/C22–C25 von 2–7° in **16**, 4–10° in **17** und 5° in **23** zu erkennen ist.

Des Weiteren führt der sterische Anspruch der beiden Cobalt(I)-Komplexe in 5,6-Position der Acenaphthen- und Acenaphthylen-Brücke genau wie im Naphthalin-verbrückten Molekül zu einer leichten Verzerrung, wie sie durch Vergleich der nicht bindenden Abstände C11–C19 und C6–C21 von 2.6 und 3.1 Å zu erkennen ist. Diese Repulsion ist in den zweikernigen Cobalt(I)-Komplexen unabhängig von dem verbrückenden, aromatischen Substituenten. Zum anderen zeigt sich jedoch eine deutliche Zunahme des Torsionswinkels C6–C11–C19–C21 in der Reihe von **31** (1.7°), **16** (2.8°) und **17** (5.9°/13.9°). Die zusätzliche Ethano- bzw. Etheno-Klammer führt zwar zu einer Verkürzung des nicht bindenden Abstands C14–C16, was allerdings keine Auswirkungen auf den Abstand C11–C19 zu haben scheint, wie es bei 5,6-substituierten Acenaphthen- und Acenaphthylen-Derivaten im Vergleich zu 1,8-substituierten Naphthalin-Derivaten beobachtet werden konnte.^[61–63] Auch eine zunehmende Starrheit der trizyklischen Aromaten kann nicht beobachtet werden. Der Co–Co-Abstand wird nur geringfügig durch die Modifikation des verbrückenden Aromaten beeinflusst (**31**: 5.63 Å, **16**: 5.73 Å, **17**: 5.74 Å).

Genau wie der Naphthalin-verbrückte Cobalt(I)-Komplex ohne Alkin-Spacer **31** ist auch die Struktur von **23** von der Repulsion der beiden Substituenten in 1,8-Position geprägt. Der Naphthalin-Substituent weist weniger Verzerrung auf, wie an den nicht bindenden Abständen C11–C19 (2.55 Å) und C14–C16 (2.46 Å) zu erkennen ist. Die sterische Abstoßung der beiden Substituenten in 1,8-Position des Naphthalins zeigt sich deutlich an der Zunahme der nicht bindenden Abstände C11–C19 und C6–C21 von 2.55 Å bis auf 3.73 Å bei einem geringen Torsionswinkel C6–C11–C19–C21 von 3°. Durch die Alkin-Spacer kommt es somit zu einem deutlich größeren Co–Co-Abstand von 5.87 Å.

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der Molekülstrukturen der zweikernigen Cobalt(I)-Komplexe **31**^[60], **16**, **17** und **23** sowie von den Biscobaltocenium-Komplexen **1**(BF₄)₂^[60], **4**(BF₄)₂, **5**(BF₄)₂ und **6**(BF₄)₂; Ebene: beste Ebene durch angegebene Atome^[69]; Zent: Geometrischer Schwerpunkt der angegebenen Atome^[69]

	31	16	17	23
Co1–Co2	5.630(1)	5.7324(3)	5.703(2); 5.779(2)	5.8798(6)
C6–C21	3.077(5)	3.143(3)	3.14(1); 3.099(9)	3.726(4)
C6–C11–C19–C21	1.7(3)	2.9(2)	6.0(8); 14.0(7)	3.3(1)
Ebene _{C7–C10–C6}	0.535(4)	0.548(2)	0.54(1); 0.529(9)	0.578(3)
Ebene _{C11–C15,C20[–]}	0	0.90(9)	2.0(4); 1.8(3)	0.5(1)
Ebene _{C15–C20}				
C11–C19	2.611(5)	2.629(3)	2.63(1); 2.62(1)	2.549(4)
C14–C16	2.446(8)	2.316(3)	2.33(1); 2.29(1)	2.455(5)
C31–C32	-	1.549(3)	1.32(2); 1.32(2)	1.203(4)
C14–C31–C32–C16	-	6.6(3)	1(1)	-
Co1–C _{pC1–C5}	2.036(4)– 2.084(4)	2.051(2)– 2.084(2)	1.99(2)–2.09(1)	2.048(4)– 2.098(4)
Co1–C _{pC7–C10}	1.953(4)– 2.042(3)	1.962(2)– 2.019(3)	1.94(1)–2.041(8)	1.974(4)– 2.028(4)
Co1–C6	2.570(4)	2.557(2)	2.59(1); 2.553(9)	2.572(3)
C6–C11 (C6–C32)	1.549(5)	1.536(3)	1.54(1); 1.53(1)	(1.489(4))
Ebene _{C1–C5[–]}	4.4(2)	6.8(1)	4.0(6); 9.8(6)	4.7(2)
Ebene _{C7–C10}				
	1 (BF ₄) ₂	4 (BF ₄) ₂	5 (BF ₄) ₂	6 (BF ₄) ₂
Co1–Co2	6.3831(5)	6.4416(2)	6.4818(6); 6.4781(6)	6.8000(7)
C6–C21	2.886(3)	2.982(1)	3.039(4); 3.043(4)	3.918(2)
C6–C11–C19–C21	24.5(2)	18.071(1)	15.7(3); 13.5(3)	1.6(2)
Ebene _{C6–C10[–]}	20.40(8)	19.89(5)	20.6(1); 18.7(1)	3.77(9)
Ebene _{C21–C25}				
Ebene _{C11–C15,C20[–]}	48.11(8);	51.67(4)	51.0(1); 48.1(1);	46.59(7)
Ebene _{C6–C10}	47.44(8)		50.1(1); 53.5(1)	
Ebene _{C11–C15,C20[–]}	7.43(7)	0.000(2)	3.3(1); 3.1(1)	0.63(6)
Ebene _{C15–C20}				
C11–C19	2.548(3)	2.599(1)	2.615(4); 2.622(4)	3.840(2)
C14–C16	2.446(3)	2.331(2)	2.309(5); 2.304(5)	3.786(3)
C31–C32	-	1.554(3)	1.347(6); 1.344(6)	-
C14–C31–C32–C16	-	5.404(125)	0.7(4); 1.3(5)	-
Zent _{C1–C5} –Zent _{C6–C10}	3.2680(2); 3.2628(1)	3.2689(1)	3.2744(1); 3.2820(1); 3.2714(1); 3.2690(1)	3.2657(4)
Co1–C _{pC1–C5}	2.016(3)– 2.027(3)	2.032(1)– 2.035(1)	2.024(4)–2.034(4); 2.030(4)–2.051(4)	2.029(2)– 2.034(2)
Co1–C6	2.063(2)	2.069(1)	2.062(3); 2.061(3)	2.054(2)
Co2–C21	2.061(2)	-	2.083(3); 2.072(3)	

Der Acenaphthen-substituierte einkernige Cobalt(I)-Komplex **18**

Von der einkernigen Cobalt(I)-Verbindung mit einem Acenaphthen-Substituenten **18** konnten aus einer Toluol-Lösung über Gasphasendiffusion mit *n*-Hexan Kristalle in hinreichender Qualität für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Verbindung kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Molekül pro asymmetrischer Einheit (Abbildung 33). Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

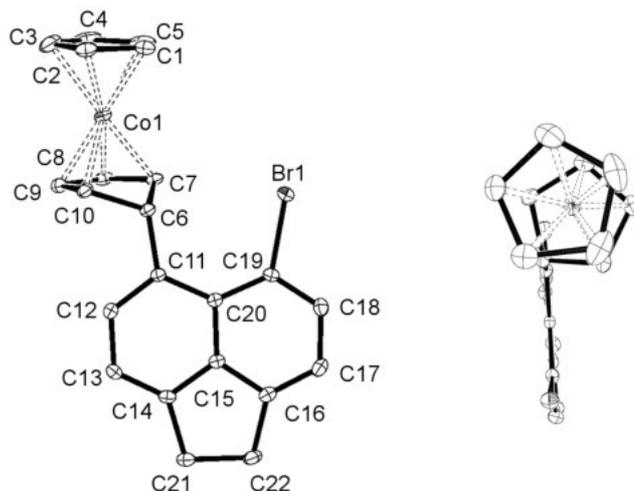


Abbildung 33: Molekülstruktur von **18**; Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit; aus Gründen der Übersichtlichkeit sind H-Atome nicht abgebildet; rechts: Blick entlang der C20–C15 Bindung

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der Molekülstrukturen von **18**

Co1–Cp _{C1–C5}	2.044(2)–2.091(2)	C6–C11– C19–Br1	1.0(1)	Co1–C6	2.564(2)
Co1–C _{C8,C9}	1.974(2), 1.978(2)	C6–C11	1.534(2)	C21–C22	1.553(3)
Co1–C _{C7,C10}	2.026(2), 2.033(2)	C6–Br1	3.215(2)	C14–C16	2.330(3)
C12–C13–C17–C18	2.2(2)	C19–Br1	1.912(2)	C11–C19	2.617(3)

Auch hier zeigt sich durch die erhaltene Molekülstruktur, dass das *exo*-Produkt des Cobalt(I)-Komplexes bei dem nukleophilen Angriff entstanden ist. Die Strukturparameter der Sandwicheinheit des Komplexes zeigen große Ähnlichkeiten mit der Struktur des verwandten einkernigen Cobalt(I)-Komplexes mit einem Naphthalin-Substituenten **9**^[64] sowie mit anderen in der Literatur bekannten (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -cyclopenta-1,3-dien-5-yl)-Cobaltkomplexen.^[60,106] Im Gegensatz zu dem Cobalt(I)-Komplex **9** zeigt die Struktur des Acenaphthen-substituierten einkernigen Komplexes **18** jedoch weniger Verdrillung des Aromaten. Dies ist zum einen auf den geringeren sterischen Anspruch des Brom-Substituenten im Vergleich zum Iod-Substituenten der Verbindung **9** zurückzuführen. Zum anderen unterbindet die zusätzliche Ethano-Verbrückung C21–C22 die

Verdrillung des aromatischen Substituenten. Der Torsionswinkel C12–C13–C17–C18 beträgt nur 2.2°, wohingegen er in **9** 5.5° beträgt. Auch der Torsionswinkel C6–C11–C19–Br1 ist mit 1.0° deutlich geringer als in **9** (15.2°). Die zusätzliche Ethano-Klammer führt im Vergleich zu **9** hier wie erwartet zu einer Verkürzung des nicht bindenden Abstandes C14–C16 und damit zu einer Vergrößerung des nicht bindenden Abstandes C11–C19.

Die Acenaphthen-, Acenaphthylen- und Biphenylen-verbrückten Biscobaltocenium-Komplexe **4**(BF₄)₂, **5**(BF₄)₂ & **6**(BF₄)₂

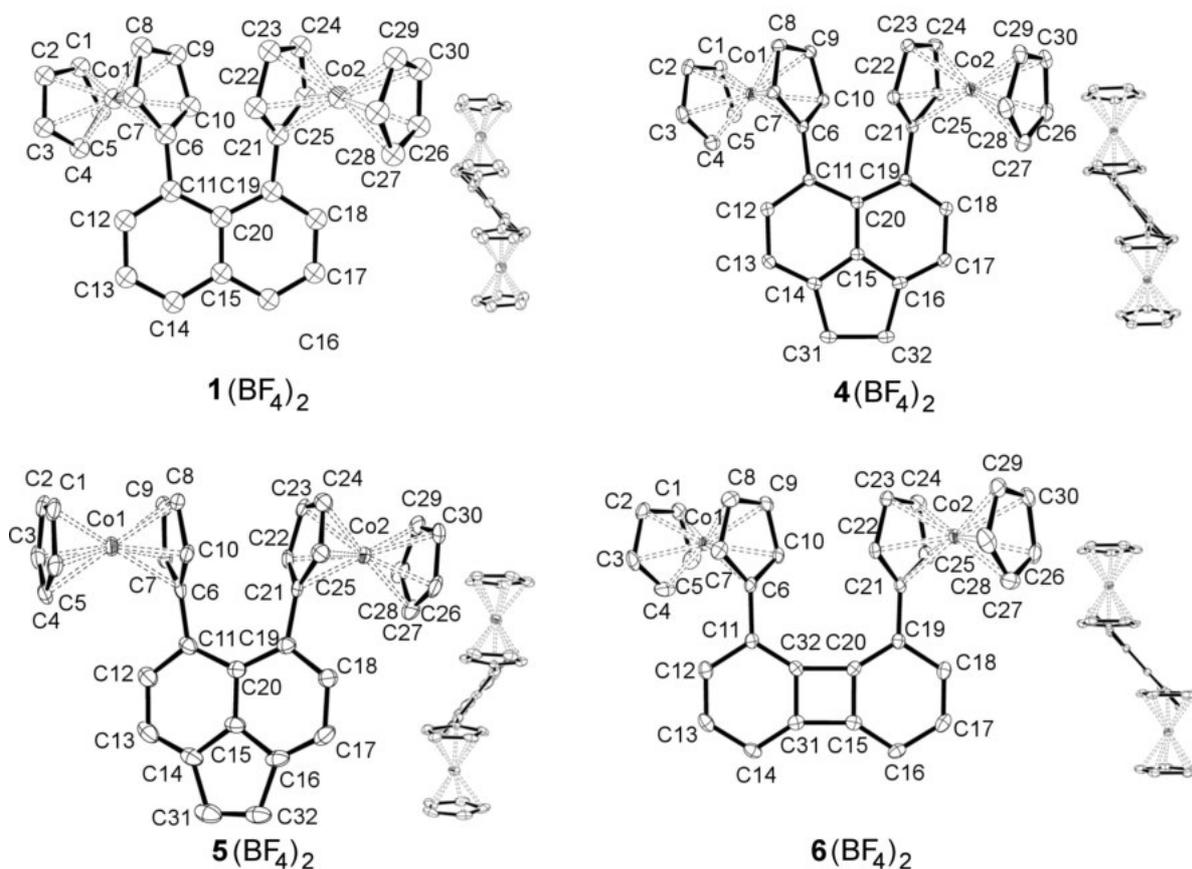


Abbildung 34: Molekülstrukturen der Biscobaltocenium-Komplexe **1**(BF₄)₂^[60] (oben links), **4**(BF₄)₂ (oben rechts), **5**(BF₄)₂ (unten links) und **6**(BF₄)₂ (unten rechts); Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; aus Gründen der Übersichtlichkeit sind H-Atome sowie BF₄-Gegenionen und kokristallisiertes Acetonitril nicht abgebildet

Von den drei Biscobaltocenium-Komplexen **4**(BF₄)₂, **5**(BF₄)₂ und **6**(BF₄)₂ konnten aus einer Acetonitril-Lösung *via* Gasphasendiffusion mit Ethylacetat orangefarbene Kristalle in hinreichender Qualität für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Der Komplex **4**(BF₄)₂ kristallisierte hierbei in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*c* mit einem halben Molekül sowie einem Molekül kokristallisiertem Acetonitril pro asymmetrischer Einheit. Der analoge, Acenaphthylen-verbrückte, zweikernige Komplex **5**(BF₄)₂ kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* mit zwei Molekü-

len pro asymmetrischer Einheit. Zwei der Tetrafluoridoborat-Gegenionen weisen eine Fehlordnung auf, wodurch sich lediglich ein R_1 -Wert von 5.57% ergibt. Der zweikernige, Biphenylen-verbrückte Cobaltocenium-Komplex $\mathbf{6}(\text{BF}_4)_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit einem halben Molekül sowie einem Molekül Acetonitril pro asymmetrischer Einheit. Die Molekülstrukturen sind im Vergleich zum Naphthalin-verbrückten Biscobaltocenium-Komplex $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_2$ ^[60] in Abbildung 34 dargestellt. In Tabelle 13 sind ausgewählte Winkel und interatomare Abstände zusammengefasst.

Anders als bei den Cobalt(I)-Komplexen mit variierendem verbrückenden, aromatischen System kommt es bei analogen Biscobaltocenium-Verbindungen zu einer erwarteten Abstandsvergrößerung der nicht bindenden Abstände C11–C19 sowie C6–C21. Durch die Modifikation des aromatischen Systems mit einer zusätzlichen Ethano- bzw. Etheno-Bindung C31–C32 wird somit auch eine sukzessive Zunahme des Co–Co-Abstandes von 6.38 Å in dem Naphthalin-verbrückten Komplex $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_2$ über 6.44 Å in dem Acenaphthen-verbrückten Komplex $\mathbf{4}(\text{BF}_4)_2$ bis zu 6.48 Å in der Acenaphthylen-verbrückten Verbindung $\mathbf{5}(\text{BF}_4)_2$ beobachtet. Ein weiterer Effekt der zusätzlichen „Klammer“ lässt sich beim Vergleich des Torsionswinkels C6–C11–C19–C21 erkennen, welcher von 24.5° über 18.1° in $\mathbf{4}(\text{BF}_4)_2$ bis zu 15.7/13.5° in $\mathbf{5}(\text{BF}_4)_2$ abnimmt. Dies lässt sich durch die zunehmende Starrheit und Planarität des trizyklischen, aromatischen Moleküls erklären. Der Winkel, der von den beiden Cp-Liganden in Kopf-an-Kopf-Position aufgespannt wird, wird von der Modifikation der aromatischen Brücke kaum beeinflusst. Ebenso zeigt sich nur eine geringe Auswirkung auf den Winkel, welcher von der Ebene des Cp-Liganden und der Ebene des daran gebundenen 6-Rings des aromatischen Systems aufgespannt wird. Die Strukturparameter der Cobaltocenium-Untereinheiten sind in beiden Biscobaltocenium-Komplexen vergleichbar mit anderen Cobaltocenium-Verbindungen.^[60,71–73]

Anders als bei den hier diskutierten Biscobaltocenium-Komplexen $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_2$, $\mathbf{4}(\text{BF}_4)_2$ und $\mathbf{5}(\text{BF}_4)_2$ wird die Molekülstruktur des Biphenylen-verbrückten Biscobaltocenium-Komplexes $\mathbf{6}(\text{BF}_4)_2$ nicht durch eine Verzerrung dominiert, welche aus dem sterischen Anspruch der Metallocene in Kopf-an-Kopf-Anordnung resultiert. Der Torsionswinkel C6–C11–C19–C21 beträgt lediglich 1.55° und der Winkel zwischen den Ebenen der inneren, substituierten Cp-Liganden beträgt nur 3.73° (ca. 20° in $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_2$, $\mathbf{4}(\text{BF}_4)_2$ und $\mathbf{5}(\text{BF}_4)_2$). Der verbrückende Biphenylen-Substituent erfährt hier keinerlei Verdrillung, sondern ist annähernd planar und weist vergleichbare Strukturparameter anderer 1,8-disubstituierter Biphenylen-Derivate^[107–109] auf. Der Winkel zwischen der Ebene des Cp-Liganden und der Ebene des daran substituierten sechsgliedrigen Aromaten beträgt 46.6° und ist damit im Vergleich zu anderen aromatisch 1,8-substituierten Biphenylen-Derivaten, welche entsprechende Winkel im Bereich von 59° bis 86°^[107,109] liegen, klein. Durch die Biphenylen-Klammer ist der nicht bindende Abstand der *ipso*-Kohlenstoffatome C6–C21 mit 3.92 Å deutlich größer als bei den Biscobaltocenium-

Verbindungen mit einem Naphthalin-, Acenaphthen- oder Acenaphthylen-Strukturmotiv als Klammer. Durch die fehlende Repulsion der Cobaltocenium-Substituenten liegt der Co–Co-Abstand mit 6.80 Å allerdings in dem Bereich der Acenaphthylen-verbrückten Biscobaltocenium-Verbindung.

Der Acenaphthen-verbrückte Biscobaltocen-Komplex 4

Aus einer Toluol-Lösung, die mit Pentan überschichtet wurde, konnten von dem Acenaphthen-verbrückten Biscobaltocen-Komplex 4 schwarz-grünfarbene Kristalle in hinreichender Qualität für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die zweikernige Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Molekül pro asymmetrischer Einheit (Abbildung 35). Ausgewählte Abstände und Winkel der erhaltenen Molekülstruktur sind in Tabelle 15 im Vergleich zu dem Naphthalin-verbrückten Neutralkomplex 1^[57] zusammengefasst.

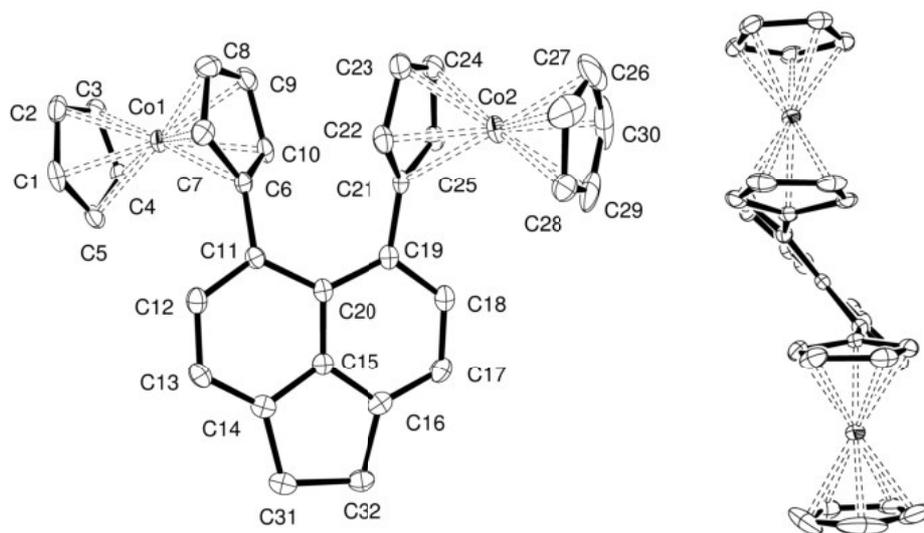


Abbildung 35: Molekülstruktur von 4; Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit; aus Gründen der Übersichtlichkeit sind H-Atome nicht abgebildet

Anders als bei den entsprechenden Biscobaltocenium-Verbindungen zeigt sich der erwartete Trend der Abstandsvergrößerung zwischen den Metallzentren durch die Einführung der zusätzlichen Ethano-Klammer in dem verbrückenden Liganden bei den Neutralverbindungen nicht. So bleibt der Co–Co-Abstand in dem Acenaphthen-verbrückten Biscobaltocen-Komplex 4 mit 6.72 Å unverändert zu dem Abstand in dem entsprechenden Naphthalin-verbrückten Komplex 1. Die Einführung der zusätzlichen Ethanobrücke führt hier wie erwartet zu einer Verkürzung des nicht bindenden Abstandes C14–C16 von 2.46 auf 2.33 Å. Die nicht bindenden Abstände C11–C19 bzw. C6–C21 und folgend auch der Co–Co-Abstand werden hiervon jedoch kaum beeinflusst.

Die zusätzliche Bindung C31–C32 führt wie erwartet zu einer geringeren Verzerrung

des verbrückenden Aromaten durch die Cobaltocenyl-Substituenten. Diese erhöhte Planarität zeigt sich u.a. durch die Verringerung des Torsionswinkels C12–C13–C17–C18 von 15° in **1** auf 9° . Die zunehmende Rigidität des trizyklischen, aromatischen Systems macht sich in der Abnahme des Torsionswinkels C6–C11–C19–C21 von 30° für **1** auf 22° für **4** bemerkbar. Ebenso kommt es zu einer Abnahme des Winkels, der durch die zwei Ebenen der beiden inneren Cp-Liganden aufgespannt wird von 28° auf 23° . Einen geringen Einfluss zeigt die Variation des verbrückenden, aromatischen Systems auch an dem Winkel zwischen der Ebene des inneren Cp-Liganden und der Ebene des daran gebundenen aromatischen, sechsgliedrigen Rings, welcher sich von circa 41° für **1** auf circa 48° für **4** vergrößert. Damit verringert sich der Abstand der Cobalt-Atome zu der durch den Aromaten aufgespannten Ebene, der in dem Naphthalin-verbrückten Komplex **1** noch 2.2 \AA betrug, auf circa 1.8 \AA .

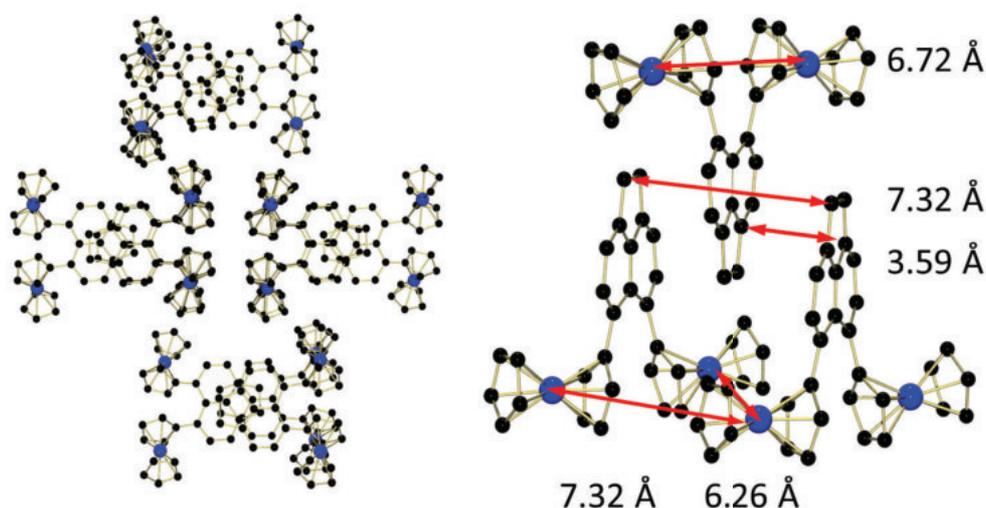


Abbildung 36: Kristallstruktur von **4** mit ausgewählten intra- und intermolekularen Abständen; aus Gründen der Übersichtlichkeit sind H-Atome nicht abgebildet

Da im Festkörper auch intermolekulare Wechselwirkungen in molekularen Materialien einen großen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften haben können, ist eine genauere Betrachtung der Kristallstruktur der Acenaphthen-verbrückten Biscobaltocen-Verbindung **4** (Abbildung 36) naheliegend. In der Kristallpackung zeigt sich die Ausbildung von Säulen durch die Stapelung von dem Acenaphthen-Substituenten, wobei die Komplexe alternierend ausgerichtet sind. So beträgt der kürzeste C–C-Abstand zwischen den Acenaphthen-C-Atomen nur 3.7 \AA (3.6 \AA beträgt der Abstand der benachbarten Ebenen). Der Abstand zu der nächsten Acenaphthen-Ebene des nächsten parallel ausgerichteten Komplexes beträgt 7.3 \AA . Es ergibt sich ein intermolekularer Co–Co-Abstand, welcher mit 6.26 \AA sogar geringfügig kleiner ausfällt als der intramolekulare Co–Co-Abstand. Ein weiterer intermolekularer Co–Co-Abstand ist mit 7.32 \AA deutlich größer als der intramolekulare Abstand. Der intermolekulare Co–Co-Abstand zwischen

den Komplexen benachbarter Säulen ist mit 6.71 Å und 7.02 Å vergleichbar bzw. nur geringfügig größer als der intramolekulare Abstand.

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der Molekülstrukturen von **1**^[57], **4** und **5**; Ebene: beste Ebene durch angegebene Atome^[69]; Zent: Geometrischer Schwerpunkt der angegebenen Atome^[69]

	1	4	5
Co1–Co2	6.7392(4)	6.7236(6)	6.737(3)
C6–C21	2.940(2)	3.010(3)	3.12(2)
C6–C11–C19–C21	29.7(1)	22.3(2)	21(1)
Ebene _{C6–C10} –Ebene _{C21–C25}	28.46(6)	22.5(1)	29.8(5)
Ebene _{C11–C15,C20} –Ebene _{C6–C10} ;	40.28(5);	47.69(9);	35.2(4);
Ebene _{C15–C20} –Ebene _{C21–C25}	42.52(5)	48.00(9)	38.9(4)
Ebene _{C11–C15,C20} –Ebene _{C15–C20}	9.51(5)	5.29(7)	6.8(4)
C11–C19	2.559(2)	2.590(3)	2.60(2)
C31–C32	-	1.557(4)	1.39(2)
C14–C31–C32–C16	-	0.8(3)	1(2)
Zent _{C1–C5} –Zent _{C6–C10} ;	3.4587(1);	3.4451(1);	3.421(1);
Zent _{C21–C25} –Zent _{C26–C30}	3.4593(1)	3.4393(1)	3.419(1)
Co1–Cp _{C1–C5} ; Co2–Cp _{C26–C30}	2.089(2)–	2.079(3)–	2.06(2)–
	2.148(2);	2.122(3);	2.10(1);
	2.080(2)–	2.069(3)–	2.05(1)–
	2.141(2)	2.110(3)	2.10(2)
Co1–C6; Co2–C21	2.171(1);	2.170(2);	2.18(1);
	2.178(1)	2.172(2)	2.16(1)
Co1–Cp _{C7–C10} ; Co2–Cp _{C22–C25}	2.089(1)–	2.082(3)–	2.05(2)–
	2.120(1);	2.100(3);	2.08(2);
	2.087(1)–	2.073(3)–	2.05(1)–
	2.113(1)	2.104(3)	2.09(1)
C14–C16	2.464(2)	2.334(3)	2.31(2)
C6–C11; C21–C19	1.480(2);	1.479(3);	1.47(2);
	1.481(2)	1.478(3)	1.48(2)
Zent _{C1–C5} –Co1–Zent _{C6–C10} ;	176.47(1);	178.95(3);	176.9(1);
Zent _{C21–C25} –Co2–Zent _{C26–C30}	177.87(1)	178.44(3)	177.7(1)
C12–C13–C17–C18	15.0(1)	8.5(2)	10(1)
Ebene _{C11–C20} –Co1; Ebene _{C11–C20} –Co2	2.1793(2);	1.9013(4);	2.081(2);
	2.2024(2)	1.6914(4)	2.032(2)

Der Acenaphthylen-verbrückte Biscobaltocen-Komplex **5**

Von dem Acenaphthylen-verbrückten Biscobaltocen-Komplex **5** konnten aus einer Toluol-Lösung per Gasphasendiffusion mit Pentan Kristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Der zweikernige Komplex kristallisierte hierbei in der tetragonalen Raumgruppe $P4_2/n$ mit einem Molekül pro asymmetrischer Einheit (Abbildung 37). Aufgrund der schlechten Qualität der Kristalle konnte nur ein $R1$ -Wert

von 18.75% erhalten werden, der sich in den großen Standardabweichungen der interatomaren Abstände und Winkel (Tabelle 15) bemerkbar macht. Von einer detaillierten Diskussion der Bindungsverhältnisse wird daher abgesehen.

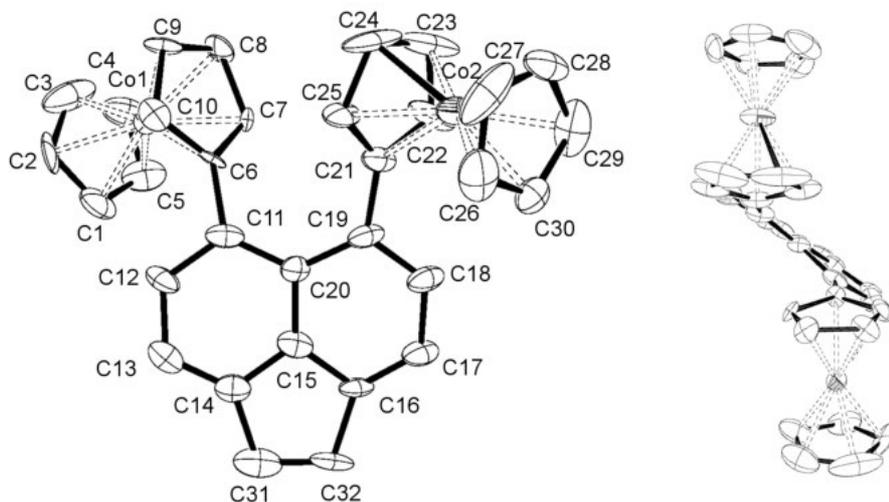


Abbildung 37: Molekülstruktur von **5**; Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit; aus Gründen der Übersichtlichkeit sind H-Atome nicht abgebildet

Der Acenaphthylen-verbrückte Bisferrocen-Komplex **19**

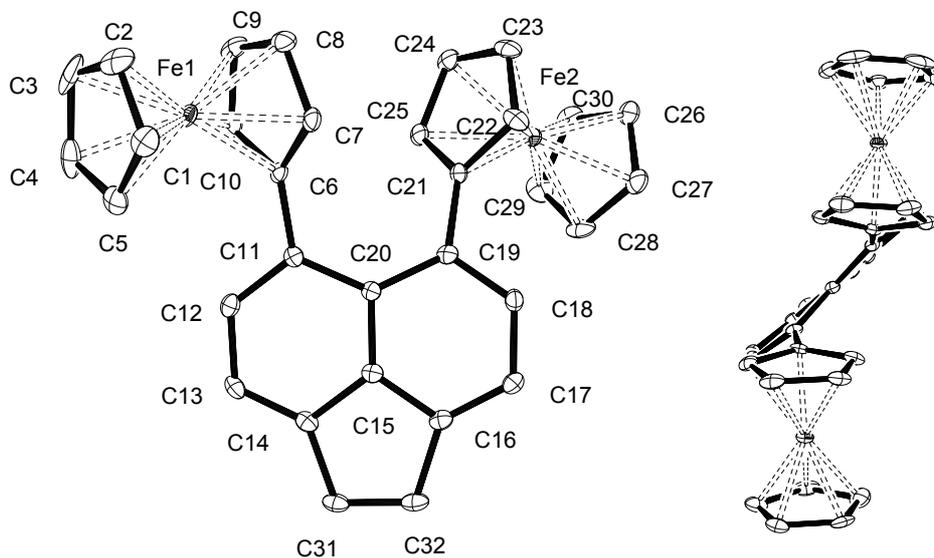


Abbildung 38: Molekülstruktur von **19**; Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit; aus Gründen der Übersichtlichkeit sind H-Atome sowie kokristallisiertes Benzol nicht abgebildet; rechts: Blick entlang der C20–C15 Bindung

Von dem zweikernigen Acenaphthylen-verbrückten Ferrocen-Komplex **19** konnten aus einer Benzol-Lösung rote Einkristalle erhalten werden (Raumgruppe: $C2/c$), deren Qualität ausreichend für eine Röntgenstrukturanalyse war. Zwei Moleküle **19** und zwei Mole-

küle kokristallisiertes Benzol bilden die asymmetrische Einheit (Abbildung 38). Die zweikernige Ferrocen-Verbindung zeigt starke strukturelle Ähnlichkeit zu dem verwandten Naphthalin-verbrückten Bisferrocen-Komplex $[\text{FeFe}]^{[110]}$ (Tabelle 16). Wie auch schon bei den analogen Biscobaltocenium-Komplexen zeigt sich auch hier die Tendenz der Abstandsvergrößerung zwischen den Metallzentren aufgrund der zusätzlichen Klammer an dem verbrückenden Aromaten.

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der Molekülstrukturen von $[\text{FeFe}]^{[110]}$ und **19**; Ebene: beste Ebene durch angegebene Atome^[69]; Zent: Geometrischer Schwerpunkt der angegebenen Atome^[69]

	$[\text{FeFe}]^{[110]}$	19
Fe1–Fe2	6.589(2)	6.6641(9); 6.6642(9)
C6–C21	2.959(5)	3.122(4); 6.190(4)
C6–C11–C19–C21	32.7(3)	22.9(2); 18.4(2)
Ebene _{C6–C10} –Ebene _{C21–C25}	29.0(1)	28.3(1); 31.0(1)
Ebene _{C11–C15,C20} –Ebene _{C6–C10} ; Ebene _{C15–C20} –Ebene _{C21–C25}	42.4(1); 40.3(1)	46.5(1); 41.0(1); 47.8(1); 35.2(1)
Ebene _{C11–C15,C20} –Ebene _{C15–C20}	10.2(1)	6.30(8); 6.18(9)
C11–C19	2.558(5)	2.626(4); 2.635(4)
C31–C32	-	1.357(4); 1.361(4)
C14–C31–C32–C16	-	0.9(3); 0.9(3)
Zent _{C1–C5} –Zent _{C6–C10} ; Zent _{C21–C25} –Zent _{C26–C30}	3.316(1); 3.3107(9)	3.3084(4); 3.3003(4); 3.3098(4); 3.3031(4)
Fe1–Cp _{C1–C5} ; Fe2–Cp _{C26–C30}	2.027(5)–2.047(5)	2.039(3)–2.058(3);
Fe1–C6; Fe2–C21	2.067(3); 2.076(3)	2.075(3); 2.068(3); 2.072(3); 2.074(3)
Fe1–Cp _{C7–C10} ; Fe2–Cp _{C22–C25}	2.034(4)–2.050(4)	2.040(3)–2.055(3)
C14–C16	2.474(7)	2.309(4); 2.309(4)
C6–C11; C21–C19	1.485(4); 1.489(4)	1.475(4)–1.481(4)
Zent _{C1–C5} –Fe1–Zent _{C6–C10} ; Zent _{C21–C25} –Fe2–Zent _{C26–C30}	178.01(4); 178.51(4)	178.36(4); 178.83(4); 177.94(4); 178.48(4)
C12–C13–C17–C18	16.2(3)	9.8(2); 9.4(2)
Ebene _{C11–C20} –Fe1/Fe2	2.1686(6); 2.1951(6)	1.5507(5)–2.0240(5)

5.2.3 Redoxverhalten

Die Redox Eigenschaften sowie mögliche elektronische Wechselwirkungen der zweikernigen Metallocenyl-Komplexe wurden mithilfe von Cyclovoltammetrie und Square-Wave-Voltammetrie untersucht. Hierbei stand die Fragestellung nach den Auswirkungen der sukzessiven Abstandsänderungen zwischen den Redoxzentren durch Modifikation des verbrückenden aromatischen Linkers auf die Redoxpotentiale als auch auf die Separation der Halbstufenpotentiale im Vordergrund.

Die Biscobaltocenium-Komplexe $1(\text{BF}_4)_2$, $4(\text{BF}_4)_2$, $5(\text{BF}_4)_2$ und $6(\text{BF}_4)_2$

Die Redox Eigenschaften der Biscobaltocenium-Komplexe $1(\text{BF}_4)_2$ ^[60], $4(\text{BF}_4)_2$, $5(\text{BF}_4)_2$ und $6(\text{BF}_4)_2$ wurden mithilfe der Cyclovoltammetrie untersucht. Repräsentative Ergebnisse sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

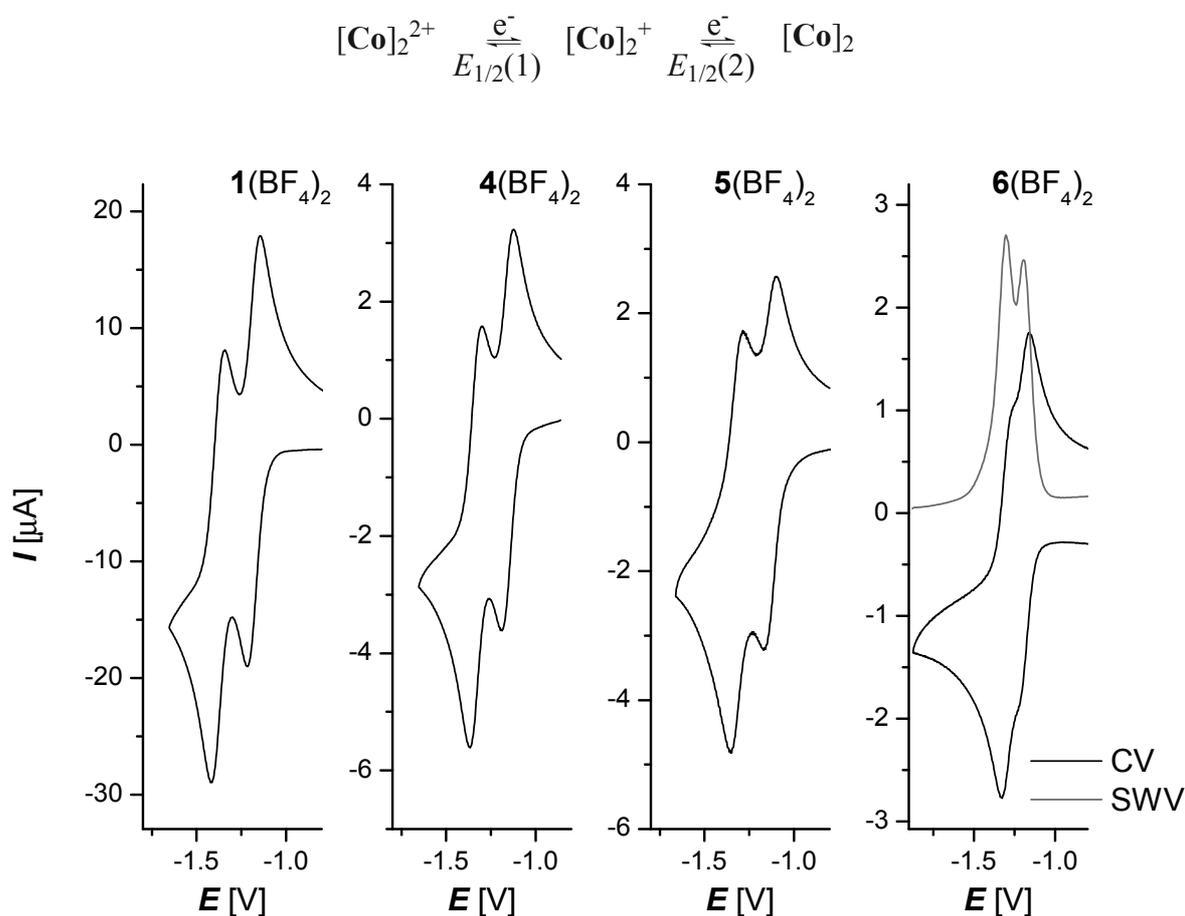


Abbildung 39: Redoxkaskade (oben) und Cyclovoltammogramme (unten) von $1(\text{BF}_4)_2$, $4(\text{BF}_4)_2$, $5(\text{BF}_4)_2$ und $6(\text{BF}_4)_2$ (von links nach rechts); MeCN, RT, $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ (0.2 M), vs. $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0 \text{ V}$, $\nu = 500 \text{ mV/s}$, Potentiale in $[\text{V}] \pm 0.005 \text{ V}$

Wie in Abbildung 39 zu erkennen ist, können für alle vier zweikernigen Cobaltocenium-Komplexe zwei moderat bis kaum separierte Redoxwellen mit Halbstufenpotentialen von circa -1.1 bis -1.3 V (vs. Fc/Fc^+) beobachtet werden. Dies ist der typische Bereich für

das Cobaltocen/Cobaltocenium-Redoxpaar.^[31] Die zwei zu beobachtenden Redoxprozesse sind daher der stufenweisen Reduktion der Biscobaltocenium-Komplexe in zwei Ein-Elektronen-Übertragungen zu entsprechenden Biscobaltocen-Komplexen zuzuordnen. Hierbei wird eine gemischtvalente Spezies durchlaufen (Abbildung 39).

Die CV-Experimente zeigten keine Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale von der Vorschubgeschwindigkeit im Bereich 50 bis 500 mV. Die Potentialseparation ΔE_p sämtlicher Redoxprozesse liegt wenig oberhalb des für einen Ein-Elektronen-Transferprozess erwarteten Wertes von $\Delta E_p = 59 \text{ mV}$ ^[25], allerdings lieferte das als interner Standard verwendete Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar ähnlich erhöhte Werte.^[111] Entsprechend können sämtliche hier diskutierten Redoxprozesse als elektrochemisch reversibel betrachtet werden.

Tabelle 17: Cyclovoltammetrische Daten der Biscobaltocenium-Komplexe **1**(BF₄)₂, **4**(BF₄)₂, **5**(BF₄)₂ und **6**(BF₄)₂

	1 (BF ₄) ₂	4 (BF ₄) ₂	5 (BF ₄) ₂	6 (BF ₄) ₂
$E_{1/2}(1)$	-1.067	-1.154	-1.134	-1.191
$E_{1/2}(2)$	-1.270	-1.334	-1.318	-1.292
$\Delta E_{1/2}$	0.203	0.179	0.184	0.100
(K_c)	(27.0·10 ²)	(10.6·10 ²)	(12.9·10 ²)	(49.0)
$\Delta E_p(1)$	0.071	0.066	0.073	0.073
$\Delta E_p(2)$	0.066	0.063	0.066	0.073
$\Delta E_p(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$	0.071	0.071	0.071	0.073

MeCN, RT, [ⁿBu₄N]PF₆ (0.2 M), vs. $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0 \text{ V}$, $\nu = 500 \text{ mV/s}$, Potentiale in [V]±0.005 V

Die Separation der Halbstufenpotentiale $\Delta E_{1/2}$ nimmt von 200 mV für den Naphthalin-verbrückten Komplex **1**(BF₄)₂ zu circa 180 mV für die Acenaphthen- und Acenaphthylen-verbrückten Komplexe **4**(BF₄)₂ und **5**(BF₄)₂ ab. Damit sind alle drei Biscobaltocenium-Verbindungen der Klasse II der *Robin-Day*-Klassifizierung^[26] (vgl. Kapitel 2.3) zuzuordnen, in welcher die Ladung in der entsprechenden gemischtvalenten Spezies teilweise delokalisiert ist.

Für die Naphthalin-verbrückten Biscobaltocenium-Komplexe **1**(BF₄)₂^[57,60] und **[CoCo]***(BF₄)₂^[57] (Tabelle 18) konnte bereits in cyclovoltammetrischen Untersuchungen eine teilweise Separation der Halbstufenpotentiale des Cobaltocen/Cobaltocenium-Redoxpaares nachgewiesen werden. Die Messwerte zeigten hierbei eine deutliche Abhängigkeit von dem verwendeten Lösungsmittel sowie der Leitsalz-Konzentration. Die Separation der Halbstufenpotentiale in dem Naphthalin-verbrückten Komplex **1**(BF₄)₂ variierte hierbei von 236 mV^[60] bis 177 mV^[57].

Für den Biphenylen-verbrückten Komplex **6**(BF₄)₂ lieferte die CV-Messung hingegen zwei kaum separierte Redoxprozesse. Eine Square-Wave-Messung verdeutlicht, dass es sich hier ebenfalls um zwei sukzessive Ein-Elektronen-Übertragungen handelt (Abbil-

Tabelle 18: Cyclovoltammetrische Daten der Biscobaltocenium-Komplexe $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_2$ ^[57,60] und $[\text{CoCo}]^*(\text{BF}_4)_2$ ^[57]

	$\mathbf{1}(\text{BF}_4)_2^{\text{a}}$	$\mathbf{1}(\text{BF}_4)_2^{\text{b}}$	$[\text{CoCo}]^*(\text{BF}_4)_2^{\text{b}}$
$E_{1/2}(1)$	-1.161	-1.198	-1.492
$E_{1/2}(2)$	-1.397	-1.373	-1.636
$\Delta E_{1/2}$	0.236	0.177	0.144
$\Delta E_{\text{p}}(1)$	0.078	0.076	0.073
$\Delta E_{\text{p}}(2)$	0.097	0.076	0.073
$\Delta E_{\text{p}}(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$	0.097	n.a.	n.a.

DCM^a/THF^b, RT, [ⁿBu₄N]PF₆ (0.4 M), vs. $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0 \text{ V}$, $\nu = 200 \text{ mV/s}$

dung 39). Die Separation der Halbstufenpotentiale des Biphenylen-verbrückten Komplexes beträgt lediglich 100 mV. Daher kann die entsprechende monokationische, gemischtvalente Verbindung $\mathbf{6}\text{BF}_4$ in der *Robin-Day*-Klassifizierung in die Klasse I/II^[26] eingeordnet werden. Dies bedeutet, dass es hier im Gegensatz zu den Komplexen $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_2$, $\mathbf{4}(\text{BF}_4)_2$ und $\mathbf{5}(\text{BF}_4)_2$ zu einer deutlich geringeren Kommunikation zwischen den beiden Cobaltzentren kommt.

An diesem Biphenylen-verbrückten zweikernigen Cobaltocenium-Komplex zeigt sich eindrucksvoll die Abhängigkeit der Redoxeneigenschaften von dem verwendeten verbrückenden Substituenten. Obwohl der Co–Co-Abstand annähernd unverändert bleibt (vgl. Abschnitt 5.2.2), kommt es in dem Biphenylen-verbrückten Komplex zu einer starken Abnahme der Separation der Halbstufenpotentiale. Dies deutet darauf hin, dass der vergrößerte Abstand der *ipso*-Kohlenstoffatome bzw. die Modifikation der Brücke die Kommunikation zwischen den beiden Cobaltzentren verringert. Es könnten hier jedoch auch elektrostatische Wechselwirkungen einen Einfluss haben.^[27]

Da die CV-Experimente der zweikernigen Komplexe unter denselben Messbedingungen (Lösungsmittel, Leitsalz u.a.) durchgeführt wurden und die Verbindungen eine große strukturelle Ähnlichkeit aufweisen, kann darauf geschlossen werden, dass es durch die Modifizierung des verbrückenden, aromatischen Systems zu einer geringen Abnahme der elektronischen Kopplung bzw. des elektronischen Austausches zwischen den beiden Cobaltoceniumeinheiten kommt. Eine Quantifizierung des Grades der elektronischen Kopplung in einer gemischtvalenten Spezies mittels Cyclovoltammetrie ist jedoch nicht möglich.^[27]

Die Ferrocen-Komplexe **19** und **20**

Die Redoxeneigenschaften des zweikernigen, Acenaphthylen-verbrückten Ferrocen-Komplexes **19** sowie die des einkernigen Ferrocen-Komplexes **20** wurden mittels Cyclovoltammetrie sowie Square-Wave-Voltammetrie untersucht (Abbildung 40). Die Ergebnisse von repräsentativen CV-Messungen sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Die Messungen der Ferrocen-Komplexe wurden unter Verwendung von Decamethylferrocen (Fc^{**})

als interne Referenz durchgeführt, um eine Überlagerungen der Analyt-Signale mit dem bisher als internem Standard verwendetem Ferrocen (Fc) zu verhindern.^[112] Das Fc^{**}/Fc^{**+}-Redoxpaar hat bei den gewählten Messbedingungen ein Halbstufenpotential von $\Delta E_{1/2} = -0.544$ V gegen Fc/Fc⁺.

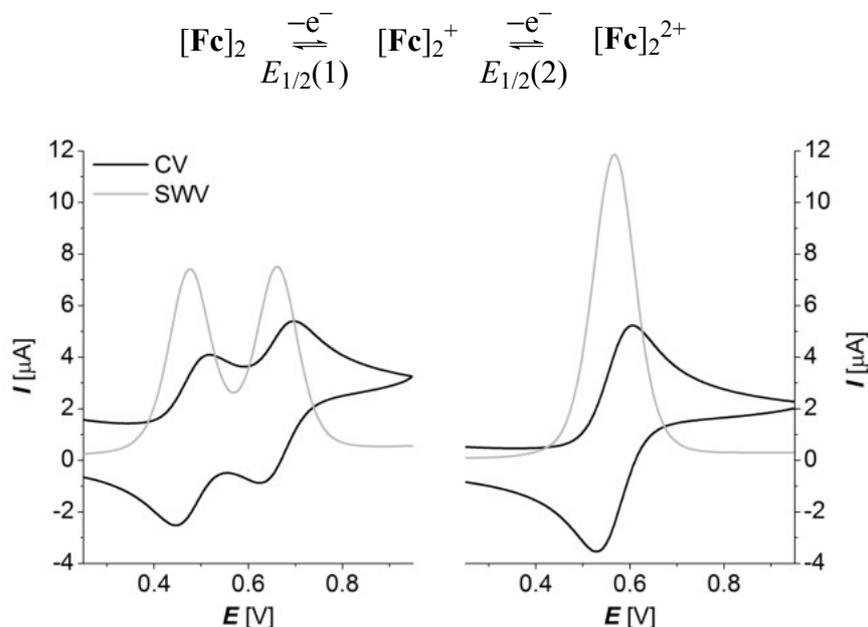


Abbildung 40: Redoxkaskade des Bisferrocen-Komplexes **19** (oben), Cyclovoltammogramme und Square-Wave-Voltammogramme von **19** (unten links) und **20** (unten rechts)

Tabelle 19: Cyclovoltametrische Daten der Ferrocen-Komplexe **19**, **20** und $[\text{FeFe}]$ ^[110,113]

	19 ^a	20 ^a	$[\text{FeFe}]$ ^{b[110,113]}	$[\text{FeFe}]$ ^{a[114]}
$E_{1/2(1)}$	0.476	0.569	0.013	0.460
$E_{1/2(2)}$	0.669	-	0.208	0.655
$\Delta E_{1/2}$	0.193	-	0.195	0.195
(K_c)	$(18.3 \cdot 10^2)$	-	$(19.7 \cdot 10^2)$	$(19.7 \cdot 10^2)$
$\Delta E_p(1)$	0.059	0.071	0.055–0.065	k.A.
$\Delta E_p(2)$	0.059	-		k.A.
$\Delta E_p(\text{Fc}^{**}/\text{Fc}^{**+})$	0.068	0.063	-	k.A.

DCM, RT, $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ (0.2 M)^a/ $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]\text{BF}_4$ ^b, vs. $E_{1/2}(\text{Fc}^{**}/\text{Fc}^{**+}) = 0$ V^a/ $\text{Ag}/\text{AgNO}_3(0.1 \text{ M})$ ^b, $\nu = 200^a/50^b$ mV/s, Potentiale in $[\text{V}] \pm 0.005$ V

Der zweikernige Ferrocen-Komplex **19** zeigt in den cyclovoltametrischen Untersuchungen wie die analoge Cobalt-Verbindung **5**(BF₄)₂ zwei reversible Redoxwellen mit Halbstufenpotentialen im Bereich des einkernigen Ferrocen-Komplexes **20** bzw. der Stammverbindung Ferrocen^[111,112,115]. Die Aufspaltung der Halbstufenpotentialen beträgt $\Delta E_{1/2} = 0.193$ V und spricht somit wie auch schon im Falle der Biscobaltocenium-Komplexe **1**(BF₄)₂, **4**(BF₄)₂ und **5**(BF₄)₂ für eine geringe elektronische Wechselwirkung zwischen den Metallzentren. Eine vergleichbare Aufspaltung der Redoxpotentiale konnte auch schon für die verwandte Naphthalin-verbrückte Bisferrocenyl-Verbindung $[\text{Fe}$

Fe^[110,113] beobachtet werden. Ein direkter Vergleich der Redoxeigenschaften ist jedoch aufgrund der unterschiedlichen Messbedingungen nicht möglich.

5.2.4 Elektronische Spektren

Die Absorptionsspektren (Abbildung 41) der Acenaphthen- und Acenaphthylen-verbrückten zweikernigen Cobalt-Komplexe $4(\text{BF}_4)_2$, $5(\text{BF}_4)_2$, **4** und **5** weisen sehr breite Absorptionsmaxima auf, welche eine starke Ähnlichkeit zu den Stammverbindungen Cobaltocen bzw. dem Cobaltoceniumkation^[29,116–118] sowie zu den entsprechenden Naphthalin-verbrückten Komplexen **1** und $1(\text{BF}_4)_2$ ^[57] aufweisen. Die Zuordnung der Absorptionsbanden der Komplexe $4(\text{BF}_4)_2$, $5(\text{BF}_4)_2$, **4** und **5** (Tabelle 20) erfolgte in Analogie zu der Zuordnung der Verbindungen **1** und $1(\text{BF}_4)_2$ ^[57]. Von einer Diskussion der geringfügigen Verschiebungen der Absorptionsmaxima der Verbindungen wird aufgrund der ungenügenden Auflösung der elektronischen Spektren abgesehen.

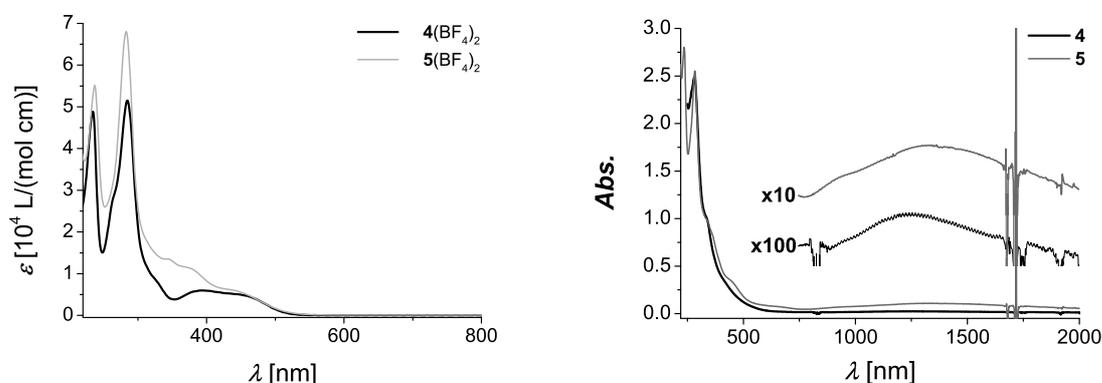


Abbildung 41: UV/Vis-NIR Spektren von $4(\text{BF}_4)_2$ und $5(\text{BF}_4)_2$ (links) sowie **4** und **5** (rechts); MeCN, RT

Tabelle 20: UV/Vis-NIR-spektroskopische Daten der Verbindungen $1(\text{BF}_4)_2$ ^[57], $4(\text{BF}_4)_2$, $5(\text{BF}_4)_2$, **1**^[57], **4** and **5**; λ [nm] (ϵ [10^4 L/(mol cm)])

	$\pi \rightarrow \pi^*$	M \rightarrow Cp	$\pi \rightarrow \pi^*$	Cp \rightarrow M	d \rightarrow d
$1(\text{BF}_4)_2$	214 (3.7), 234 (5.8)	-	268 (2.8)	290 (6.7), 375 (0.83), 429 (0.49)	-
$4(\text{BF}_4)_2$	234 (4.9)	-	266 (2.9)	284 (5.1), 395 (0.6), 452 (0.5)	-
$5(\text{BF}_4)_2$	237 (5.5)	-	283 (6.8)	344 (1.4), 371 (1.2), 441 (0.6)	-
1	214 (7.8)	223 (8.0)	275 (3.8)	313 (2.6), 427 (0.5), 655 (0.3)	707 (0.3), 1300 (0.02)
4	n.a.	n.a.	281	335	1252
5	n.a.	235	283	340, 443	958, 1345

5.2.5 ESR-Spektroskopie

Lösungen der Biscobaltocen-Komplexe **1**, **4** und **5** in Toluol zeigen bei Raumtemperatur kein ESR-Signal. Kurze Spin-Gitter-Relaxationszeiten machen die Signaldetektion wie bei vielen anderen Cobalt(II)-Verbindungen bei hohen Temperaturen schwierig bis unmöglich. Bei 100 K zeigen die Biscobaltocen-Verbindungen jedoch bereits schwache Signale, welche eine ^{59}Co Hyperfeinwechselwirkung aufweisen (Abbildung 42).

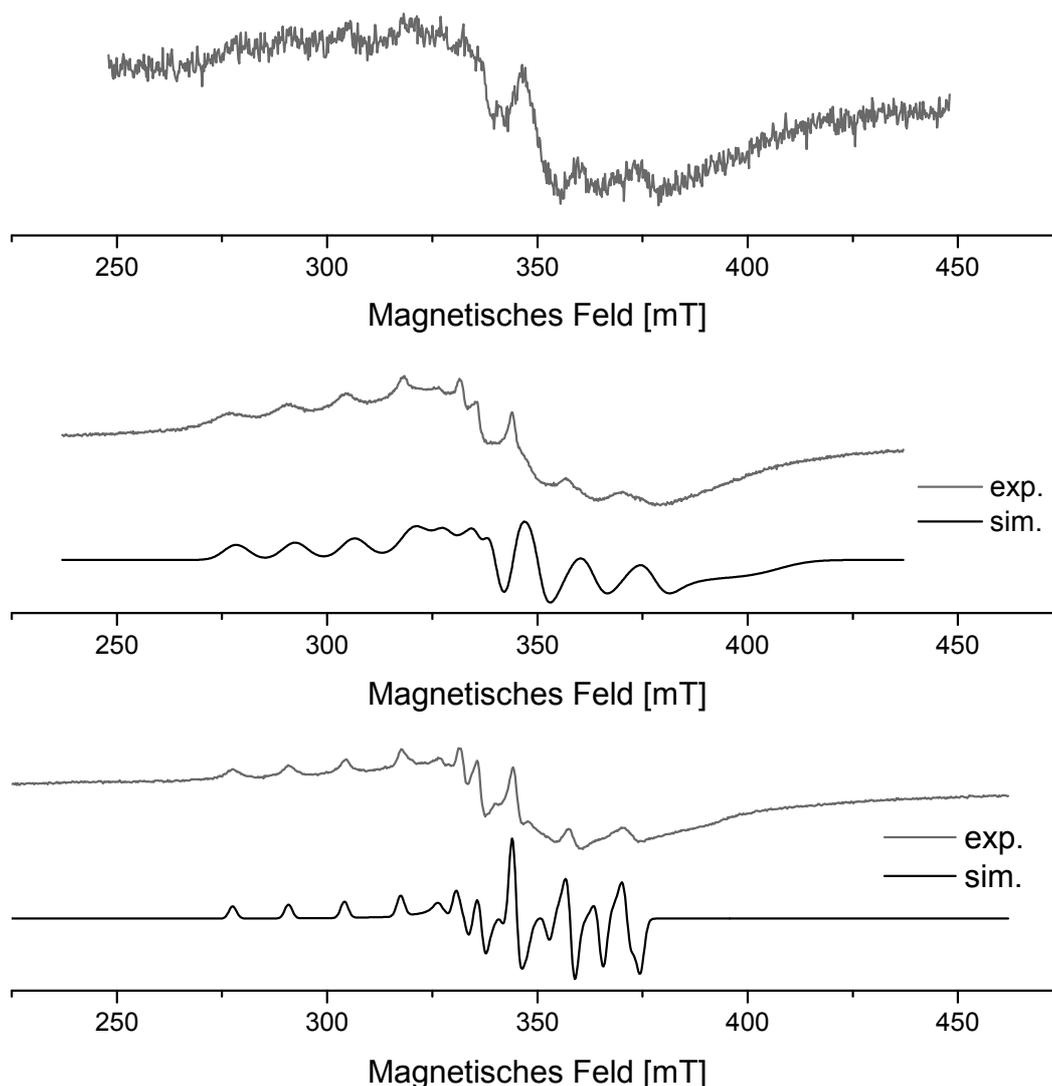


Abbildung 42: ESR-Spektren der Biscobaltocen-Komplexe **1** (oben), **4** (mittig) und **5** (unten) in Toluol-Matrix bei 100 K, X-Band, CW (exp.); simulierte ESR-Spektren mit Parametern aus Tabelle 21 (sim.)

Die Spektren von **4** und **5** konnten als einkerniger $S = 1/2$ Cobalt-Komplex simuliert werden (Tabelle 21). Es zeigt sich deutlich die für Cobaltocen-Derivate typische ^{59}Co -Hyperfeinwechselwirkung. Eine Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen mit beiden Cobaltzentren, welche in einer Hyperfeinstruktur mit 15 Linien resultieren würde, konnte nicht beobachtet werden. Die erhaltenen ESR-Parameter weisen eine gute Übereinstim-

mung mit ESR-Parametern bekannter Cobaltocen-Derivate^[48,49] auf (Tabelle 21).

Tabelle 21: ESR-Parameter der Verbindungen **4** und **5** im Vergleich mit substituierten Cobaltocen-Derivaten^[48,49]

Verbindung	g_1	g_2	g_3	A_1 [MHz]	A_2 [MHz]	A_3 [MHz]
4	1.983	2.054	1.794	79	409	200
5	2.005	2.079	1.914	67	390	145
[Co]	2.008	2.068	1.852	80	435	174
Verbindung	g_x	g_y	g_z	A_x [MHz]	A_y [MHz]	A_z [MHz]
(MeCp) ₂ Co	1.9880	2.0529	1.7899	80.0	431.7	211
(MeCp) ₂ Co	1.983	2.054	1.794	79.4	434.4	206.55
(1-Me-3-PhCp) ₂ Co	1.976	2.0410	1.802	77.94	412.5	224.5
(Me ₂ Si) ₂ Cp ₂ Co	1.914	2.005	2.084	145	67	424

5.2.6 Magnetische Eigenschaften in Lösung

Die ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen an den paramagnetischen zweikernigen Cobaltocen-Komplexen **1**^[57], **4**, **5** und **6** (Abbildung 43) dienen nicht nur der Charakterisierung der Verbindungen, sondern liefern auch wichtige Erkenntnisse über deren magnetische Eigenschaften. Durch die Temperaturabhängigkeit der Protonen-Resonanzen lassen sich Rückschlüsse auf mögliche Austauschkopplungen zwischen den Cobaltzentren ziehen. Eine zu beobachtende magnetische Wechselwirkung ist bei hinreichender Verdünnung in Lösung rein intramolekularer Herkunft, da isolierte Moleküle betrachtet werden können. Diese Methode setzt jedoch eine gute Löslichkeit der Komplexe voraus. Der messbare Temperaturbereich wird durch den Schmelz- und Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels limitiert, sodass geringe Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Zentren nicht erfasst werden können.

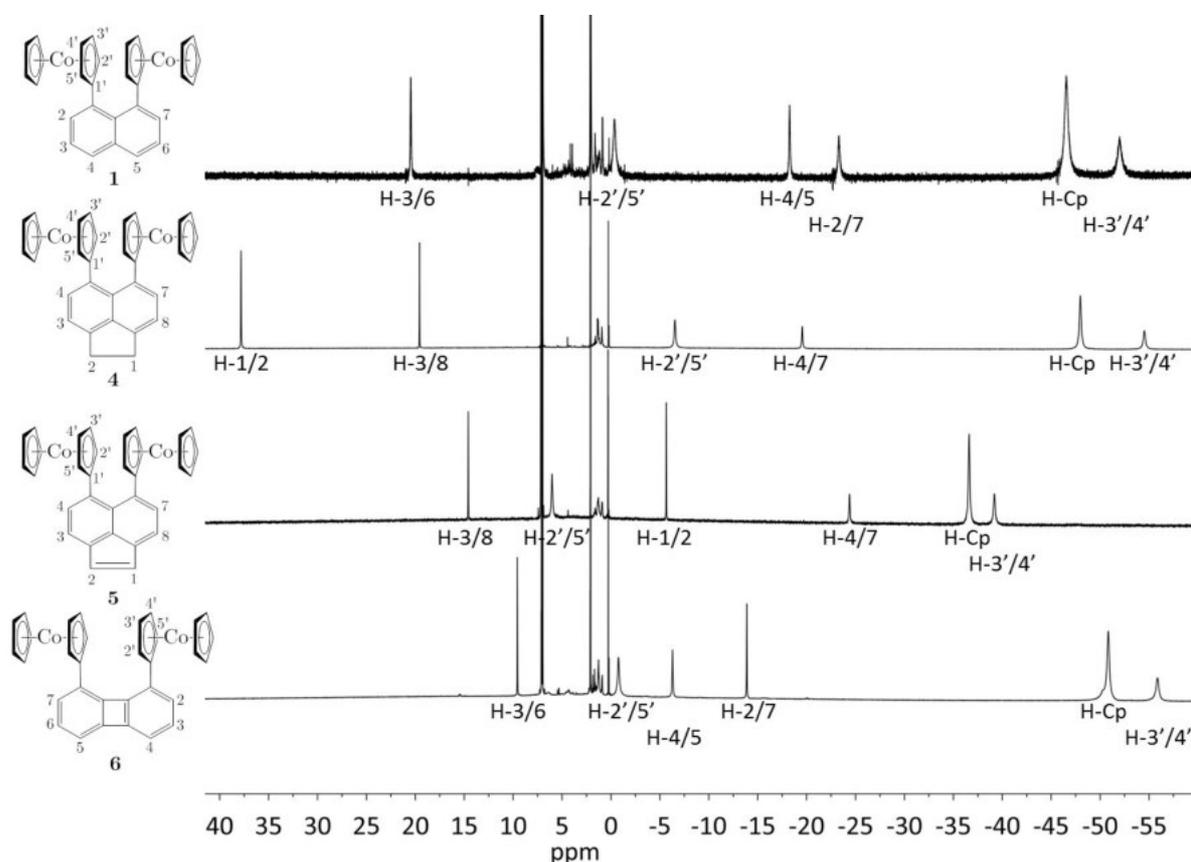


Abbildung 43: ^1H -NMR-Spektren von **1**, **4**, **5** und **6**; Toluol- d_8 , 400 MHz, 300 K

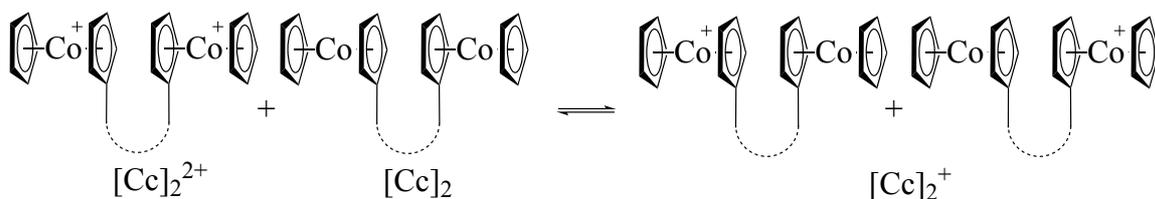
Zuordnung der ^1H -NMR-Signale

Aufgrund der paramagnetischen Natur und der geringen Löslichkeit der Biscobaltocen-Komplexe **1**, **4** und **5** war eine Strukturaufklärung sowie eine Zuordnung der ^1H -NMR-Signale mithilfe von ^{13}C - sowie 2D-NMR-Experimenten nicht möglich.

Für eine paramagnetische Spezies Cc , die auf NMR-Zeitskala einem schnellen Elektronenaustausch mit einer korrespondierenden diamagnetischen Spezies Cc^+ unterliegt, kann eine Zuordnung der ^1H -NMR-Signale allein durch die Durchführung von ^1H -NMR-Experimenten erfolgen. Das beobachtete, gemittelte Resonanzsignal δ_{exp} ist lediglich abhängig von den relativen Konzentrationen χ_{Cc^+} und χ_{Cc} der Spezies, welche die chemischen Verschiebungen δ_{Cc^+} und δ_{Cc} aufweisen:^[119]

$$\begin{aligned} \delta_{exp} &= \chi_{\text{Cc}^+} \delta_{\text{Cc}^+} + \chi_{\text{Cc}} \delta_{\text{Cc}} \\ \text{mit } \chi_{\text{Cc}^+} &= \frac{c_{\text{Cc}^+}}{c_{\text{Cc}^+} + c_{\text{Cc}}} \\ \chi_{\text{Cc}} &= \frac{c_{\text{Cc}}}{c_{\text{Cc}^+} + c_{\text{Cc}}} \end{aligned} \quad (35)$$

Für Mischungen der dikationischen und neutralen Spezies **1**/ $1(\text{BF}_4)_2$, **4**/ $4(\text{BF}_4)_2$ und **5**/ $5(\text{BF}_4)_2$ konnte nur ein symmetrischer Protonenresonanz-Signalsatz beobachtet werden. Da cyclovoltammetrische Messungen (vgl. Abschnitt 5.2.3) auf die Stabilität einer gemischtvalenten Spezies hindeuten, kann ein Gleichgewicht zwischen dikationischer, neutraler und gemischtvalenter Verbindung angenommen werden (Schema 19).



Schema 19: Schematische Darstellung der dikationischen $[\text{Cc}]_2^{2+}$, gemischtvalenten $[\text{Cc}]_2^+$ und neutralen $[\text{Cc}]_2$ zweikernigen Cobalt-Komplexe

Das gemittelte Signal dokumentiert einen schnellen Elektronenaustausch auf der NMR-Zeitskala zwischen der diamagnetischen Biscobaltocenium-Verbindung $[\text{Cc}]_2^{2+}$ mit der chemischen Verschiebung $\delta_{[\text{Cc}]_2^{2+}}$, der entsprechenden paramagnetischen Biscobaltocen-Verbindung $[\text{Cc}]_2$ mit zugehöriger chemischer Verschiebung $\delta_{[\text{Cc}]_2}$ und der gemischtvalenten Spezies $[\text{Cc}]_2^+$ mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{[\text{Cc}]_2^+}$.

Durch Variation der relativen Konzentrationen χ_4 und χ_5 ist es so möglich, die Signale der Biscobaltocen-Verbindungen **4** und **5** zuzuordnen (Abbildung 44 mittig/rechts). Bei den Auftragungen der experimentellen chemischen Verschiebung in Abhängigkeit von den relativen Konzentrationen fällt auf, dass nicht für alle Protonensignale ein linearer

Zusammenhang nach Gleichung 35 gefunden wird.

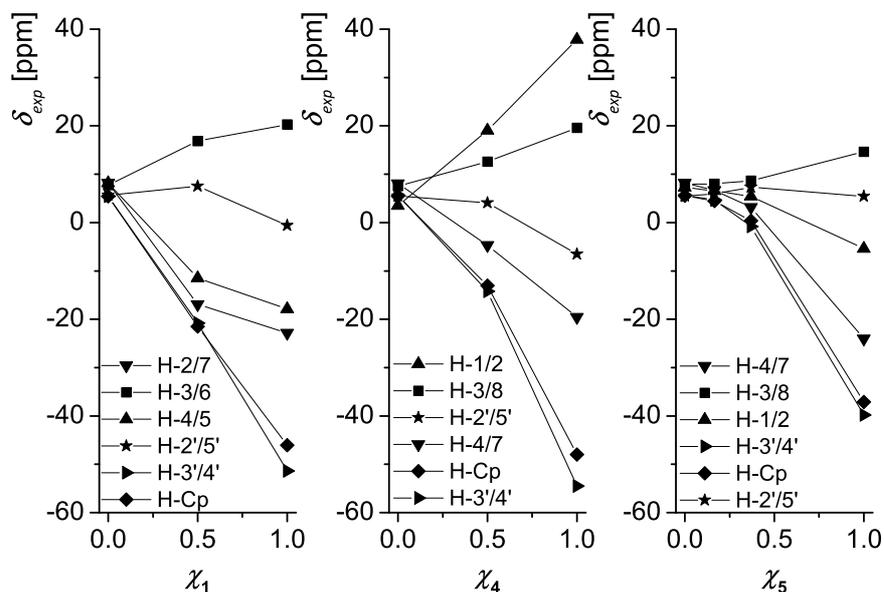


Abbildung 44: Zuordnung der ^1H -NMR-Resonanzen von **1** (links), **4** (mittig) und **5** (rechts) durch Variation der relativen Konzentration χ_{Cc}

Bei dem Acenaphthen-verbrückten zweikernigen Komplex **4** zeigt sich die Abweichung vom linearen Verlauf vor allem bei den Protonen der Cp-Liganden H-Cp, H-2'/5' und H-3'/4'. Der Acenaphthylen-verbrückte zweikernige Komplex **5** zeigt eine noch deutlichere Abweichung vom linearen Verhalten der Cp-Protonen H-Cp, H-2'/5' und H-3'/4' sowie der Protonen H-4/7 des verbrückenden Acenaphthylen-Substituenten. So durchläuft das Protonensignal H-2'/5' hierbei sogar ein Maximum. Diese Abweichungen lassen sich möglicherweise auf einen Wechsel des Lösungsmittels von Toluol- d_8 für die reduzierten Spezies zu Acetonitril- d_3 für die oxidierten Spezies zurückführen. Der Wechsel zu Tetrahydrofuran- d_8 oder Benzol- d_6 für die reduzierten Spezies zeigte allerdings nur geringfügige Auswirkungen auf die chemische Verschiebung der Signale. Es konnte zudem kein geeignetes Lösungsmittel für Bereich $0.5 < \chi_{Cc} < 1$ gefunden werden.

Aus dem nicht linearen Zusammenhang kann daher geschlossen werden, dass die in Gleichung 35 nicht berücksichtigten gemischtvalenten Komplexe **4**BF₄ bzw. **5**BF₄ in Lösung mit **4** und **4**(BF₄)₂ bzw. **5** und **5**(BF₄)₂ im Gleichgewicht stehen.

Zum Vergleich erfolgte eine Zuordnung der Protonenresonanzen an dem von *Pagels* synthetisierten Naphthalin-verbrückten Biscobaltocen-Komplex **1**^[57] (Abbildung 44 links). Auch bei dem Naphthalin-verbrückten Komplex können mithilfe der NMR-Spektroskopie die Signale einer gemittelten Spezies beobachtet werden. Es zeigen sich hier jedoch besonders starke Abweichungen von einem linearen Verlauf bei den Naphthalin-Protonen H-2/7 und H-4/5. Zudem durchläuft die chemische Verschiebung des Protonensignals des substituierten Cp-Liganden H-2'/5' in Abhängigkeit der relativen Konzentra-

tion genau wie in dem Fall des Acenaphthylen-verbrückten Biscobaltocen-Komplexes **5** ein Maximum. Die Protonen der Cp-Liganden H-Cp und H-3'/4' weisen hingegen einen nach Gleichung 35 erwarteten linearen Zusammenhang auf.

Für eine Zuordnung der Resonanzsignale zu bestimmten Protonen in paramagnetischen Komplexen kann auch eine genauere Betrachtung der Halbwertsbreiten herangezogen werden.^[119] Die Auftragung der Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ in Abhängigkeit der paramagnetischen chemischen Verschiebung δ_{para} des Biscobaltocen-Komplexes **4** (Abbildung 45) zeigt klar die Tendenz, dass Resonanzsignale mit einer großen chemischen Verschiebung größere Halbwertsbreiten aufweisen als Resonanzsignale mit geringerem Shift.

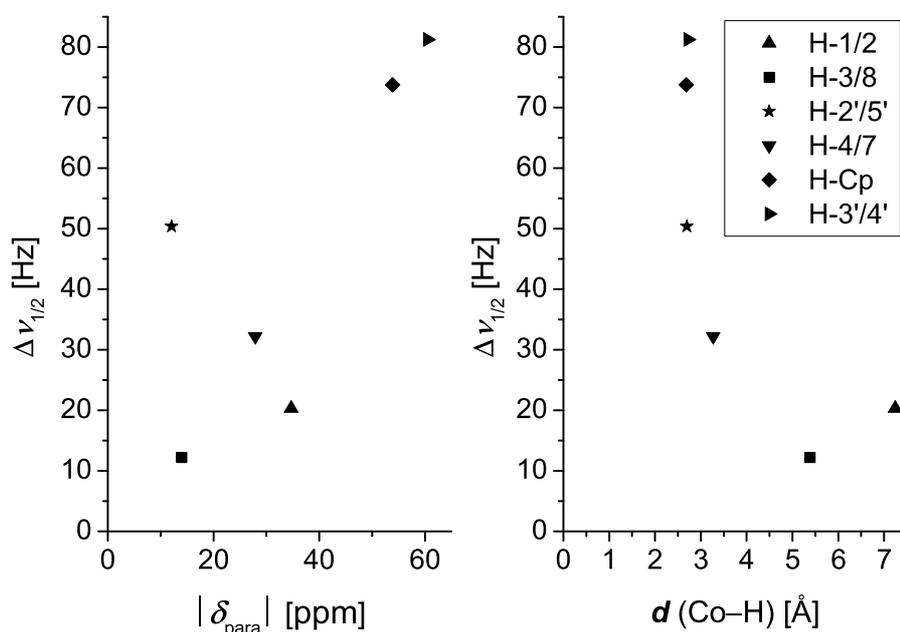


Abbildung 45: Zuordnung der Protonensignale in **4**: Abhängigkeit der Halbwertsbreite von der chemischen Verschiebung und dem Abstand Co-H; Toluol- d_8 , 400 MHz, 300 K

Eine Ausnahme bilden im Falle des NMR-Spektrums von Verbindung **4** die Resonanzsignale H-2'/5' sowie H-4/7, welche trotz ihrer nur geringen Verschiebung eine auffällig große Halbwertsbreite besitzen. Aus diesem Umstand kann geschlossen werden, dass diese Protonen sich sehr dicht am paramagnetischen Cobaltzentrum befinden, wodurch eine zusätzliche dipolare Relaxation zum Tragen kommt (vgl. Gl. 21). Und tatsächlich zeigt die Auftragung der Halbwertsbreite als Funktion des Abstandes zwischen Wasserstoff- und Cobalt-Atom, der näherungsweise aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse¹ (vgl. Abschnitt 5.2.2) bestimmt wurde, dass H-2'/5' und H-4/7 einen sehr geringen Abstand

¹Die hier angegebenen Abstände wurden aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelt und sind nur als grober Richtwert zu betrachten, da die geometrischen Positionen in Lösung stark von denen im Kristall abweichen können und die Wasserstoffatome mit dem *Riding*-Modell behandelt wurden, da eine exakte Lokalisierung der Wasserstoffatome nicht möglich ist.

zu dem Cobalt-Atom aufweisen und dieser mit $< 5 \text{ \AA}$ zu einer dominierenden dipolaren Relaxation beitragen könnte, die mit $1/r^6$ ins Gewicht fällt,^[119]. Für die Protonen H-4/7 kommt hinzu, dass der Abstand $d(\text{Co-H})$ durch die mögliche Libration der Cobaltocenyl-Substituenten in Lösung stark variieren kann und die Resonanz durch die Fluktuation des Magnetfeldes zusätzlich eine Linienverbreiterung erfahren kann.

Der Acenaphthen-verbrückte Biscobaltocen-Komplex **4**

Die chemische Verschiebung der Protonenresonanzen des Acenaphthen-verbrückten Biscobaltocen-Komplexes **4** nimmt mit sinkender Temperatur zu (Abbildung 46). In der *Curie*-Auftragung (Abbildung 46), bei der die experimentelle chemische Verschiebung δ_{exp} gegen die reziproke Temperatur T^{-1} aufgetragen wird, lässt sich ein linearer Zusammenhang in dem untersuchten Temperaturbereich entsprechend Gleichung 36^[23] erkennen.

$$\delta_{exp} = \frac{Ag_e\mu_B S(S+1)}{3\frac{\gamma_H}{2\pi}k_B T} + \delta_{dia} \quad (36)$$

Die angepassten Parameter, die Hyperfeinkopplungskonstante A und der diamagnetische Beitrag der chemischen Verschiebung δ_{dia} der Protonensignale sind in Tabelle 22 zusammengefasst. Als g -Faktor wurde der des freien Elektrons g_e angenommen.

Tabelle 22: Parameter (Standardfehler) der linearen Anpassung der VT-¹H-NMR-Messungen von Verbindung **4** an Gleichung 36; Toluol-d₈, 400 MHz; $\delta_{dia, 4(BF_4)_2}$: chemische Verschiebung der entsprechenden diamagnetischen Biscobaltocenium-Verbindung **4**(BF₄)₂ (CD₃CN, 300 MHz, 300 K)

Signal	A [MHz]	δ_{dia}	R^2	$\delta_{dia, 4(BF_4)_2}$
H-1/2	1.99(1)	-15.7(3)	0.99974	3.49
H-3/8	0.665(3)	1.7(1)	0.99976	7.55
H-2'/5'	0.57(1)	-22.0(3)	0.99704	5.46
H-4/7	-1.543(7)	21.8(2)	0.9998	8.09
H-Cp	-1.975(7)	4.8(2)	0.9999	5.47
H-3'/4'	-2.486(8)	12.0(3)	0.9999	5.62

Der lineare Verlauf der *Curie*-Auftragung deutet auf ideales *Curie*-Verhalten zwischen 20 und -60 °C hin. Die erhaltenen Werte der y -Achsenabschnitte δ_{dia} zeigen eine starke Abweichung von den erwarteten Werten der reinen diamagnetischen Verschiebung, welche den chemischen Verschiebungen der entsprechenden Biscobaltocenium-Verbindung **4**(BF₄)₂ entsprechen sollten. Dies kann einerseits als ein Hinweis auf eine sehr schwache intramolekulare Austauschwechselwirkung gedeutet werden, welche zu einer geringfügigen Abweichung von der Linearität führt. Die Temperaturabhängigkeit der Protonensignale konnte jedoch nicht für ein magnetisch gekoppeltes $S_1 = S_2 = 1/2$ Dimer simuliert werden. Andererseits muss bedacht werden, dass die Extrapolation bei einem sehr kleinen Messbereich, welcher durch Siede- und Gefrierpunkt des Lösungsmittels beschränkt wird, zu einem großen Fehler der Regressionswerte führen kann.

Zudem wurde für die Anwendung von Gleichung 36 auf Verbindung **4** näherungsweise angenommen, dass die paramagnetische chemische Verschiebung allein durch eine Kontakt-Wechselwirkung verursacht wird und dass der Beitrag durch dipolare Kopplungen vernachlässigt werden kann.^[23] Der dipolare Beitrag der chemischen Verschiebung

kann für einen axialen, paramagnetischen Komplex mit $S = 1/2$, bei dem das Elektron an dem Metallzentrum lokalisiert ist, mithilfe von Gleichung 37 abgeschätzt werden:

$$\delta_T^{\text{dip}} = \frac{\mu_0 \mu_B^2 S(S+1)}{4\pi 9k_B T} (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \frac{1}{R^3} (3\cos^2\Omega - 1) \quad (37)$$

Für die Abschätzung wurden die ESR-Parameter der axialen Stammverbindung Cobaltocen ($g_{\parallel} = 1.86$, $g_{\perp} = 1.69$)^[81] herangezogen, da vom Biscobaltocen-Komplex **4** keine ESR-Parameter ermittelt werden konnten. Die Geometriefaktoren R und Ω wurden aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **4** ermittelt (vgl. Abschnitt 5.2.2). Aus der Abschätzung der dipolaren chemischen Verschiebung (Tabelle 23) zeigt sich, dass der dipolare Beitrag im Verhältnis zu der experimentellen chemischen Verschiebung für die meisten Protonen der Verbindung **4** vernachlässigt werden kann. Für die nur wenig hochfeldverschobenen Protonen des Cp-Liganden H-2'/5' kann der dipolare Beitrag allerdings ins Gewicht fallen. Auch für die Protonen des Acenaphthen-Substituenten H-4/7 wird ein bemerkenswert hoher Beitrag von -2.78 ppm erhalten, was auf die spezielle geometrische Position dieser Protonen in geringem Abstand zum Cobalt-Atom zurückzuführen ist. Durch die mögliche Libration der Cobaltocenyl-Substituenten in Lösung ist dieser Beitrag zudem aufgrund der Winkel- und Abstandsabhängigkeit starken Schwankungen unterworfen. Es kann gefolgert werden, dass die in der linearen Anpassung nicht berücksichtigten dipolaren Beiträge zu den leicht abweichenden angepassten diamagnetischen Beiträgen beisteuern.

Tabelle 23: Geometriefaktoren Ω und R aus Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **4** und der sich daraus ergebende dipolare Beitrag der chemischen Verschiebung δ_T^{dip} der Protonen in **4** bei 300 K

Proton	R^{\dagger} [Å]	Ω^{\ddagger} [°]	δ_T^{dip} [ppm]
H-Cp	2.6717(9) – 2.785(1)	49.56(3) – 51.94(2)	0.766 – 1.27
H-2'/5'	2.705(1), 2.670(1)	52.20(2), 52.60(3)	0.671, 0.585
H-3'/4'	2.7563(9), 2.718(1)	50.87(3), 51.90(3)	0.971, 0.739
H-4/7	3.292(1)	82.59(4)	-2.78
H-3/8	5.450(1)	86.64(4)	-0.638
H-1/2	7.794(1), 7.435(1)	74.93(4), 82.55(4)	-0.176 , -0.241

[†] R gibt den Abstand zwischen Co-Zentralatom und dem betrachteten Kern an; [‡] Ω wurde als Winkel zwischen dem Zentroid^[69] der C-Atome des Cp-Liganden, dem Co-Zentralatom und dem entsprechenden H-Atom ermittelt.

Weiterhin könnte ein nicht linearer Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung und der reziproken Temperatur auch auf eine temperaturabhängige Änderung der molekularen Konformation zurückzuführen sein. So wurden von Köhler *et al.*^[52] umfangreiche NMR-Studien an unterschiedlich substituierten Cobaltocen-Derivaten durchgeführt, die eine Abweichung vom linearen Verhalten aufweisen. Unter Berücksichtigung dessen ist es erwähnenswert, dass die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten mehrkernigen

Cobaltocen-Derivate **1**^[57], **4** sowie **2** und **3** keine derart ausgeprägte Abweichung vom linearen Verhalten in dem untersuchten Temperaturbereich zeigen.

Die für Verbindung **4** beobachtete Temperaturabhängigkeit zeigt jedoch große Ähnlichkeit mit der des Naphthalin-verbrückten Biscobaltocen-Komplexes **1**^[57], welcher mit einer intramolekularen Austauschkopplung von -28 cm^{-1} in Lösung ebenfalls ein *Curie*-Verhalten aufweist (vgl. Abschnitt 5.1.4).

Im Vergleich zu unsubstituiertem Cobaltocen, für das eine experimentelle Hyperfeinkopplung von $A = -2.39, -2.49\text{ MHz}$ (mit $g = 1.7$)^[51,79] bzw. $A = -2.13\text{ MHz}$ (mit $g = 1.87$)^[80] berichtet wurde, zeigen die Hyperfeinkopplungen der Cp-Protonen in **4** vergleichsweise geringe Werte. Besonders auffällig ist hier die sehr geringe Hyperfeinkopplung der Cp-Protonen H-2'/5' von nur 0.57 MHz , welche zudem ein anderes Vorzeichen besitzt. Die Protonen des Acenaphthen-Substituenten H-1/2 weisen hingegen eine auffällig große Hyperfeinkopplung von 1.99 MHz auf, welche vergleichbar mit der der Cp-Liganden-Protonen (H-Cp) ist. Darin zeigt sich, dass in dem Acenaphthen-verbrückten Biscobaltocen-Komplex **4** Spindichte von dem Cobalt-Zentralatom nicht nur auf die Cp-Liganden, sondern auch auf den verbrückenden Aromaten übertragen wird.

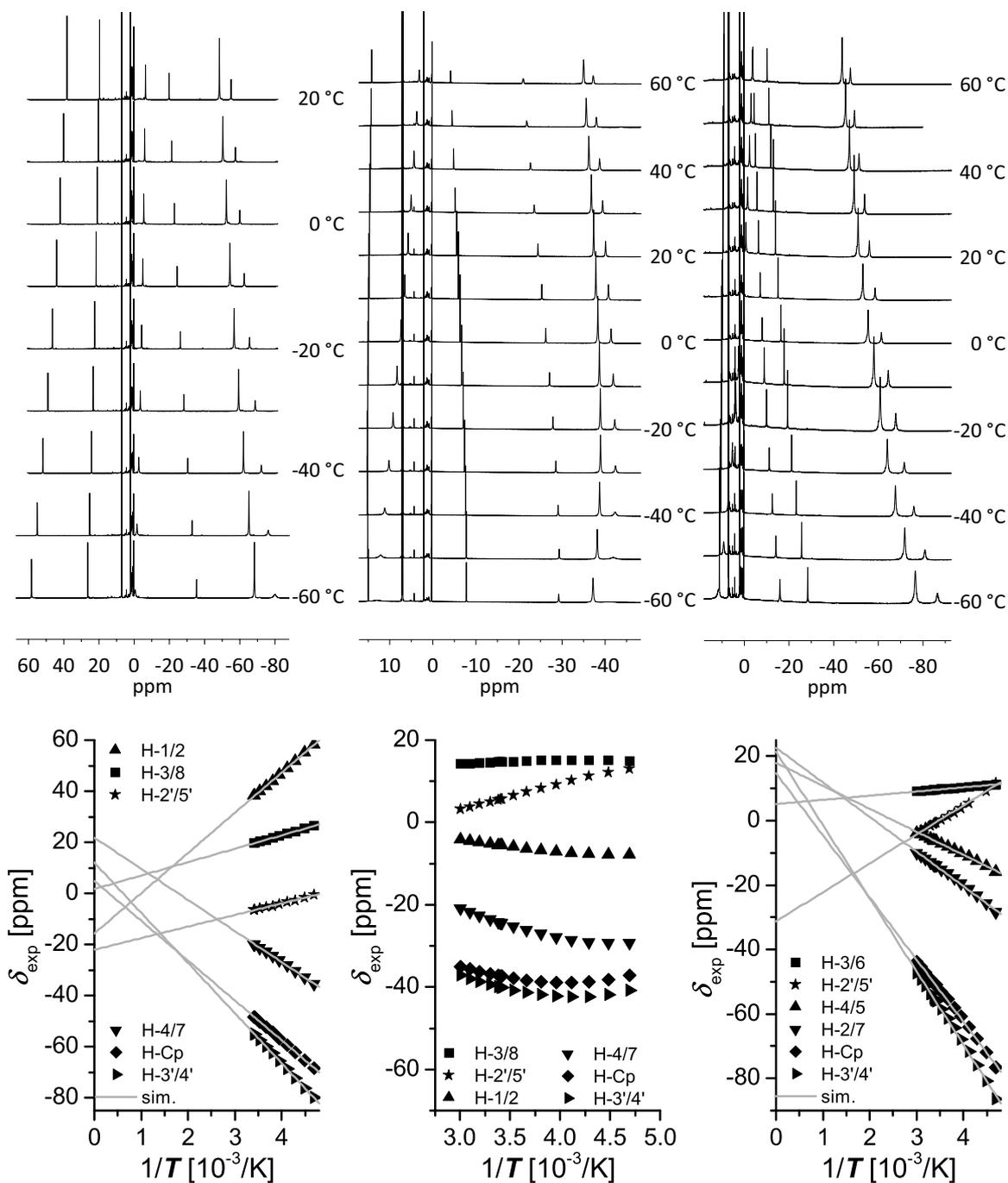


Abbildung 46: VT-¹H-NMR-Spektren (oben) und Curie-Auftragung der VT-¹H-NMR-Messungen (unten) von **4** (links), **5** (mittig) und **6** (rechts); Toluol-d₈, 400 MHz

Der Acenaphthylen-verbrückte Biscobaltocen-Komplex **5**

Im direkten Vergleich zu den anderen zweikernigen Cobaltocen-Verbindungen zeigen die Signale der Verbindung **5** im ^1H -NMR-Spektrum eine deutlich geringere chemische Verschiebung (Abbildung 43). So weisen die Protonen der Cp-Liganden (H-Cp, H-3'/4') mit einer chemischen Verschiebung von -36.6 und -39.2 ppm eine deutlich geringere Hochfeldverschiebung auf als entsprechende Protonen der Verbindungen **1**, **4** und **6**. Die Protonen des Cp-Liganden H-2'/5' sind sogar im Gegensatz zu entsprechenden Protonen der anderen Verbindungen geringfügig tieffeldverschoben.

^1H -NMR-Experimente bei variierender Temperatur zeigen, dass die chemische Verschiebung der Protonensignale zunächst mit sinkender Temperatur zunimmt, ein Maximum durchläuft und dann wiederum abnimmt (Abbildung 46). Die chemische Verschiebung zeigt im Gegensatz zu **1**^[57] und **4** keinen linearen Zusammenhang zu der reziproken Temperatur, wie es laut Curie-Gesetz (Gl. 36) zu erwarten wäre (Abbildung 46). Dieses Verhalten ist ein typischer Hinweis auf ein Spin-Gleichgewicht zwischen einem $S = 0$ Grundzustand und einen $S = 1$ angeregtem Zustand. Die Besetzung des paramagnetischen Triplett- und des diamagnetischen Singulett-Zustandes ist temperaturabhängig und beeinflusst daher die VT-NMR-Spektren. Der Energieunterschied zwischen den Zuständen des zweikernigen $S_1 = S_2 = 1/2$ entspricht der Austauschkopplungskonstanten $-2J_{12}$ unter Anwendung des Heisenberg-Hamilton-Operators:

$$\hat{\mathcal{H}} = -2J_{12}S_1S_2 \quad (38)$$

Für die Temperaturabhängigkeit der experimentellen chemischen Verschiebung δ_{exp} ergibt sich dann^[23]:

$$\delta_{\text{exp}} = \frac{Ag_e\mu_B}{\frac{\gamma_{\text{H}}}{2\pi}k_{\text{B}}T} \left[3 + \exp\left(\frac{-2J_{12}}{k_{\text{B}}T}\right) \right]^{-1} + \delta_{\text{dia}} \quad (39)$$

Hierbei wird in erster Näherung davon ausgegangen, dass die paramagnetische chemische Verschiebung des Biscobaltocen-Komplexes **5** allein auf Fermi-Kontakt-Wechselwirkungen zurückzuführen ist und dipolare Beiträge vernachlässigt werden können, wie es bereits in zweikernigen Kupfer-Komplexen^[120,121] und auch zweikernigen Metallocen-Komplexen^[122] gezeigt werden konnte.

Die Anpassung der VT- ^1H -NMR-Daten von Verbindung **5** an Gleichung 39 (Abbildung 47) bestätigt eine moderate antiferromagnetische Austauschkopplung von $J_{12} = -127 \text{ cm}^{-1}$ zwischen den beiden Cobaltocen-Einheiten (Tabelle 24). Die angepassten Austauschkopplungen der einzelnen Protonensignale zeigen hierbei gute Übereinstimmungen. Nur das ^1H -NMR-Signal der Cp-Protonen H-2'/5' zeigt eine deutlich unterschiedliche Temperaturabhängigkeit und liefert eine bedeutend kleinere antiferromagnetische Austauschkopplung. Dies könnte auf die von Köhler beschriebene Cobaltocen-

Anomalie^[52] zurückzuführen sein. Zudem zeigen die angepassten diamagnetischen Verschiebungen δ_{dia} sämtlicher Protonen der Verbindung **5**, ähnlich wie schon bei den linearen Anpassungen der Komplexe **1** und **4** beobachtet, große Abweichungen von den erwarteten Werten. Dies kann durch schwache dipolare Beiträge verursacht werden, welche nicht in der Anpassung berücksichtigt wurden.

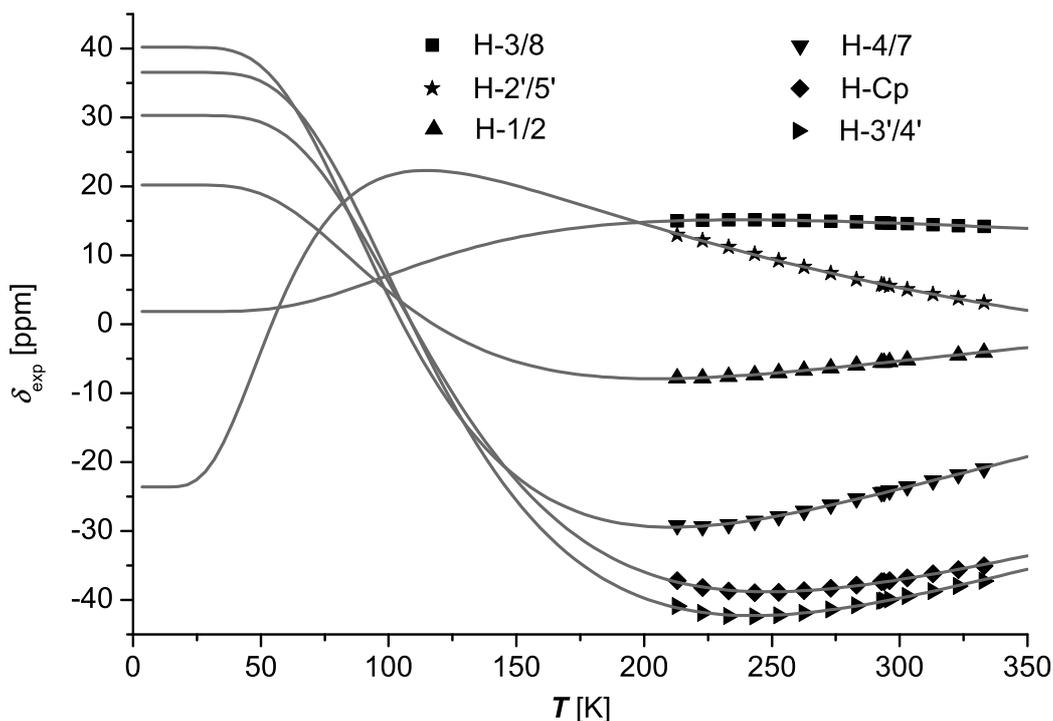


Abbildung 47: Ermittlung der magnetischen Austauschkopplung von **5** in Lösung (Toluol- d_8 , 400 MHz, 213–333 K)

Tabelle 24: Parameter (Standardfehler) der Anpassung der VT- ^1H -NMR-Experimente von Verbindung **5** an Gl. 39; $\delta_{dia, \mathbf{5}(\text{BF}_4)_2}$: chemische Verschiebung der entsprechenden diamagnetischen Biscobaltocenium-Verbindung $\mathbf{5}(\text{BF}_4)_2$ (CD_3CN , 400 MHz, 300 K); † nicht im Mittelwert berücksichtigt

Signal	A [MHz]	J [cm^{-1}]	δ_{dia} [ppm]	$\delta_{dia, \mathbf{5}(\text{BF}_4)_2}$ [ppm]
H-3/8	0.80(3)	-132.1(6)	1.8(4)	7.89
H-2'/5'	1.33(9)	-64(5) [†]	-24(1)	5.50
H-1/2	-1.43(7)	-114(2)	20(1)	7.24
H-4/7	-3.7(2)	-117(1)	40(2)	8.15
H-Cp	-4.3(2)	-138.4(4)	30(2)	5.52
H-3'/4'	-4.8(2)	-135.0(5)	37(3)	5.50
-127 ± 10				

Der Biphenylen-verbrückte Biscobaltocen-Komplex **6**

Im Vergleich zu zweikernigen Cobaltocen-Komplexen mit Naphthalin- und Acenaphthen-Klammer zeigt sich zunächst, dass der Biphenylen-verbrückte Komplex **6** ein ähnliches $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufweist. Die Protonen des unsubstituierten Cp-Liganden zeigen mit -50.19 ppm die für Cobaltocen^[123] typische Hochfeldverschiebung im ähnlichen Bereich wie entsprechende Signale in **1**^[57] und **4** (Abbildung 43).

Eine stärker hochfeldverschobene Protonenresonanz bei -55.09 ppm kann in Analogie zu den Verbindungen **1**, **4** und **5**, den Protonen H-3'/4' der substituierten Cp-Liganden zugeordnet werden. Die Protonen H-2'/5' zeigen hingegen nur eine sehr geringe Hochfeldverschiebung von -1.06 ppm. Erwähnenswert ist, dass die Protonensignale der Biphenylenbrücke im Vergleich zu den Protonen der anderen verbrückenden Aromaten nur sehr geringe chemische Verschiebungen alternierend zu hohem und tieferem Feld aufweisen: H-2/7 -13.53 ppm, H-3/6 9.52 ppm, H-4/5 -6.06 ppm.

In den Messungen der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **6** bei variabler Temperatur (Abbildung 46) zeigt sich eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Protonensignale der Cp-Liganden H-Cp und H-3'/4' sowie H-2'/5'. Erstere erfahren bei abnehmender Temperatur eine zunehmende Verschiebung zu höherem Feld, während letzteres zu tieferem Feld verschoben wird.

Die Auftragung der experimentellen chemischen Verschiebung gegen die reziproke Temperatur (Abbildung 46) deutet auf den ersten Blick auf ein lineares *Curie*-Verhalten hin. Die lineare Regression entsprechend der Gleichung 36 lieferte die in Tabelle 25 angegebenen Parameter.

Tabelle 25: Erhaltene Parameter (Standardfehler) der linearen Regression der VT- $^1\text{H-NMR}$ -Experimente von Verbindung **6** an Gl. 36; $\delta_{\text{dia},\mathbf{6}(\text{BF}_4)_2}$: chemische Verschiebung der entsprechenden diamagnetischen Biscobaltocenium-Verbindung **6**(BF₄)₂ (CD₃CN, 500 MHz, 300 K)

Signal	A [MHz]	δ_{dia} [ppm]	R^2	$\delta_{\text{dia},\mathbf{6}(\text{BF}_4)_2}$ [ppm]
H-3/6	0.164(5)	5.2(1)	0.98471	7.05
H-2'/5'	1.14(2)	$-31.3(6)$	0.99493	5.53
H-4/5	$-0.91(1)$	18.0(4)	0.99645	6.88
H-2/7	$-1.36(2)$	22.6(6)	0.99642	7.16
H-Cp	$-2.44(3)$	14.7(8)	0.9979	5.53
H-3'/4'	$-2.88(3)$	21.4(9)	0.99809	5.53

Die erhaltenen Hyperfeinkopplungskonstanten A deuten auf sehr hohe negative Spindichten an den Protonen der Cp-Liganden H-Cp und H-3'/4' hin, die geringfügig größer sind als bei den zweikernigen Naphthalin- und Acenaphthen-verbrückten Komplexen **1** und **4** und zudem denen der unsubstituierten Stammverbindung Cobaltocen^[51,79,80] entsprechen. Die Cp-Protonen H-2'/5' weisen hingegen eine deutlich geringere positive Spindichte auf. Die Protonen des verbrückenden Biphenylen-Substituenten zeigen im

Vergleich zu denen von Verbindungen **1** und **4** eine deutlich geringere Spindichte. Es kann daher angenommen werden, dass hier deutlich weniger Spindichte auf den verbrückenden Aromaten übertragen wird.

Weiterhin zeigt sich, dass die erhaltenen diamagnetischen Verschiebungen δ_{dia} der Protonensignale stark von den chemischen Verschiebungen $\delta_{\text{dia},\mathbf{6}(\text{BF}_4)_2}$ der korrespondierenden Biscobaltocenium-Verbindung $\mathbf{6}(\text{BF}_4)_2$ abweichen, wie es auch schon für die Verbindungen **1**, **4** und **5** beobachtet werden konnte. Zudem ist eine Abweichung von dem ideal linearen *Curie*-Verhalten in Form einer leichten Krümmung in der Auftragung zu erkennen, welche sich in den Determinationskoeffizienten R^2 bemerkbar macht. So sind die hier erhaltenen R^2 -Werte geringer als jene, welche für die lineare Regression der Naphthalin- und Acenaphthen-verbrückten Verbindungen **1** und **4** erhalten wurden. Als möglicher Grund für diese Abweichung kommen wiederum die von *Köhler* beschriebene Cobaltocen-Anomalie^[52] oder in Gleichung 36 nicht berücksichtigte dipolare Beiträge in Betracht. Eine weitere mögliche Erklärung ist, dass sich durch die geringen Determinationskoeffizienten eine magnetische Austauschwechselwirkung zwischen den beiden paramagnetischen Zentren andeutet.

Es wurde folglich der Versuch unternommen, die Temperaturabhängigkeit der Protonensignale als magnetisch gekoppeltes Dimer entsprechend Gleichung 39 zu beschreiben (Abbildung 48). Die Anpassung der Daten lieferte die in Tabelle 26 zusammengestellten Parameter.

Hierbei wurde für alle Protonenresonanzen bis auf die Resonanz H-2'/5' in guter Übereinstimmung eine geringe ferromagnetische Austauschkopplungskonstante von 60 cm^{-1} bestimmt. Die sehr großen Standardfehler der erhaltenen Parameter zeigen jedoch, dass diese Werte mit Vorsicht zu betrachten sind, da geringe Austauschwechselwirkungen in dem messbaren Temperaturbereich nur geringe Auswirkungen auf die Temperaturabhängigkeit der Signale haben. Die Determinationskoeffizienten der Anpassung sind hierbei vergleichbar mit denen der linearen Anpassung. Die Frage nach dem magnetischen Verhalten des zweikernigen Biphenylen-verbrückten Cobaltocen-Komplexes in Lösung kann mithilfe von VT-NMR-Spektroskopie daher nicht zweifelsfrei beantwortet werden.

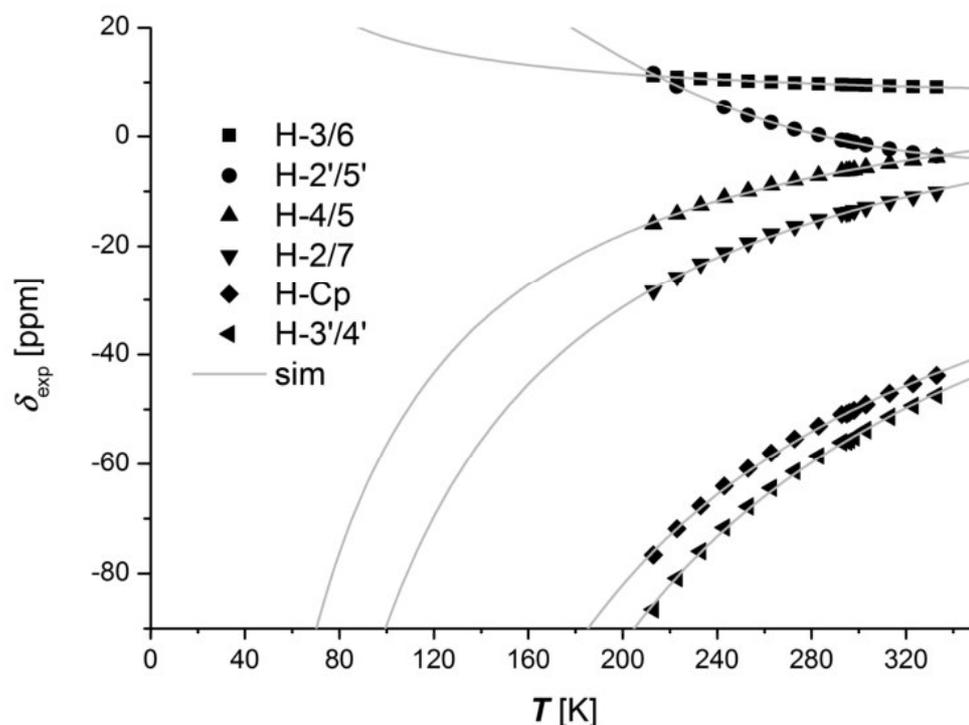


Abbildung 48: Ermittlung der magnetischen Austauschkopplung von **6** in Lösung (Toluol- d_8 , 400 MHz, 213–333 K)

Tabelle 26: Erhaltene Parameter (Standardfehler) der Anpassung der VT- ^1H -NMR-Experimente von Verbindung **6** an Gl. 39; $\delta_{\text{dia, } \mathbf{6}(\text{BF}_4)_2}$: chemische Verschiebung der entsprechenden diamagnetischen Biscobaltocenium-Verbindung $\mathbf{6}(\text{BF}_4)_2$ (CD_3CN , 500 MHz, 300 K)

Signal	A [MHz]	J [cm^{-1}]	δ_{dia} [ppm]	R^2	$\delta_{\text{dia, } \mathbf{6}(\text{BF}_4)_2}$ [ppm]
H-3/6	0.1(3)	60(1138)	6(3)	0.99888	7.05
H-2'/5'	-4.48(6)	-225(3)	39(1)	0.99924	5.53
H-4/5	-0.7(30)	60(1869)	16(29)	0.99712	6.88
H-2/7	-1(5)	60(1877)	19(43)	0.99709	7.16
H-Cp	-2(6)	60(1342)	8(56)	0.99841	5.53
H-3'/4'	-2(6)	60(1210)	14(60)	0.99858	5.53

5.2.7 Magnetisches Verhalten im Festkörper

Die magnetischen Eigenschaften der Acenaphthen- und Acenaphthylen-verbrückten Biscobaltocen-Komplexe **4** und **5** im Festkörper wurden mithilfe eines Vibrating-Sample-Magnetometers zwischen 3 und 300 K bei Feldstärken von 0.1 und 1 T ermittelt. Im Gegensatz zu magnetischen Messungen in Lösung können im Festkörper, neben der intramolekularen Austauschkopplung, auch intermolekulare magnetische Wechselwirkungen eine Rolle spielen.

Der Acenaphthen-verbrückte Biscobaltocen-Komplex **4**

Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität χ , der reziproken Suszeptibilität χ^{-1} und des effektiven magnetischen Momentes μ_{eff} einer *Field-Cooled*- (FC) Messung des zweikernigen Cobaltocen-Komplexes **4** bei 1 T ist in Abbildung 49 aufgetragen.

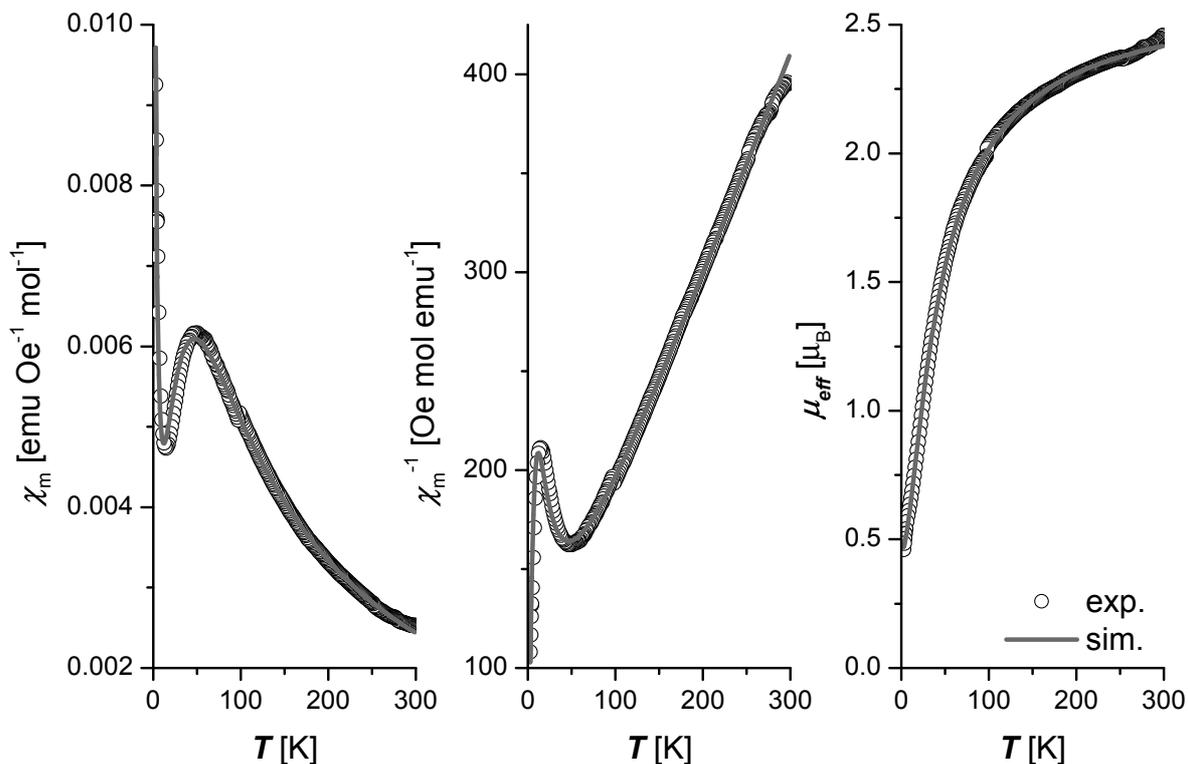


Abbildung 49: Suszeptibilität χ , reziproke Suszeptibilität χ^{-1} sowie effektives magnetisches Moment μ_{eff} als Funktion der Temperatur T von **4** (FC, 1 T)

Die Suszeptibilität steigt hier anfangs mit sinkender Temperatur zunehmend an und durchläuft bei etwa 49 K ein Maximum und fällt nun zunächst wieder ab. Dieser Verlauf ist charakteristisch für eine antiferromagnetische Wechselwirkung. Ab circa 14 K steigt die Suszeptibilität allerdings nach Durchlaufen eines Minimums erneut an. Dieser Verlauf lässt sich durch geringe Spuren an paramagnetischen Verunreinigungen erklären,

wie sie bei der Probenpräparation durch partielle Oxidation entstanden sein könnten (vgl. Kapitel 8). Die Auftragung der reziproken Suszeptibilität zeigt zudem eine geringe Abflachung der Kurve bei zunehmender Temperatur ab circa 250 K. Dies kann zum einen an einer Messungenauigkeit aufgrund der sehr geringen Suszeptibilität der Probe bei hohen Temperaturen liegen. Zum anderen kann es ein Hinweis auf einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP) der Probe sein. Bei der Festkörper-VSM-Messung ergibt sich für das effektive magnetische Moment bei 300 K ein Wert von $\mu_{\text{eff,VSM}} = 2.46 \mu_{\text{B}}$. Dieser Wert konnte auch in Lösung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Messungen nach Evans^[124] mit $\mu_{\text{eff,Evans}} = 2.32 \mu_{\text{B}}$ bestätigt werden und liegt im Bereich des erwarteten effektiven magnetischen Moments für ein nicht wechselwirkendes $S_1 = S_2 = 1/2$ Spinsystem, wie es mithilfe der *Spin-only*-Formel^[21] zu $\mu_{\text{eff,SO}} = 2.45 \mu_{\text{B}}$ bestimmt werden kann. Dennoch deutet der weitere Verlauf des effektiven magnetischen Momentes, welches mit sinkender Temperatur zunächst annähernd konstant bleibt und ab circa 150 K zunehmend stark abnimmt auf eine antiferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen den beiden Cobaltocen-Einheiten hin.

Mithilfe des Programms *JulX*^[82] konnten die experimentellen Werte als ein magnetisch gekoppeltes Dimer entsprechend dem in Gleichung 5 gezeigten *Hamilton*-Operators mit $S_1 = S_2 = 1/2$ simuliert werden.

Die Parameter der Anpassung für das magnetische Verhalten von Verbindung 4 sind in Tabelle 27 zusammengefasst. Es ergibt sich eine Austauschkopplungskonstante von $J_{12} = -42.3 \text{ cm}^{-1}$, welche eine zuvor bereits durch den Kurvenverlauf vermutete schwache antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den beiden $S = 1/2$ Cobaltocen-Einheiten der zweikernigen Verbindung bestätigt. Diese ist geringfügig größer als die zuvor im Rahmen einer SQUID-Messung bestimmte Austauschkopplungskonstante des Naphthalin-verbrückten zweikernigen Cobaltocen-Komplexes **1**^[57]. Zudem kann eine *Weiss*-Konstante mit $\Theta_{\text{W}} = -23.1 \text{ K}$ ermittelt werden, welche bedeutend größer als die für Verbindung **1** ermittelte ist. Die Kristallstruktur der Verbindung 4 (Abbildung 36) wurde bereits in Abschnitt 5.2.2 diskutiert. An dieser Stelle soll noch einmal auf die Bedeutung von dreidimensionalen intermolekularen Wechselwirkungen im Festkörper verwiesen werden, die bei tiefen Temperaturen den Verlauf der Auftragungen der magnetischen Messungen stark beeinflussen können. Im Besonderen in der Auftragung des effektiven magnetischen Momentes zeigt sich mit abnehmender Temperatur bei 10 K zunächst eine Stagnation der Abnahme, es wird nun ein Wendepunkt durchlaufen und bei Temperaturen $T < 5 \text{ K}$ fällt das effektive magnetische Moment erneut stark ab. Ein vergleichbarer Kurvenverlauf konnte für reines Cobaltocen^[43–45] beobachtet werden, in dem Wechselwirkungen rein intermolekularer Natur sind.

Von *Steenbock*^[59] durchgeführte DFT-Berechnungen lieferten bedeutend kleinere antiferromagnetische Austauschkopplungen $J_{12,\text{DFT}}$ (Tabelle 27) für den Acenaphthen-verbrückten Biscobaltocen-Komplex **4**, während eine etwas geringere Austauschkopplung

lung mit -16 bis -18 cm^{-1} für den Naphthalin-verbrückten Komplex **1** erhalten werden konnte. Diese Abweichung ist darauf zurückzuführen, dass der für die Berechnung der Austauschkopplung herangezogene Winkel der optimierten Struktur^[59] von **4** stark von der mithilfe von Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelten Struktur (vgl. Abschnitt 5.2.2) abweicht. Mithilfe von winkelabhängigen DFT-Studien konnte ein starker Einfluss des Winkels zwischen Ebene der Cp-Liganden und Ebene des verbrückenden Aromaten (Ebene_{Cp}-Ebene_{Aromat}) aufgezeigt werden.^[59] Unter Verwendung der experimentellen Struktur von **4** konnte so eine etwas größere Austauschkopplung von -16 cm^{-1} berechnet werden.

Tabelle 27: Simulierte^[82] und berechnete (TPSSH / def2-TZVP)^[59] Parameter der magnetischen Festkörper-Messungen von den Biscobaltocen-Komplexen **4**, **5** und **1**^[57] (VSM: FC, 1 T)

	4	5	1 ^[57]
$J_{12} [\text{cm}^{-1}]$	-42.3	-125.2	-28.1
$J_{12,DFT} [\text{cm}^{-1}]$	$-0.2^\dagger, -3.3(-15.8^*)^\ddagger$	$-120.7^\dagger, -128.5^\ddagger$	$-15.7^\dagger, -18.2^\ddagger$
$g_1 = g_2$	2.20	2.18	1.85
$\Theta_W [\text{K}]$	-23.1	-10.9	-1.6
$PI (S = 1/2) [\%]$	6.5	5.5	5.0
$T_N [\text{K}]$	≈ 49	≈ 207	≈ 48
$\mu_{\text{eff,VSM}} [\mu_B]$	2.46	2.09	2.15
$\mu_{\text{eff,Evans}}^\# [\mu_B]$	2.32	2.13	k.A.

Erhalten durch † Broken-Symmetry^[84]- und ‡ Green's-Funktions^[85,86]-Ansatz der Geometrie-optimierten Strukturen /*der mittels Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Struktur; $^\#$ Bestimmung in Lösung mittels *Evans*-NMR-Methode^[124]

Der Acenaphthylen-verbrückte Biscobaltocen-Komplex **5**

Die Auftragung der Suszeptibilität χ , der reziproken Suszeptibilität χ^{-1} und des effektiven magnetischen Momentes μ_{eff} des Acenaphthylen-verbrückten zweikernigen Cobaltocen-Komplexes **5** als Funktion der Temperatur T einer FC-Messung bei 1 T sind in Abbildung 50 gezeigt.

Genau wie bei den zweikernigen Cobaltocen-Komplexen **1**^[57] und **4** steigt hier die Suszeptibilität zunächst mit abnehmender Temperatur an und durchläuft dann aber bereits bei etwa 207 K ein breites Maximum und fällt zunächst wieder ab. Die Tatsache, dass ein Maximum bei höheren Temperaturen durchlaufen wird, liefert einen ersten Hinweis auf eine im Vergleich zu Verbindung **1** und **4** stärker ausgeprägte antiferromagnetische Austauschwechselwirkung. Darauf deutet auch das bei 300 K ermittelte effektive magnetische Moment von $\mu_{\text{eff,VSM}} = 2.09 \mu_B$ im Festkörper hin, welches eine starke Abweichung von dem mittels *Spin-Only*-Formel^[21] berechneten Erwartungswert eines nicht wechselwirkenden $S_1 = S_2 = 1/2$ Spinsystems von $\mu_{\text{eff,SO}} = 2.45 \mu_B$ aufweist. Das geringe magnetische Moment zeigte sich auch in Lösung und wurde mithilfe von ^1H -NMR-Messungen

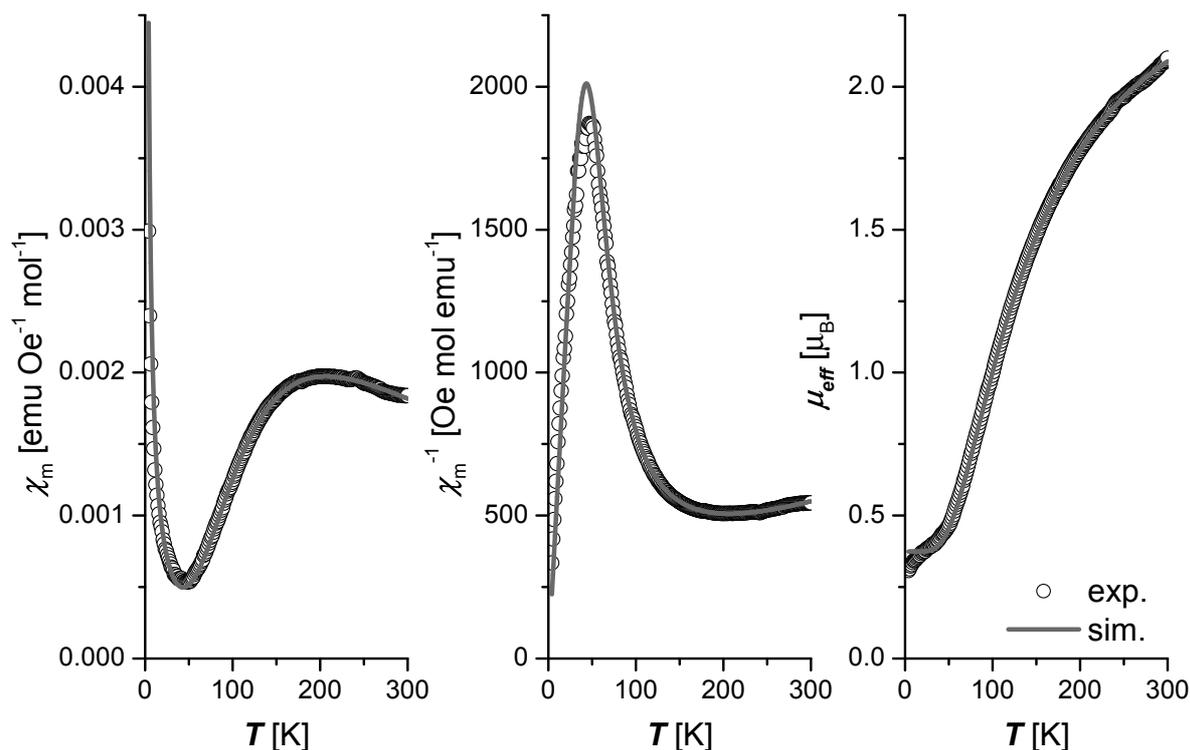


Abbildung 50: Suszeptibilität χ , reziproke Suszeptibilität χ^{-1} sowie effektives magnetisches Moment μ_{eff} als Funktion der Temperatur T von **5** (FC, 1 T)

nach *Evans*^[124] zu $\mu_{\text{eff,Evans}} = 2.13 \mu_{\text{B}}$ bestimmt. Mit sinkender Temperatur kommt es zu einer starken Abnahme des effektiven magnetischen Momentes. Da das effektive magnetische Moment auch bei 300 K voraussichtlich noch nicht den Sättigungswert erreicht hat, ist davon auszugehen, dass es in Verbindung **5** zu einer größeren antiferromagnetischen Austauschkopplung zwischen den beiden Cobaltocen-Einheiten kommt.

Für die Simulation und Anpassung der magnetischen Daten unter Verwendung des in Gleichung 5^[82] gezeigten *Hamilton*-Operators mit $S_1 = S_2 = 1/2$ lieferten die in Tabelle 27 zusammengefassten Parameter die beste Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Daten. Für die *Weiss*-Konstante ergab die Anpassung einen Wert von $\Theta_W - 10.9 \text{ K}$. Zudem musste eine paramagnetische $S = 1/2$ Verunreinigung berücksichtigt werden, welche bei tiefen Temperaturen zu einem erneuten Anstieg der Suszeptibilität führt. Ein $S = 1/2$ System kann dabei auf partielle Oxidation der Probe während der Probenpräparation (vgl. Abschnitt 8) zurückzuführen sein.

Die ermittelte Austauschkopplungskonstante von $J_{12} = -125.2 \text{ cm}^{-1}$ bestätigt die vermutete moderate antiferromagnetische Wechselwirkung in dem Acenaphthylen-verbrückten Biscobaltocen-Komplex **5**, welche wesentlich größer ist als die magnetische Kopplung in **1** und **4**. Diese stimmt sehr gut mit der in Lösung ermittelten Austauschkopplung von -127 cm^{-1} überein, womit sich zeigt, dass intermolekulare Wechselwirkun-

gen im Festkörper bei Verbindung **5** vernachlässigbar sind. Auch in DFT-Berechnungen konnten sehr gut übereinstimmende antiferromagnetische Austauschkopplungen von -121 bis -129 cm^{-1} ^[59] bestimmt werden.

Folglich spielt der verbrückende Aromat eine wesentliche Rolle in dem Austauschkopplungspfad (vgl. Abschnitt 3.3). In dem Fall des Acenaphthylen-verbrückten Komplexes kann dies durch die Formulierung einer diamagnetischen Resonanzstruktur veranschaulicht werden (Abbildung 51), welche eine dominierende *Through-Bond*-Austauschkopplung über das π -System des verbrückenden Aromaten vermuten lässt. Gegen eine optimal parallele Anordnung von Cp-Ligand-Ebene und Aromaten-Ebene wirkt die sterische Abstoßung der Cp-Liganden.

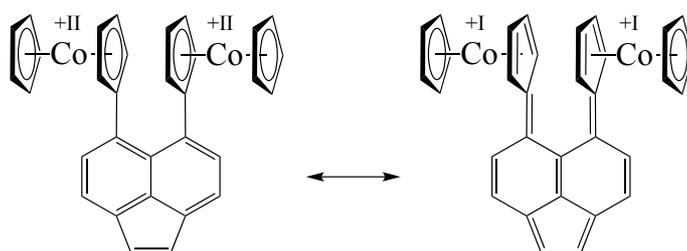
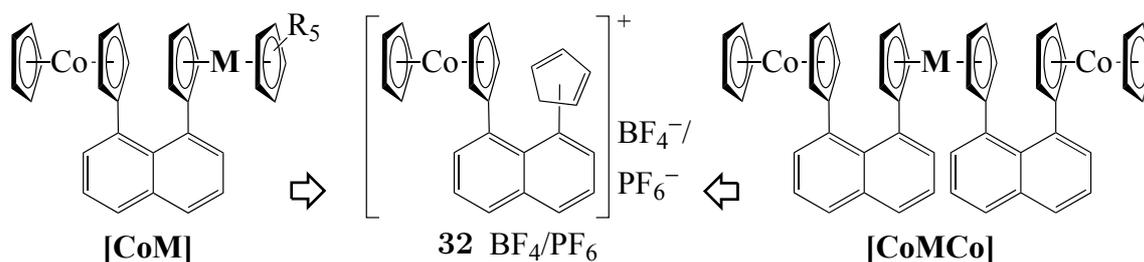


Abbildung 51: Resonanzstruktur des Biscobaltocen-Komplexes **5**

5.3 Naphthalin-verbrückte, heterometallische Metallocen-Komplexe

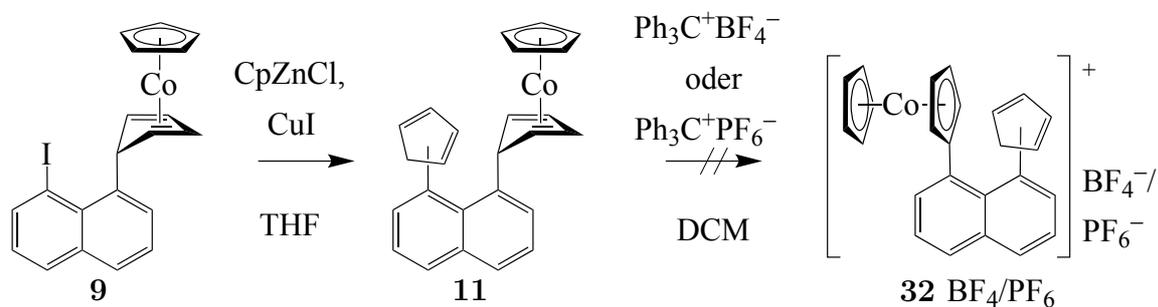
Die gezielte Synthese mehrkerniger, Naphthalin-verbrückter, heterometallischer Metallocene mit variierenden Metallzentren ermöglicht eine systematische Untersuchung des Einflusses des Metallzentrums auf die Austauschkopplung. Zu diesem Zweck wurde eine Synthesestrategie zur Darstellung der zwei- und dreikernigen Modellverbindungen $[\text{CoM}]$ und $[\text{CoMCo}]$ verfolgt, welche auf der Verwendung des Cobaltocenium-Derivates $\mathbf{32BF}_4/\text{PF}_6$ als potentiellm Vorläufer beruht (Schema 20).



Schema 20: Synthesepfad zur Darstellung von mehrkernigen, Naphthalin-verbrückten, heterometallischen Metallocenen mit $\mathbf{32BF}_4/\text{PF}_6$ als potentiellm Vorläufer

5.3.1 Synthese

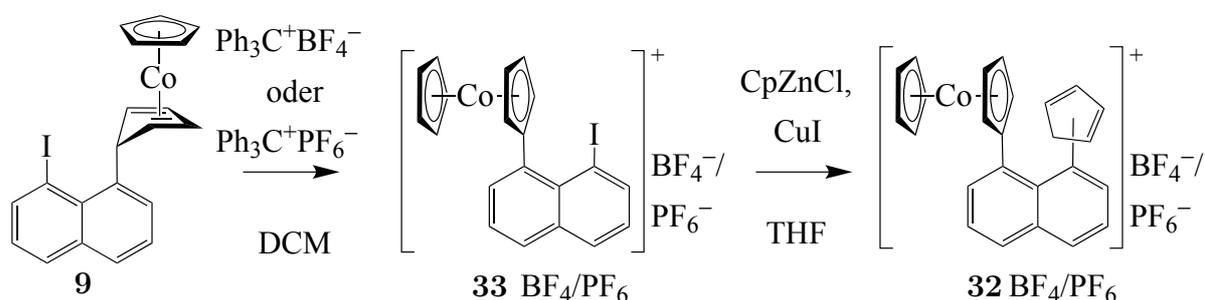
Eine Darstellung der Verbindung $\mathbf{32BF}_4/\text{PF}_6$ über eine Syntheseroute, in der zunächst die Funktionalisierung des Cobalt(I)-Komplexes **9** mit einem Cyclopentadien-Substituenten zu Verbindung **11** erfolgte, welche sich bereits als wertvolle Schlüsselverbindungen in der Synthese mehrkerniger Cobaltocen-Derivate hervorgetan haben (vgl. Kapitel 5.1.1), war nicht erfolgreich.



Schema 21: Versuch zur Darstellung von $\mathbf{32BF}_4/\text{PF}_6$ als potentieller Vorläufer von gemischten, zweikernigen, Naphthalin-verbrückten Metallocenen

Die anschließend geplante Hydridabstraktion unter Verwendung eines Triphenylcarbeniumsalzes führte nicht zu dem gewünschten Cobaltocenium-Derivat (Schema 21), da

Triphenylcarbeniumsalze ebenfalls in der Lage sind mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu reagieren. So beschrieben *Schottenberger* und *Rieker*^[125,126] bereits die Darstellung eines Triphenylmethanfarbstoffes, welcher zunächst als Nebenprodukt bei der Hydridabstraktion an einem Cyclopentadien-substituierten Cobalt(I)-Komplex entstand. Diese Konkurrenzreaktion wird in dem Fall des Cobalt(I)-Komplexes **11** möglicherweise aufgrund der sterischen Hinderung des Hydrides durch den Cyclopentadien-Substituenten in direkter Nachbarschaft begünstigt. Die hier entstandene Verbindung konnte mit NMR-Spektroskopie nicht vollständig charakterisiert werden. Ein Moleküllionen-Signal in einem angefertigten ESI-Massenspektrum ($m/z = 621.1993$) weist jedoch auf die Bildung eines Komplexes mit einem Triphenylmethan-Substituenten hin.

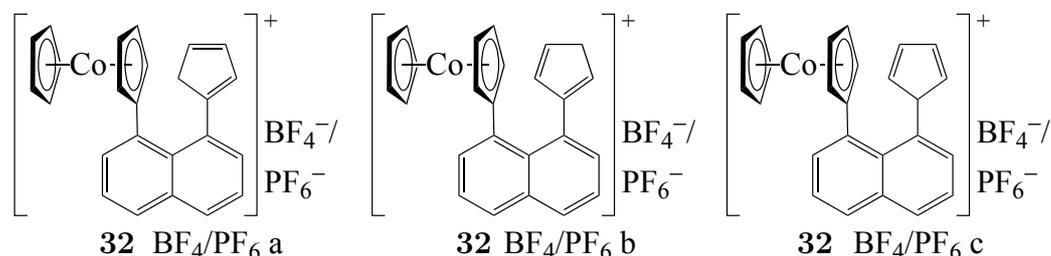


Schema 22: Darstellung von $\mathbf{32BF}_4/\text{PF}_6$ als potentieller Vorläufer von gemischten, zweikernigen, Naphthalin-verbrückten Metallocenen

Die einkernige Cobalt(I)-Verbindung **9** eignet sich jedoch als Ausgangsverbindung zur Synthese der potentiellen Vorstufe für heterometallische, Naphthalin-verbrückte Metallocene unter Verfolgung einer anderen Syntheseroute (Schema 22). Die Verbindung **9** kann durch eine einfache Hydridabstraktion unter Verwendung eines Tritylium-Salzes (BF_4^- ^[64] oder PF_6^-) in die entsprechende einkernige Cobaltocenium-Verbindung $\mathbf{33BF}_4$ ^[64]/ PF_6 überführt werden. Der Komplex $\mathbf{33PF}_6$ konnte mithilfe von NMR-Experimenten, Massenspektrometrie sowie Elementaranalytik vollständig charakterisiert werden. Es zeigte sich, dass ein halbes Molekül THF mitkristallisierte.

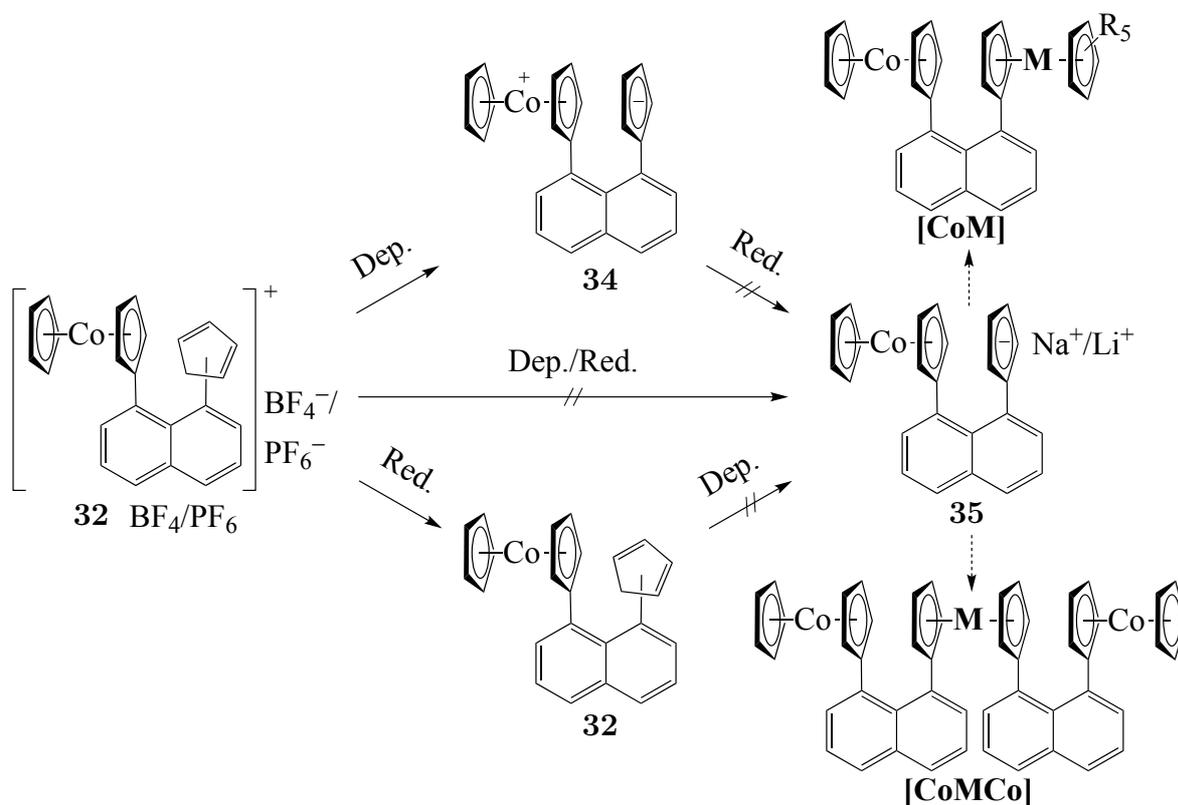
Anschließend ist die Funktionalisierung des verbliebenen Iod-Substituenten in einer Kreuzkupplungsreaktion mit Cyclopentadienylzinkchlorid in Anwesenheit von Kupfer(I)iodid möglich. Das verwendete Zinkorganyl wird dazu *in situ* durch Umsetzung von Natriumcyclopentadienid mit Zinkchlorid erhalten. Die Zugabe von Kupfer(I)iodid in katalytischen oder äquimolaren Mengen zeigte bereits bei vergleichbaren Kreuzkupplungen eine Steigerung der Reaktivität.^[66,68] ^1H - und ^{13}C -NMR-Experimente lieferten einen wichtigen Hinweis auf die erfolgreiche Darstellung des CpH-substituierten Cobaltocenium-Komplexes in Form von zwei der drei möglichen Isomere (Schema 23) im Verhältnis von etwa 1:0.7. Da in der folgenden Synthesestrategie eine Deprotonierung des CpH-Substituenten vorgesehen ist, wurden keine Versuche unternommen das Isomerenmisch zu trennen. Mithilfe von NMR-Spektroskopie kann die Struktur von $\mathbf{32BF}_4/\text{PF}_6$

jedoch nicht zweifelsfrei aufgeklärt werden, da nicht alle der sich zum Teil überlagernden NMR-Resonanzen zugeordnet werden können. Ein ESI-Massenspektrum lieferte einen weiteren wichtigen Hinweis auf die erfolgreiche Darstellung der gewünschten Verbindung: $m/z = 379.09 [M-BF_4/PF_6]^+$.



Schema 23: Mögliche Isomere von $32BF_4/PF_6$

Die Verbindung $32BF_4/PF_6$ enthält bereits einen Cobaltocenium-Substituenten und ist durch die zusätzliche Funktionalisierung durch den Cyclopentadien-Substituenten eine potentielle Ausgangsverbindung für Naphthalin-verbrückte, heterometallische Bis- und Tris-Metalloceen-Komplexe (Schema 24).

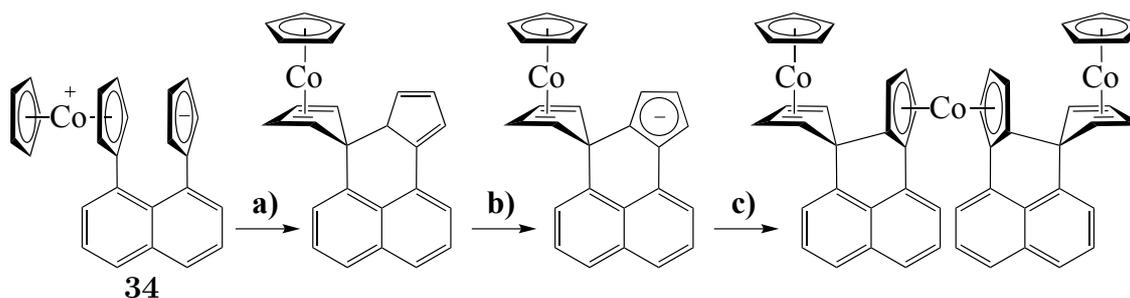


Schema 24: Versuche zur Darstellung von Naphthalin-verbrückten, heteronuklearen Bis- und Tris-Metalloceen-Komplexen

Das entscheidende Cobaltocen-Intermediat **35** sollte mittels Reduktion des Cobaltocenium-Substituenten und Deprotonierung des Cyclopentadien-Substituenten zugäng-

lich sein. Hierbei ergibt sich nun die Möglichkeit, die beiden Reaktionsschritte in unterschiedlicher Reihenfolge nacheinander oder gleichzeitig durchzuführen (Schema 24).

Versuche, den Cyclopentadien-Substituenten der Verbindung **32BF₄** zunächst unter Verwendung von *n*-Butyllithium oder NaHMDS zu der zwitterionischen Verbindung **34** zu deprotonieren, um anschließend den Cobaltocenium-Substituenten mithilfe von Decamethylcobaltocen zum entsprechenden Cobaltocen-Derivat Li/Na**35** zu reduzieren, scheiterten. Es ergaben sich Hinweise auf die Bildung eines Cobalt(I)-Komplexes, wie er durch eine intramolekulare nukleophile Addition des Cyclopentadienyl-Substituenten an den Cobaltocenium-Substituenten in *peri*-Position erhalten werden könnte (Schema 25a). Von einer genaueren Charakterisierung des erhaltenen Produktes wurde abgesehen. Eine intermolekulare nukleophile Addition eines Natriumcyclopentadienid-substituierten Cobaltocenium-Komplexes unter Bildung eines zweikernigen Komplexes wurde bereits von *Fischer et al.*^[127] beschrieben. Der Einsatz des entsprechenden Cyclopentadienylthallium-Derivates könnte in diesem Fall zum Erfolg führen, da Thalliumcyclopentadienid nicht in der Lage ist Cobaltoceniumsals nucleophil anzugreifen.^[126]



Schema 25: Möglicher Reaktionsverlauf des Zwitterions **34**: a) intramolekulare nukleophile Addition, b) Deprotonierung mit Na, c) CoCl₂

Es wurde ferner der Versuch unternommen, die Schlüsselverbindung **32BF₄** durch Umsetzung mit elementarem Natrium in einem Schritt zu deprotonieren und zu reduzieren und ohne eine Isolierung der Zwischenprodukte diese *in situ* weiter mit Cobalt(II)chlorid zu der dreikernigen Cobaltocen-Verbindung **2** umzusetzen. Die Reaktion wurde mithilfe von NMR- sowie Massenspektroskopie verfolgt. Nach der Umsetzung mit Natrium lieferte hier ein EI-MS ebenfalls Anhaltspunkte für die Bildung eines Cobalt(I)-Komplexes, welcher sich durch einen intramolekularen nukleophilen Angriff des deprotonierten Cp-Substituenten auf den Cobaltocenium-Substituenten in *peri*-Position gebildet haben könnte (Schema 25a). Weiterhin wurden Hinweise auf die Bildung des *ansa*-Cobaltocen-Komplexes [Co] erhalten. Eine erfolgreiche Bildung des gewünschten Cobaltocen-Derivates Na**35** konnte nicht nachgewiesen werden. Nach Umsetzung mit Cobalt(II)chlorid weist ein ESI-Massenspektrum (Abbildung 52) neben der zuvor beobachteten *ansa*-Spezies [Co] zudem auf die Bildung eines dreikernigen Cobalt-Komplexes hin. Dieser Cobalt(I)-Cobalt(II)-Cobalt(I)-Komplex lässt auf die vorherige Bildung der

zwitterionischen Spezies **34** schließen, welche entsprechend Schema 25 zunächst durch eine intramolekulare nukleophile Addition einen Cobalt(I)-Komplex bildet. Die anschließende Deprotonierung des CpH-Substituenten und Umsetzung mit Cobaltchlorid könnte dann zur Bildung der dreikernigen Spezies führen. Es ergaben sich keinerlei Hinweise auf die erfolgreiche Bildung der dreikernigen Cobaltocen-Verbindung **2**.

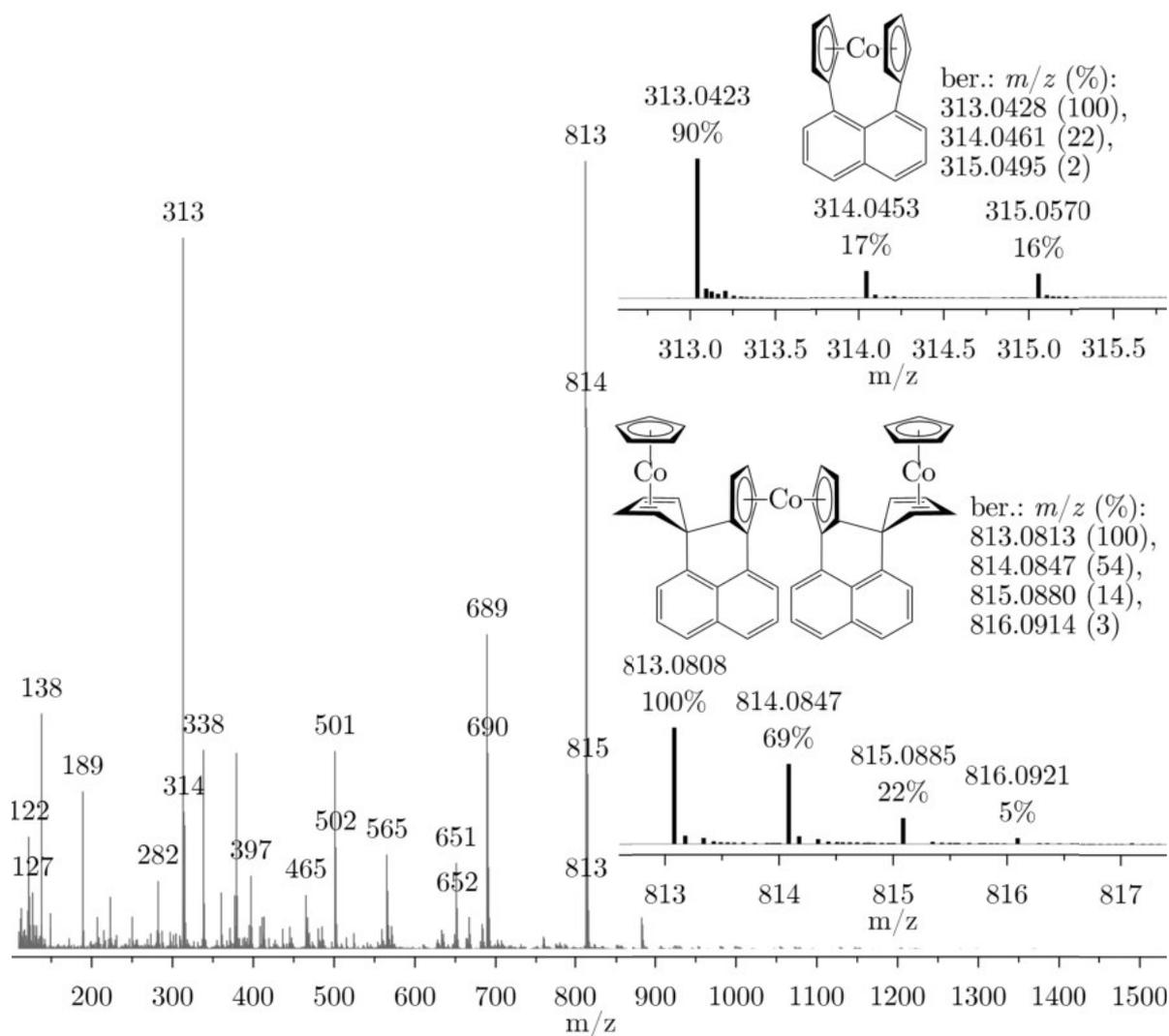
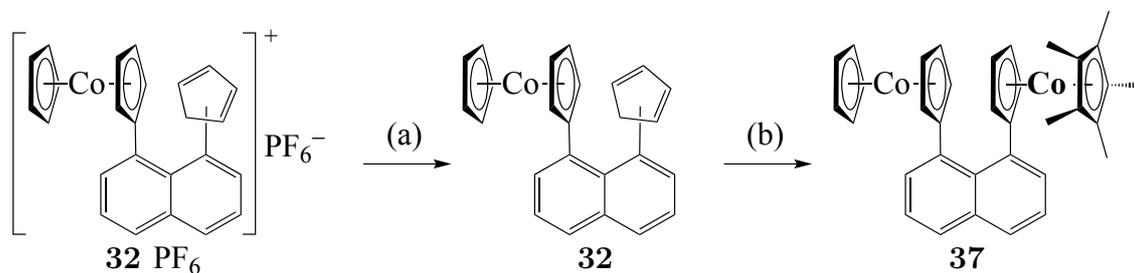


Abbildung 52: ESI-MS des Produktgemisches bei Umsetzung von **32**BF₄ mit Natrium und Cobaltchlorid

Versuche die Verbindung **32**BF₄/PF₆ zuerst mithilfe von Decamethylcobaltocen zu reduzieren und anschließend unter Verwendung von *n*-Butyllithium oder NaHMDS das erhaltene Cobaltocen-Derivat **32** zu deprotonieren, führten ebenfalls nicht zu der gewünschten Cobaltocen-Verbindung Li/Na**35**. Ein ¹H-NMR-Spektrum lieferte hier zunächst Hinweise auf die erfolgreiche Bildung der Neutralverbindung **32**. Die paramagnetische Natur des Komplexes als auch das zu erwartende Vorliegen von möglichen Isomeren machte eine eindeutige Charakterisierung unmöglich. Allerdings lieferten auch elektrochemische Untersuchungen der Verbindung **32**PF₆ (vgl. Abschnitt 5.3.2) Hinwei-

se auf eine reversible Reduktion. Der Grund für die Instabilität der Verbindung Li/Na**35** ist eventuell mit einer Destabilisierung der Cyclopentadienyl-Cobalt-Bindung zu erklären, die aus einer Einlagerung des Lithium- bzw. Natriumkations zwischen den beiden Cyclopentadienyl-Substituenten in den *peri*-Positionen resultiert. Derartige Einlagerungen konnten von *Harder et al.*^[128,129] anhand eines anionischen Sodocenates nachgewiesen werden. Auch für die strukturverwandte Dinatrium-Verbindung **36** wurden Hinweise zur Bildung des entsprechenden Sodocenates diskutiert^[66].

Es wurde daraufhin der Versuch unternommen, die Bildung des scheinbar instabilen Cobaltocen-Komplexes Li/Na**35** zu umgehen, indem die Deprotonierung durch Zugabe einer Base erst nach erfolgter Zugabe eines CpM-Übertragungsreagenzes erfolgt. Der Darstellungsversuch der zweikernigen, asymmetrischen Cobaltocen-Verbindung **37** (Schema 26) wurde ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt (Abbildung 53).



Schema 26: Versuch der Darstellung des zweikernigen, asymmetrischen Cobaltocen-Komplexes **37**; Reaktionsbedingungen: (a) 1) Cp*Co(acac), 2) CoCp*₂, THF, (b) NaHMDS, THF

Die Verbindung **32**PF₆ wurde zunächst mit einem geringen Unterschuss an Cp*Co-Übertragungsreagenz Cp*Co(acac) (Abbildung 53a) versetzt. Erst nach der anschließenden Umsetzung mit einem Unterschuss Decamethylcobaltocen (Abbildung 53b) deuten die Protonenresonanzsignale bei -50 ppm (Abbildung 53c) deutlich auf die Bildung einer neuen paramagnetischen Spezies hin. Bei Umsetzung mit einem Überschuss Decamethylcobaltocen (Abbildung 53d) können nun neben den ¹H-NMR-Signalen einer neuen paramagnetischen Spezies und denen des Cp*Co-Übertragungsreagenzes zusätzlich die Protonenresonanz des Decamethylcobaltocens beobachtet werden. Im Anschluss erfolgte die langsame Zugabe einer NaHMDS-Lösung zu dem Reaktionsgemisch. Hierbei kam es zu einer Umsetzung des Cp*Co-Übertragungsreagenzes, welches nicht länger mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden kann. Neben dem Signal des im Überschuss vorliegenden Decamethylcobaltocens können des Weiteren eine Reihe hoch- oder tieffeldverschobene Protonenresonanzen beobachtet werden (Abbildung 53e), welche auf die Bildung einer neuen paramagnetischen Cobaltocen-Spezies hindeuten.

Eine Isolierung und Charakterisierung des erhaltenen Produktgemisches war nicht erfolgreich. Dennoch kann diese Reaktion in Bezug auf die Verwendung des einkernigen Cobaltocenium-Komplexes **32**BF₄/PF₆ als potentieller Vorläufer für mehrkernige, heterometallische Metallocen-Komplexe, als durchaus positiv bewertet werden.

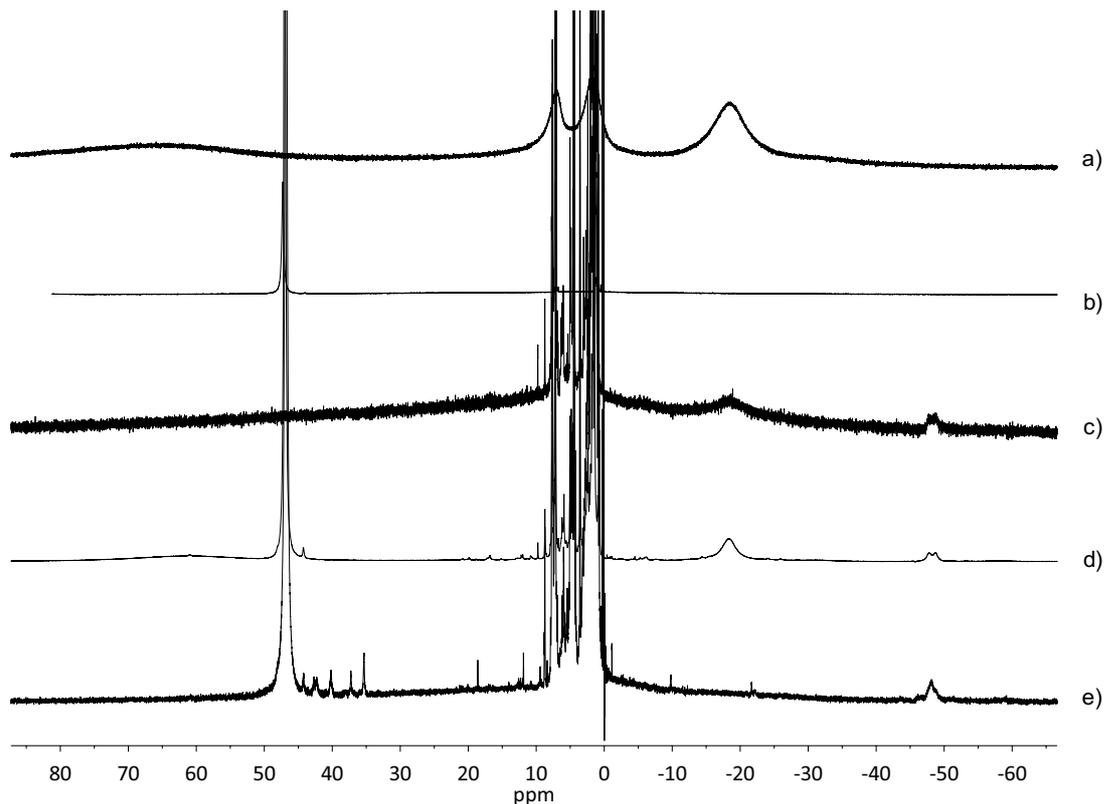


Abbildung 53: ^1H -NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung der Umsetzung von $\mathbf{32PF}_6$ zu $[\text{CoCo}^*]$: a) ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{acac})$, b) ^1H -NMR-Spektrum von CoCp^*_2 , c) ^1H -NMR-Spektrum nach Zugabe von $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{acac})$ und CoCp^*_2 im Unterschuss, d) ^1H -NMR-Spektrum nach Zugabe von CoCp^*_2 im Überschuss, e) ^1H -NMR-Spektrum nach Zugabe von NaHMDS (C_6D_6 , 300 MHz, RT)

5.3.2 Redoxverhalten

Die einkernigen Cobaltocenium-Komplexe $\mathbf{33PF}_6$ und $\mathbf{32PF}_6$

Das Redoxverhalten der einkernigen Cobaltocenium-Komplexe $\mathbf{33PF}_6$ und $\mathbf{32PF}_6$ wurde mithilfe von CV- und SWV-Messungen untersucht. Beide Verbindungen weisen einen reversiblen Ein-Elektronen-Übertragungs-Redoxprozess in dem für das Cobaltocen/Cobaltocenium-Redoxpaar^[31] charakteristischen Potentialbereich auf (Abbildung 54, Tabelle 28).

Hierbei ist zu beachten, dass es sich bei der Verbindung $\mathbf{32PF}_6$ um ein Isomerengemisch handelt. Da nur ein Redoxprozess detektiert werden kann, ist davon auszugehen, dass die Isomere sehr ähnliche Halbstufenpotentiale besitzen. Durch den Austausch des Iod-Substituenten in $\mathbf{33PF}_6$ durch den Cyclopentadien-Substituenten in $\mathbf{32PF}_6$ erfährt das Halbstufenpotential eine geringe Verschiebung zu negativerem Potential. Eine elektrochemische Reduktion von Cyclopentadien zum Cyclopentadienid und anschließende Oxidation zum Cyclopentadienylradikal gefolgt von einer Dimerisierung zum Dihydrofulvalen konnte bislang nur unter Lösungsmittel einfluss in flüssigem Ammoniak beobachtet

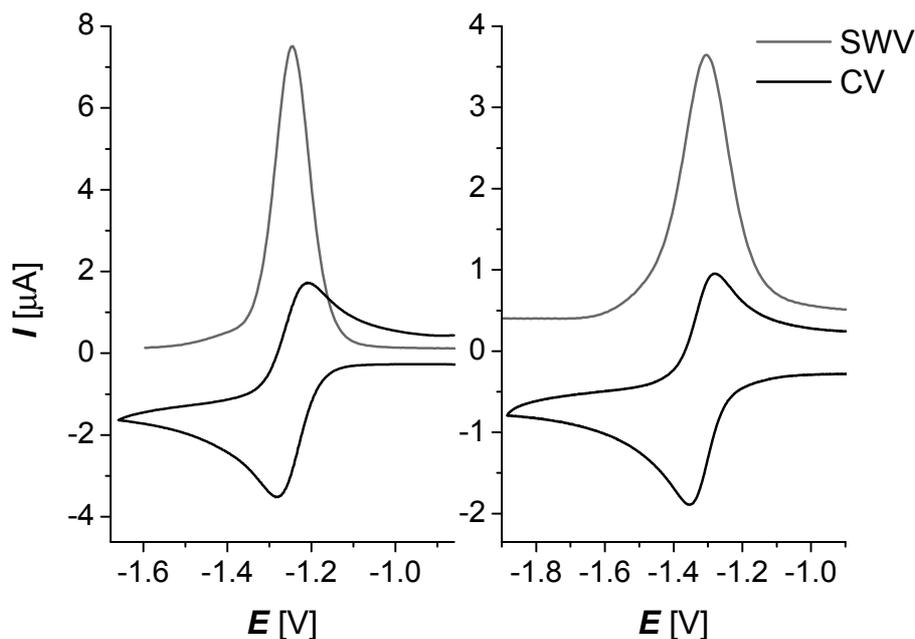


Abbildung 54: Cyclo- und Square-Wave-Voltammogramme von **33PF₆** (links) und **32PF₆** (rechts); MeCN, RT, [ⁿBu₄N]PF₆ (0.2 M), vs $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0 \text{ V}$, $\nu = 200 \text{ mV/s}$, Potentiale in [V]±0.005 V

werden.^[130] Eine elektrochemische Reaktion des Cyclopentadien-Substituenten in **32PF₆** in Acetonitril kann daher ausgeschlossen werden. Die elektrochemischen Untersuchungen ergeben, dass die Schlüsselverbindung **32PF₆** zumindest im CV-Experiment reversibel zu der gewünschten Cobaltocen-Verbindung **32** reduziert werden kann.

Tabelle 28: Cyclovoltammetrische Daten der Cobaltocenium-Komplexe **33PF₆** und **32PF₆**

	33PF₆	32PF₆
$E_{1/2}$	-1.244	-1.317
ΔE_p	0.068	0.066
$\Delta E_p(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$	0.066	0.063

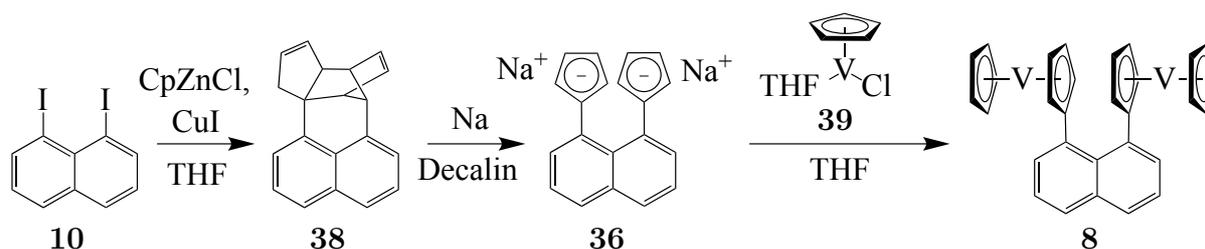
MeCN, RT, [ⁿBu₄N]PF₆ (0.2 M), vs $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0 \text{ V}$, $\nu = 200 \text{ mV/s}$, Potentiale in [V]±0.005 V

5.4 Naphthalin-verbrückter, zweikerniger Vanadocen-Komplex

Ein Einfluss des Metallzentrums auf die magnetische Austauschkopplung von Naphthalin-verbrückten zweikernigen Metallocen-Komplexen deutete sich bereits anhand der decamethylierten Biscobaltocen- und Bisnickelocen-Komplexe $[\text{CoCo}]_2^*$ ^[57] und $[\text{NiNi}]_2^*$ ^[58] an. Hier ließ sich eine Zunahme der antiferromagnetischen Austauschkopplung von dem Cobaltocen-Derivat mit je einem ungepaarten Elektron zu dem Nickelocen-Derivat mit je zwei ungepaarten Elektronen pro Metallzentrum von -5.9 cm^{-1} auf -31.49 cm^{-1} beobachten. Der Bisvanadocen-Komplex **8** mit drei ungepaarten Elektronen je Metallzentrum stellt den nächsten Kandidaten dieser Reihe dar.

5.4.1 Synthese und Charakterisierung

Als Ausgangsverbindung für den zweikernigen Vanadocen-Komplex **8** diente das Dinatriumsalz **36** (Schema 27), welches sich bereits zuvor als Edukt für verwandte zweikernige Nickelocen-^[58] und Cobaltocen-Komplexe^[57] bewährt hat. Dieses ließ sich aus 1,8-Diiodnaphthalin **10** zunächst mithilfe einer Kreuzkupplungsreaktion unter Verwendung von Cyclopentadienylzinkchlorid in Anwesenheit von Kupfer(I)iodid und anschließender Retro-Diels-Alder-Reaktion des entstandenen Dicyclopentadienyl-Derivates **38** und Deprotonierung mit Natrium synthetisieren^[58,66]. Das Dinatriumsalz **36** wurde in der Kälte mit dem bekannten Cyclopentadienylvanadium(II)-Übertragungsreagenz $[\text{CpVCl}(\text{THF})]_2$ **39**^[131] zu der gewünschten zweikernigen Vanadocen-Verbindung^[132] umgesetzt.



Schema 27: Darstellung des Naphthalin-verbrückten zweikernigen Vanadocen-Komplexes **8**^[58,66,132]

Die Charakterisierung des stark luftempfindlichen Vanadocen-Komplexes **8** erwies sich als anspruchsvoll. Aufgrund der paramagnetischen Natur der Verbindung weist das ^1H -NMR-Spektrum eine sehr starke Linienverbreiterung der Protonen-Resonanzen auf (Abbildung 55).

Im besonderen zeigen zwei Resonanzsignale bei 352 und 318 ppm sehr große Halbwertsbreiten. Diese Protonen-Resonanzen erfahren zudem eine große Tieffeldverschiebung,

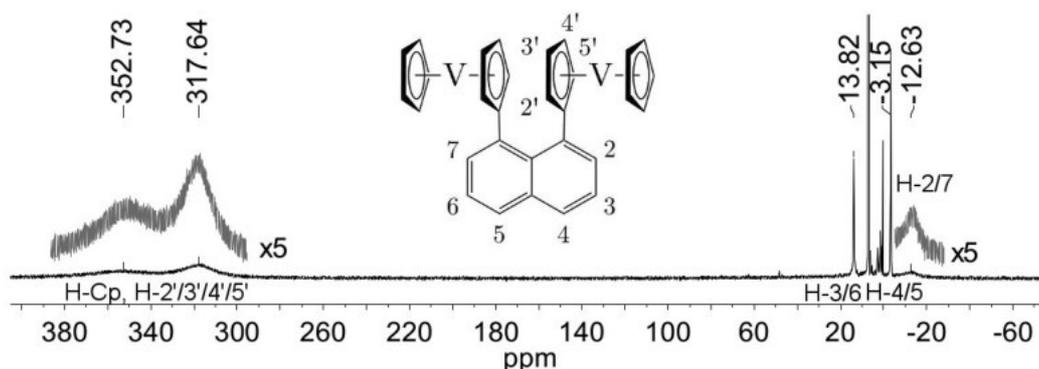


Abbildung 55: ^1H -NMR-Spektrum von **8** (C_6D_6 , 400 MHz, 294 K)^[132]

welche in einem charakteristischen Bereich der chemischen Verschiebung für Vanadocen^[133,134], einkernige Vanadocen-Derivate^[51] sowie mehrkernige, schwach antiferromagnetisch koppelnde Vanadocen-Komplexe^[135,136] liegt und können daher den unsubstituierten Cyclopentadienyl-Protonen H-Cp und den Protonen des substituierten Cyclopentadienyl-Liganden H-2'/3'/4'/5' zugeordnet werden. Bereits zuvor wurde berichtet, dass für die magnetisch nicht äquivalenten Protonen H- α/β substituierter Vanadocen-Derivate lediglich ein Resonanzsignal beobachtet werden konnte.^[51,135,136] Auch im Fall des zweikernigen Vanadocen-Komplexes **8** ist eine Differenzierung zwischen den Resonanzsignalen H- α , H- β sowie den Protonen des unsubstituierten Cp-Liganden H-Cp nicht möglich. Die Resonanzsignale bei 14, -3 und -13 ppm können den sechs Protonen der verbrückenden Naphthalin-Klammer des symmetrischen Komplexes H-3/6, H-4/5 und H-2/7 zugeordnet werden. Die Zuordnung erfolgte aufgrund abnehmender Halbwertsbreiten mit zunehmendem Abstand des entsprechenden Protons zu der spintragenden Vanadocen-Einheit. Auffällig ist, dass die Halbwertsbreite des Resonanzsignals H-2/7 um circa den Faktor 30 größer ist als die der anderen Naphthalin-Protonen, während die chemische Verschiebung nur geringfügig größer ist. Diese große Halbwertsbreite lässt sich mit dem geringen Abstand dieser Protonen zum Vanadiumzentrum erklären ($d_{\text{H-V}} < 5 \text{ \AA}$), wodurch eine dipolare Relaxation dominieren kann.^[119] Zudem ist in Lösung eine Libration der Vanadocenyl-Substituenten möglich, sodass die Protonen H-2/7 aufgrund ihrer speziellen geometrischen Position durch eine Fluktuation des Magnetfeldes eine Linienverbreiterung erfahren können.^[119]

Die Naphthalin-Protonen weisen so eine alternierende Tieffeld- und Hochfeldverschiebung auf, die bereits für die Naphthalin-Protonen verwandter Cobaltocen-^[57] und Nickelocen-Komplexe^[58] beobachtet werden konnte. Eine zweifelsfreie Strukturaufklärung ist mithilfe von NMR-Experimenten jedoch nicht möglich, da aufgrund der paramagnetischen Eigenschaft und der geringen Löslichkeit keine 2D-NMR-Experimente durchgeführt werden konnten. Aufgrund der unterschiedlichen Relaxationen der Protonen kommt auch keine Integration der Resonanzsignale in Betracht.

Als weiteres Indiz für die erfolgreiche Darstellung von **8** dient neben einer stimmigen Elementaranalyse eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, die in Abschnitt 5.4.2 diskutiert wird. Eine massenspektrometrische Charakterisierung sowie die Untersuchung der Redox Eigenschaften der zweikernigen Vanadocen-Verbindung waren hingegen nicht erfolgreich.

5.4.2 Molekülstruktur

Die Zielverbindung **8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit einem halben Molekül pro asymmetrischer Einheit (Abbildung 56).^[132] Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel sind in Tabelle 29 zusammengefasst.

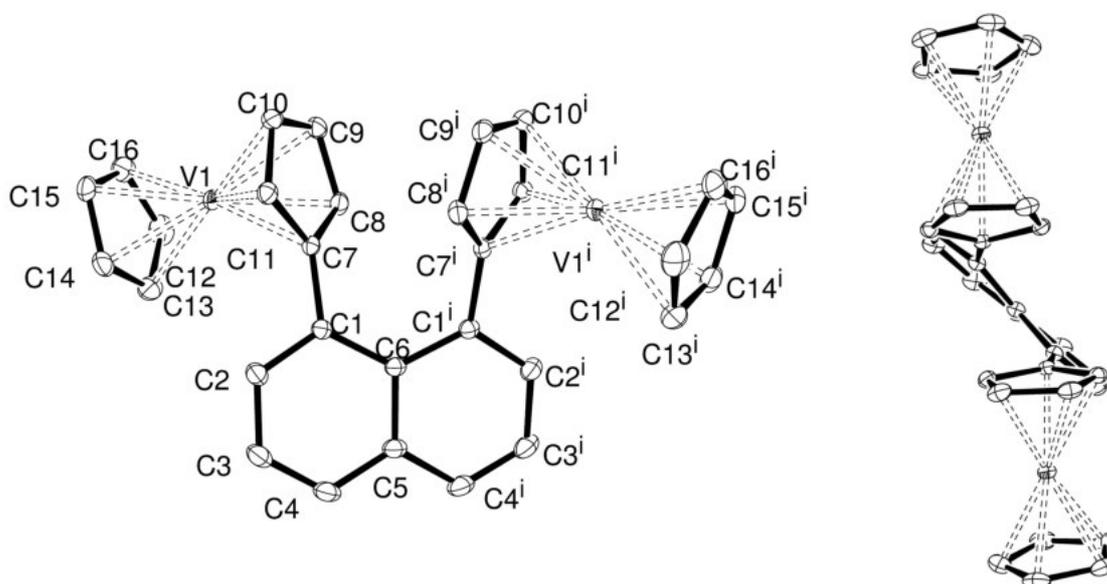


Abbildung 56: Molekülstruktur von **8**^[132] mit Nummerierung (links); Sicht entlang der C5–C6 Bindung (rechts); 50 % thermische Ellipsoide; Wasserstoffatome übersichtshalber nicht abgebildet

Die Molekülstruktur des Bisvanadocen-Komplexes **8** ist dominiert von einer Verzerrung, welche durch die Repulsion der beiden Kopf-an-Kopf gestapelten Vanadoceneinheiten in 1,8-Position des verbrückenden Naphthalin-Substituenten verursacht wird. Derartige Verformungen konnten bereits in analogen Bismetallocen-Komplexen beobachtet werden (Tabelle 29).^[57,58,110,137]

Der Winkel zwischen den beiden inneren, substituierten Cp-Liganden sowie der Torsionswinkel C7–C1–C1i–C7i sind mit 26.6° und 27.1° eher klein und die Verzerrung daher weniger stark ausgeprägt als bei den verwandten Bismetallocen-Komplexen. Zudem ist der Winkel zwischen der Ebene des inneren Cp-Liganden und der Ebene des daran bindenden Sechsrings des Naphthalins mit 47.9° groß, sodass eine *Through-Bond*-Austauschkopplung durch das π -System der aromatischen Brücke unterdrückt und eine

Through-Space-Wechselwirkung über das π -System der inneren Cp-Liganden begünstigt sein sollte.

Die geometrischen Parameter der Vanadoceneinheit sind vergleichbar mit den Strukturdaten von Vanadocen^[138] und Vanadocen-Derivaten^[33,139–141].

Erwähnenswert sind zwei intermolekulare V–V-Abstände von 5.72 und 6.06 Å in der Kristallstruktur (Abbildung 57), welche deutlich kürzer sind als der intramolekulare V–V-Abstand von 7.12 Å. Ein weiterer intermolekularer V–V-Abstand ist mit 7.59 Å nur geringfügig größer als der intramolekulare V–V-Abstand. Dieser Umstand kann bei der Untersuchung des magnetischen Verhaltens von **8** im Festkörper relevant sein, da gerade bei sehr tiefen Temperaturen intermolekulare Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle spielen können.

Tabelle 29: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der Molekülstrukturen von **8**^[132], **1**^[57], [CoCo]₂^{*[57]} und [NiNi]₂^{*[58]}; Ebene: beste Ebene durch angegebene Atome^[69]; Zent: Geometrischer Schwerpunkt der angegebenen Atome^[69]

	8	1	[CoCo] ₂ [*]	[NiNi] ₂ [*]
M1–M1i	7.1212(3)	6.7392(4)	6.7244(7)	6.9705(3)
C7–C7i	2.974(1)	2.940(2)	3.018(4)	2.987(2)
C1–C1i	2.565(1)	2.559(2)	2.563(5)	2.562(3)
C1–C7	1.486(1)	1.481(2)	1.482(4)	1.480(3)
M1–Cp _{C7–C16}	2.2615(9)– 2.293(1)	2.080(2)– 2.178(1)	2.065(3)– 2.175(3)	2.153(2)– 2.255(2)
Ebene _{C7–C11} –Ebene _{C7i–C11i}	26.68(4)	28.46(6)	33.7(1)	31.48(7)
Ebene _{C7–C11} –Ebene _{C1–C6}	47.93(4)	41.40(5)	28.5(1)	42.65(6)
Zent _{C7–C11} –Zent _{C12–C16}	3.8579(1)	3.4590(1)	3.4411(2)	3.633(1)
C7–C1–C1i–C7i	27.19(8)	29.6(1)	36.8(2)	27.6(1)
C7–Zent _{C7–C11} –Zent _{C12–C16} –C13	20.77(7)	11.0(1)	17.2(2)	21.2(1)
C2–C3–C3i–C2i	14.40(9)	15.0(1)	19.3(3)	11.5(1)
M1–H2	3.2119(2)	3.3368(2)	3.6094(4)	3.2249(2)

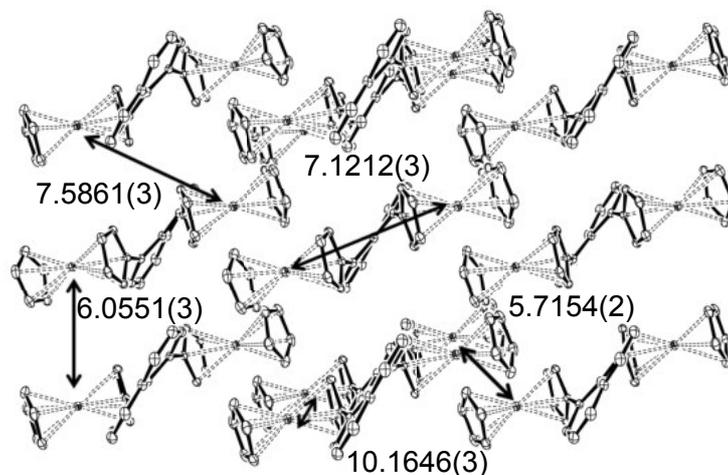


Abbildung 57: Kristallstruktur von **8**^[132] mit ausgewählten intra- und intermolekularen Abständen; aus Gründen der Übersichtlichkeit sind H-Atome nicht abgebildet

5.4.3 ESR-Spektroskopie

Der zweikernige Vanadocen-Komplex **8** wurde in Lösung bzw. in einer Toluol-Matrix mithilfe von ESR-Spektroskopie bei Raumtemperatur und 100 K untersucht (Abbildung 58).

Es zeigt sich deutlich eine Hyperfeinstruktur mit acht Linien, die das Resultat der Hyperfeinwechselwirkung der ungepaarten Elektronen mit dem Vanadium-Kernspin ist ($I(^{51}\text{V}) = 7/2$; $a(^{51}\text{V}) \approx 2.3 \text{ mT}$ (100 K); $a(^{51}\text{V}) \approx 2.7 \text{ mT}$ (300 K)). Eine Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen mit beiden Vanadiumkernen, die zu einer Hyperfeinstruktur mit 15 Linien führen würde, kann nicht klar beobachtet werden. Sowohl in toluolischer Lösung als auch in einer Toluol-Matrix kann ein Halbfeld-Signal beobachtet werden, das vermutlich auf eine Verunreinigung zurückzuführen ist. Von der Stammverbindung Vanadocen wurden eine Reihe von ESR-Messungen in verschiedenen Wirtsmaterialien durchgeführt, welche sehr ähnliche ESR-Spektren lieferten (Abbildung 58 unten).^[142–145] Eine Simulation des ESR-Spektrums von **8** gelang nicht.

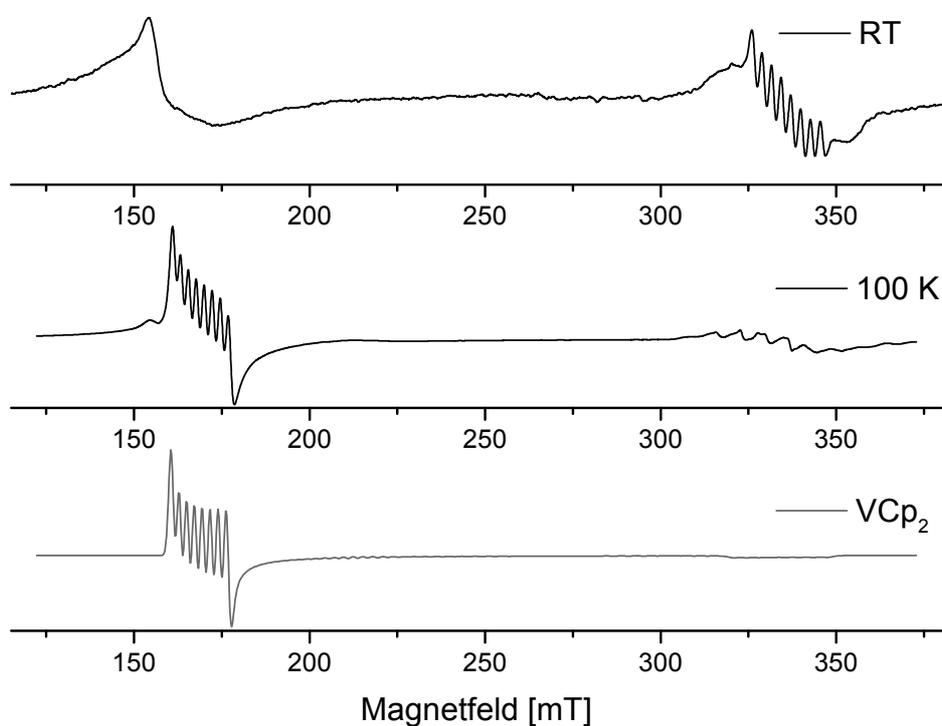


Abbildung 58: X-Band ESR-Spektrum von **8** in einer Toluol-Lösung bei RT (oben) sowie in einer Toluol-Matrix bei 100 K (mittig); Magnetech MiniScope MS 400, 9.5 GHz, 0.4 mT Modulationsamplitude; ESR-Spektrum von Vanadocen (unten)^[142]

5.4.4 Magnetische Eigenschaften in Lösung

Für die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften des zweikernigen Vanadocen-Derivates **8** in Lösung wurden ^1H -NMR-Messungen in deuteriertem Tetrahydrofuran bei variabler Temperatur durchgeführt. Ein linearer Zusammenhang zwischen experimenteller chemischer Verschiebung und der reziproken Temperatur (Abbildung 59) deutet *Curie*-Verhalten in dem untersuchten Temperaturbereich zwischen 200 und 300 K an. Die erhaltenen Parameter der linearen Regression, welche mit Gleichung 40 für das Vanadocen-Derivat mit $S = 3/2$ erhalten wurden, sind in Tabelle 30 zusammengefasst.

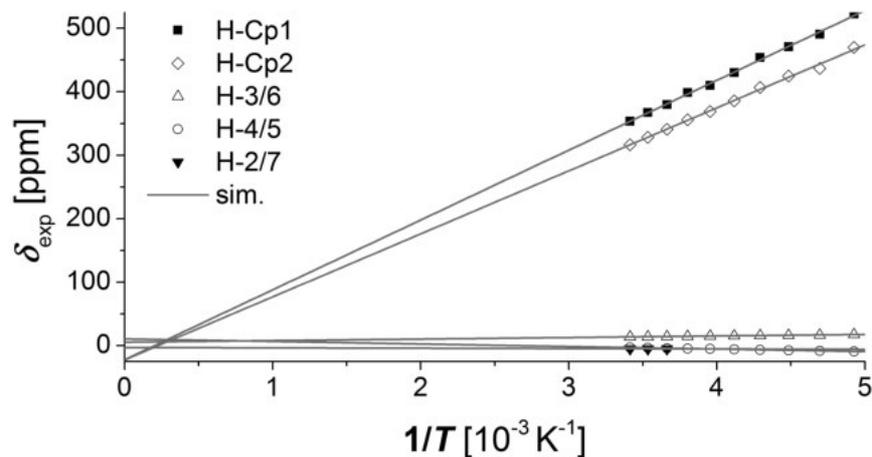


Abbildung 59: Curie-Auftragung der VT- ^1H -NMR-Messungen von **8** (THF- d_8 , 400 MHz)

Tabelle 30: Erhaltene Parameter der linearen Funktionsanpassung (Gl. 40) der VT- ^1H -NMR-Experimente von Verbindung **8** (THF- d_8 , 400 MHz); Halbwertsbreite $\nu_{1/2}$ (294 K, 400 MHz, C_6D_6)

	$\nu_{1/2}$ [kHz]	A [MHz]	δ_{dia} [ppm]	R^2
H-Cp1	13.2	2.79(4)	-22(7)	0.99789
H-Cp2	9.34	2.51(5)	-22(8)	0.9963
H-3/6	0.14	0.0618(5)	5.48(8)	0.99938
H-4/5	0.07	-0.1018(5)	10.72(8)	0.99981
H-2/7	2.66	-0.0142(3)	-2.97(4)	0.99917

$$\delta_{exp} = \frac{Ag_e\mu_B S(S+1)}{3\frac{\gamma_{\text{H}}}{2\pi}k_B T} + \delta_{dia} \quad (40)$$

Für die Protonen der Cyclopentadienyl-Liganden in unsubstituiertem Vanadocen wurde eine Hyperfeinkopplungskonstante von 0.0832 mT (2.33 MHz) bestimmt^[79]. In Methylvanadocen^[79] konnte mit $A = 0.0908$ mT (2.54 MHz) zudem eine leichte Erhöhung der Hyperfeinkopplungskonstante für die Cp-Protonen gefunden werden. Die Protonen des

Methylsubstituenten zeigten hierbei eine vom Betrag her deutlich geringere Hyperfeinkopplung von 0.032 mT (0.90 MHz). Die bestimmten Hyperfeinkopplungskonstanten der Cp-Protonen von **8** liegen mit 2.79 und 2.51 MHz somit in dem für Vanadocen-Derivate typischen Bereich. Die Hyperfeinkopplungskonstanten der Protonen der Naphthalin-Brücke sind hierzu im Vergleich nur sehr klein, d.h. die Resonanzsignale werden nur wenig durch die Temperatur beeinflusst. Dennoch zeigen die Hyperfeinkopplungskonstanten, dass Spindichte auch in geringem Maße über die Naphthalin-Brücke delokalisiert wird.

Als y -Achsenabschnitt wird die diamagnetische Verschiebung δ_{dia} durch die Funktionsanpassung erhalten. Da von Vanadocen keine analoge diamagnetische Verbindung existiert, kann hier zum Vergleich die diamagnetische Verschiebung entsprechender Ferrocen-Verbindung $[\text{FeFe}]^{[110]}$ herangezogen werden. Bei allen Resonanzsignalen kommt es zu einer Abweichung von den erwarteten diamagnetischen Werten der chemischen Verschiebung. Dies lässt sich auf den großen Fehler der Methode zurückführen, der zum einen auf der großen Linienbreite der Resonanzsignale und zum anderen auf dem durch Siede- und Gefrierpunkt des Lösungsmittels eingeschränkten Messbereich beruht. Die Protonen-Resonanzen der Cyclopentadienyl-Protonen und H-2/7 liegen allerdings weit außerhalb des normalen diamagnetischen Bereiches der chemischen Verschiebung.

Diese Abweichung könnte auch ein Hinweis auf eine magnetische Austauschkopplung zwischen den beiden Vanadocen-Einheiten sein. Es konnte mit den experimentellen Daten jedoch keine Austauschkopplung für ein magnetisch gekoppeltes Dimer mit $S_1 = S_2 = 3/2$ ermittelt werden. Weiterhin berücksichtigt Gleichung 40 keinerlei dipolaren Beitrag zur chemischen Verschiebung, der für eben diese betroffenen Protonen aufgrund des geringen Abstandes zum Vanadiumzentrum ($d_{\text{H-V}} < 5 \text{ \AA}$) einen Einfluss haben könnte.

Der dipolare Beitrag der chemischen Verschiebung der einzelnen Protonenresonanzsignale konnte nicht genau berechnet werden, da keine dafür nötigen ESR-Parameter von **8** ermittelt werden konnten.

Für eine axial symmetrische Verbindung mit $S = 3/2$ ergibt sich unter Berücksichtigung des Nullfeld-Parameters D näherungsweise nach *Kurland* und *McGravey*^[146] ein dipolarer Beitrag zur NMR-Verschiebung, welcher auf die an dem Metall-Zentrum lokalisierten ungepaarten Elektronen zurückzuführen ist:

$$\delta_T^{\text{dip}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{5\mu_B^2}{12k_B T} \frac{(g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2)}{R^3} (3\cos^2\Omega - 1) \left[1 - \frac{4(g_{\parallel}^2 + \frac{1}{2}g_{\perp}^2)}{5(g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2)} \frac{D}{k_B T} \right] \quad (41)$$

Der Winkel Ω ist hierbei definiert als der Winkel zwischen der Hauptsymmetrieachse des Komplexes und dem Vektor zwischen dem Metallzentrum und dem im NMR-Experiment beobachteten Kern, R ist der Abstand zwischen beiden. Bereits *Köhler*

und Prössdorf nutzen diese Gleichung zur Berechnung des dipolaren Anteils der paramagnetischen ^{13}C -NMR-Verschiebung in Vanadocen.^[147] Sie gelangten dadurch zu dem Schluss, dass das ^{13}C -NMR-Signal von *Fermi-Kontakt*-Verschiebung dominiert wird und der dipolare Anteil vernachlässigbar gering ist.

In Analogie lässt sich der dipolare Beitrag der chemischen Verschiebung der Protonen-Resonanzen in dem Bisvanadocenyl-Komplex **8** abschätzen (Tabelle 31). Hierbei wird in erster Näherung angenommen, dass eine axiale Symmetrie vorliegt, da die Parameter g_x , g_y , g_z sowie D von **8** nicht mithilfe von ESR-Experimenten ermittelt werden konnten. Es wurden für die Abschätzung daher die Parameter von Vanadocen ($g_{\parallel} = 2.002$, $g_{\perp} = 1.990$, $D = 2.83 \text{ cm}^{-1}$)^[142] herangezogen. Die Geometriefaktoren der im NMR-Experiment beobachteten Protonen-Kerne wurden ferner mithilfe der mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Molekülstruktur abgeschätzt (vgl. Abschnitt 5.4.2).

Tabelle 31: Geometriefaktoren Ω und R aus Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und sich daraus ergebende dipolare chemische Verschiebung δ_T^{dip} der Protonen in **8** bei 300 K

Proton	$R (\pm 0.0002) [\text{Å}]$	$\Omega^* (\pm 0.004) [^\circ]$	$\delta_T^{dip} [\text{ppm}]$
H-Cp	2.8735 – 2.9171	47.699 – 48.628	–0.19 – –0.21
H-2'/5'	2.8892, 2.8699	48.189, 48.638	–0.20, –0.19
H-3'/4'	2.9088, 2.8898	47.946, 48.362	–0.21, –0.20
H-2/7	3.2119	81.293	0.42
H-3/6	5.3613	87.548	0.10
H-4/5	6.5558	78.381	0.05

* Ω wurde als Winkel zwischen dem Zentroid^[69] der C-Atome C12–C16, V1 und dem entsprechenden H-Atom ermittelt.

Für die Protonen der Cp-Liganden ergeben sich geringe dipolare chemische Verschiebungen von 0.2 ppm. Diese kann in Anbetracht der sehr großen experimentellen chemischen Verschiebung von über 300 ppm bei RT eindeutig vernachlässigt werden. Tatsächlich ergibt die Abschätzung des dipolaren Beitrages der paramagnetischen Verschiebung für die Protonen H-2/7 im Vergleich zu den übrigen Protonen des Naphthalin-Substituenten (H-3/6 und H-4/5) einen auffällig hohen Wert von 0.4 ppm. Dies ist auf die besondere Position dieser Protonen und die räumliche Nähe, die sich durch den relativ geringen Abstand zu dem Vanadiumzentrum von 3.2 Å zeigt, zurückzuführen. Da sich dieser Abstand aus einer Festkörpermessung ergibt, in Lösung jedoch eine Libration der Vanadocenyl-Einheiten zu erwarten ist, kann der reale Abstand in Lösung im Mittel weitaus geringer und damit die dipolare Wechselwirkung noch größer sein. Da die Protonen H-2/7 bei Raumtemperatur eine experimentelle chemische Verschiebung von –12.6 ppm aufweisen, ist dennoch der dipolare Beitrag relativ gering und kann in erster Näherung für die Beschreibung der paramagnetischen chemischen Verschiebung vernachlässigt werden.

5.4.5 Magnetisches Verhalten im Festkörper

Die magnetischen Eigenschaften des zweikernigen Vanadocen-Komplexes **8** im Festkörper wurden mithilfe eines VS-Magnetometers zwischen 3 und 270 K untersucht (Abbildung 60).

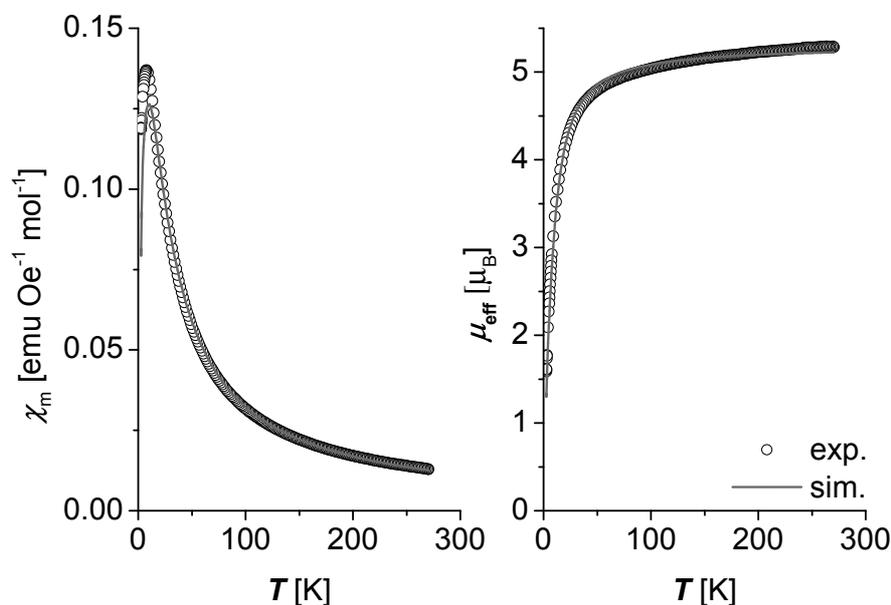


Abbildung 60: Suszeptibilität χ und effektives magnetisches Moment μ_{eff} als Funktion der Temperatur T von **8** (ZFC, 1 T).

Bei 270 K weist **8** ein effektives magnetisches Moment μ_{eff} von $5.28 \mu_{\text{B}}$ auf, was weniger ist als der laut *Spin-Only*-Formel erwartete Wert von $5.48 \mu_{\text{B}}$ für zwei isolierte $S = 3/2$ Spins.^[21] Dieses kann ein erster Hinweis auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den beiden Vanadoceneinheiten sein. Allerdings weist reines Vanadocen ($\mu_{\text{eff}} = 3.78 \mu_{\text{B}}$)^[148] im Festkörper auch nicht den erwarteten Wert von $3.87 \mu_{\text{B}}$ ^[21] auf. Das effektive magnetische Moment μ_{eff} bleibt bei sinkender Temperatur zunächst annähernd konstant und fällt dann bei niedrigerer Temperatur zunehmend stark ab. Die Suszeptibilität steigt mit sinkender Temperatur an und durchläuft bei circa 8 K ein Maximum. Beide Verläufe sind charakteristisch für eine antiferromagnetische Wechselwirkung.

Eine Funktionsanpassung^[82] unter Verwendung des *Heisenberg*-Hamilton-Operators aus Gleichung 5 bestätigt das erwartete zweikernige $S_1 = S_2 = 3/2$ Spinsystem und zeigt eine geringe antiferromagnetische Austauschkopplungskonstante $J_{12} = -2.00 \text{ cm}^{-1}$ an. Die isotropen g-Faktoren ergeben sich zu $g_1 = g_2 = 1.96$. Vergleichbare Werte für g-Faktoren wurden mithilfe von ESR-Messungen für Vanadocen bestimmt.^[142–144] Unter der Annahme einer fünfzähligen Symmetrieachse wurden die Nullfeld-Aufspaltungsparameter $D_1 = D_2 = 2.83 \text{ cm}^{-1}$ und $E = 0$ der Stammverbindung Vanadocen für die Funktionsanpassung herangezogen.^[142] Der Fit bestimmt zudem eine *Weiss*-Konstante

von $\Theta_W = -3.94$ K. Eine Anpassung des Nullfeld-Parameters lieferte im Vergleich zu Vanadocen^[142–144] leicht erhöhte Werte ($D_1 = D_2 = 4.30$ cm⁻¹). Die ermittelte sehr geringe antiferromagnetische Austauschkopplungs-Konstante sowie die g-Faktoren wurden hiervon kaum beeinflusst ($J_{12} = -1.92$ cm⁻¹, $g_1 = g_2 = 1.96$).

Tabelle 32: Simulierte^[82] und berechnete (TPSSH / def2-TZVP)^[59,132] Parameter der magnetischen Festkörper-Messungen unter Verwendung des *Heisenberg*-Modells aus Gl. 5 von **8** (VSM: ZFC, 1 T), **1**^[57], [**CoCo**]*^[57] und [**NiNi**]*^[58].

	8	1 ^[57]	[CoCo]* ^[57]	[NiNi]* ^[58]
$S_1 = S_2$	$3/2$	$1/2$	$1/2$	1
J_{12} [cm ⁻¹]	-2.00 (-0.4^\dagger , -0.5^\ddagger)	-28.1	-5.9	-31.49
$g_1 = g_2$	1.96	1.85	2.04	1.813
Θ_W [K]	-3.94	-1.6	-4.9	1.40
T_N [K]	≈ 8	≈ 48	≈ 4	≈ 101
$D_1 = D_2$ [cm ⁻¹]	2.83	-	-	n.A.
PI($S = 1$ or $1/2$) [%]	0.5	5.0	0.6	2.1
μ_{eff} [μ_B] (300 K)	5.28 (270 K)	2.15	2.47	3.20

Erhalten durch † Broken-Symmetry^[84] und ‡ Green's-Funktions^[85,86] Ansatz

Im Vergleich zu den verwandten Bismetallocen-Komplexen (Tabelle 32) mit Cobalt und Nickel, also in Spinsystemen mit insgesamt zwei ($S_1 = S_2 = 1/2$) oder vier ($S_1 = S_2 = 1$) ungepaarten Elektronen, weist der Bisvanadocen-Komplex **8** mit seinen insgesamt sechs ungepaarten Elektronen nur eine sehr geringe antiferromagnetische Austauschkopplung auf. Eine vergleichbar geringe Austauschkopplung ergab sich für den decamethylierten zweikernigen Cobaltocen-Komplex [**CoCo**]*.^[57] Diese wurde von *Pagels et al.* auf unterschiedliche geometrische Parameter der Biscobaltocen-Komplexe **1** und [**CoCo**]* zurückgeführt. Die stärkere Abweichung von der orthogonalen Ausrichtung der Cp-Liganden zu der verbrückenden Naphthalin-Klammer (Tabelle 29) in [**CoCo**]* führte demnach zu einer geringeren antiferromagnetischen *Through-Space*-Kopplung über das π -System der Cp-Liganden sowie zu einer größeren *Through-Bond*-Austauschwechselwirkung, welche laut Spinpolarisations-Mechanismus einen ferromagnetischen Beitrag liefern sollte. Die geringe antiferromagnetische Kopplung des Bisvanadocen-Komplexes **8** zeigt, dass keine generelle Korrelation zwischen geometrischen Parametern und der Austauschkopplung in Bismetallocen-Komplexen möglich ist. Vielmehr wird ein Einfluss des Metallzentrums deutlich. Eine Betrachtung der einkernigen Metallocen-Stammverbindungen (Abbildung 61) veranschaulicht, dass die verringerte Austauschkopplung in **8** im Vergleich zu den Cobalt- und Nickel-Derivaten auf einen elektronischen Effekt zurückzuführen ist. In Cobaltocen und Nickelocen besetzen die ungepaarten Elektronen die d_{xz} und d_{yz} Orbitale, wodurch eine Spindichte-Verteilung über die Cp-Liganden ermöglicht wird. Die drei ungepaarten Elektronen des Vanadocens hingegen sind in den d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} Orbitalen lokalisiert. Aufgrund der fehlenden Überlappung dieser Orbitale mit den Orbitalen der Cp-Liganden bleibt die Spindichte

hauptsächlich auf dem Zentralatom lokalisiert, wodurch in einem zweikernigen Komplex eine *Through-Space*- als auch eine *Through-Bond*-Austauschwechselwirkung unterdrückt wird.

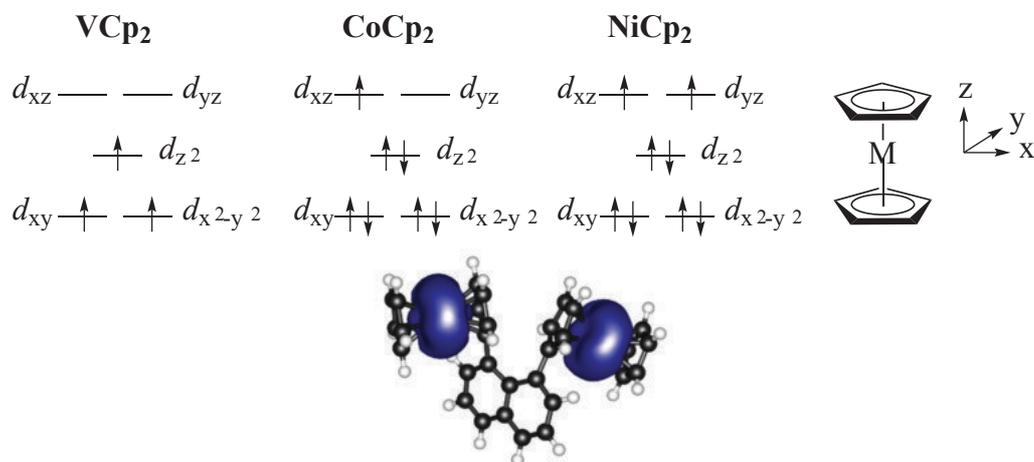


Abbildung 61: Besetzung der d-Orbitale in den einkernigen Metallocen-Stammverbindungen (oben) und Spindichte-Verteilung in **8** (unten)^[132]

Anhand der von *Steenbock*^[132] angefertigten DFT-Berechnungen kann die antiferromagnetische intramolekulare Austauschkopplung in **8** bestätigt werden. Eine genaue Betrachtung der Spindichte-Verteilung (Abbildung 61) des zweikernigen Vanadium-Komplexes veranschaulicht eine nur sehr geringe Delokalisation der Spindichte von den Metallzentren auf die Cp-Liganden, wodurch sehr geringe, konkurrierende Wechselwirkungen *Through-Bond* ($J_{12,TB} = +0.7 \text{ cm}^{-1}$) und *Through-Space* ($J_{12,TS} = -1.2 \text{ cm}^{-1}$) resultieren.

6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung neuer molekularer, magnetischer Materialien. Als Spinträger dienten hierbei paramagnetische Metallocen-Komplexe, die mit organischen Brücken in eine Kopf-an-Kopf-Position gezwungen werden.

Es wurde in dieser Arbeit eine zuverlässige Synthesestrategie zur Verlängerung des Naphthalin-verbrückten, zweikernigen Cobaltocen-Komplexes **1**^[57] entwickelt. Unter Verwendung des einkernigen Cobalt(I)-Komplexes **9** als Schlüsselverbindung konnten der drei- und vierkernige Cobaltocen-Komplex **2** und **3** synthetisiert und charakterisiert werden (Abbildung 62). Elektrochemische Messungen zeigten für den drei- und vierkernigen Komplex eine Separation der drei bzw. vier Ein-Elektronen-Prozesse. Die gemischtvalenten Zwischenstufen weisen somit eine schwache Ladungs-Delokalisation entsprechend der Klasse I/II der *Robin-Day*-Klassifizierung auf. Das magnetische Verhalten der mehrkernigen Komplexe konnte durch ¹H-NMR-Spektroskopie in Lösung sowie mittels VS-Magnetometer im Festkörper untersucht werden. In Lösung zeigten beide Komplexe in dem untersuchten Temperaturbereich *Curie*-Verhalten. Im Festkörper konnte ein antiferromagnetisches Verhalten beobachtet werden. Die Simulation ergab für den drei- und vierkernigen Cobaltocen-Komplex **2** und **3** eine im Vergleich zu dem zweikernigen Analogon **1** gesteigerte antiferromagnetische Austauschkopplung. Diese konnte auch mithilfe von DFT-Berechnungen^[59] bestätigt werden. Es gelang des Weiteren die Deposition der zwei-

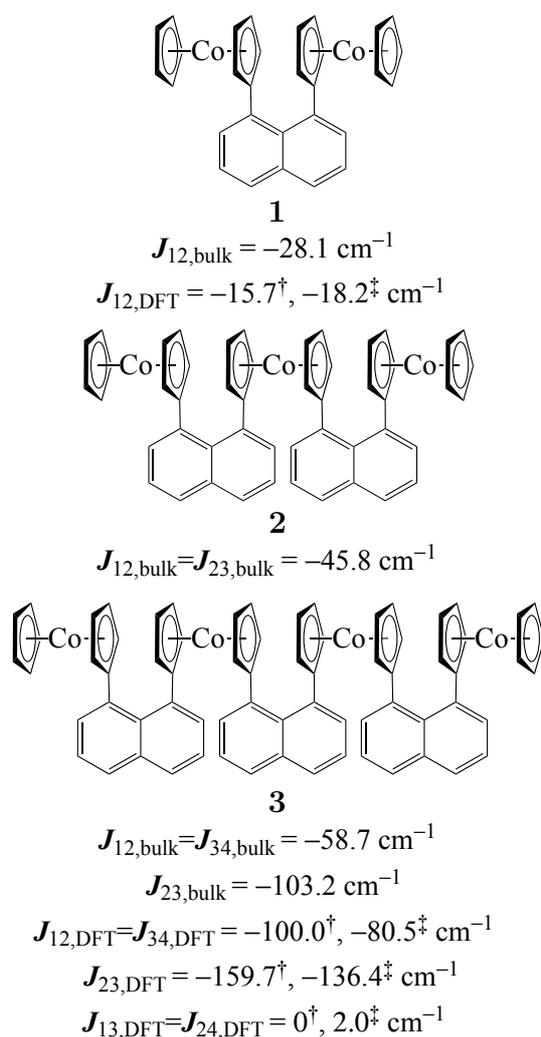


Abbildung 62: Verlängerung der Naphthalin-verbrückten Cobaltocen-Kette: zwei-, drei- und vierkernige Modellverbindungen **1**^[57], **2** und **3** und experimentelle sowie berechnete (TPSSH / def2-TZVP)^[59] magnetische Austauschkopplungen; erhalten durch [†]Broken-Symmetry^[84] und [‡]Green's-Funktions^[85,86] Ansatz

und dreikernigen Cobaltocen-Komplexe **1** und **2** auf einer Au(111)- oder Cu(111)-Oberfläche.^[65] Hierfür konnten die kationischen, luftstabilen Cobaltocenium-Derivate verwendet werden, die mithilfe der ESI-MS-Technik ionisiert und detektiert werden können und sich somit auch für eine Elektrospray-Deposition eignen. Die Moleküle sowie deren Spinzustände wurden mittels Tief-Temperatur-Rastertunnel-Mikroskopie und -Spektroskopie auf der Oberfläche untersucht. Es konnte für den zweikernigen (**1**), jedoch nicht für den dreikernigen Cobaltocen-Komplex (**2**) eine *Kondo*-Resonanz detektiert werden, sodass auf eine unterschiedliche Molekül-Substrat-Kopplung geschlossen werden kann.^[65]

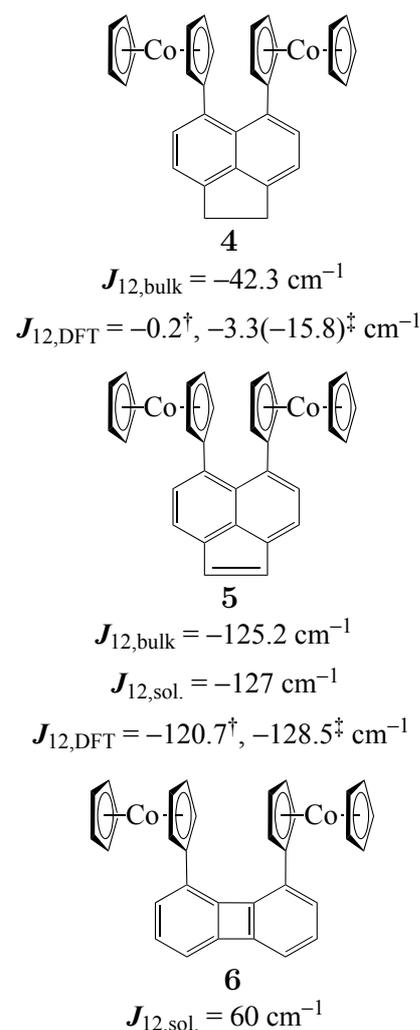


Abbildung 63: Modifikation des verbrückenden, aromatischen Systems und experimentelle sowie berechnete (TPSSH / def2-TZVP)^[59] magnetische Austauschkopplungen; erhalten durch [†]Broken-Symmetry^[84] und [‡]Green's-Funktions^[85,86] Ansatz

Im Rahmen dieser Arbeit wurde weiterhin durch eine Modifikation des verbrückenden aromatischen Linkers der Einfluss kleiner struktureller Veränderungen auf die magnetische Austauschkopplung in zweikernigen Cobaltocen-Komplexen untersucht. Die Acenaphthen-, Acenaphthylen- und Biphenylen-verbrückten Biscobaltocen-Komplexe **4**, **5** und **6** konnten als Modellverbindungen erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden (Abbildung 63). Mithilfe von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen konnten die geringen strukturellen Änderungen, welche mit Modifikation der aromatischen Brücke einhergehen, aufgezeigt werden. In elektrochemischen Messungen konnten für alle zweikernigen Komplexe eine Separation der beiden Ein-Elektronen-Prozesse aufgezeigt werden. Die gemischtvalenten Zwischenstufen wiesen dabei mit Separationen von 100 bis 203 mV eine schwache Ladungsdelokalisierung entsprechend Klasse I/II nach der *Robin-Day*-Klassifizierung auf, die mit dem Abstand der *ipso*-C-Atome korrelierte. Das magnetische Verhalten der Biscobaltocen-Komplexe wurde in Lösung sowie im Festkörper mithilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie bzw. eines VS-Magnetometers untersucht. Der Acenaphthen-verbrückte Cobaltocen-Komplex **4** zeigte hierbei in Lösung *Curie*-Verhalten. Im Festkörper konnte eine antiferromagnetische Austauschkopplung simuliert werden. Mithilfe von DFT-Berechnungen konnte eine antiferromagnetische Wechselwirkung bestätigt werden, während sich ferner eine starke Winkelabhängigkeit der Austauschkopplung zeigte.^[59] Für den Acenaphthylen-verbrückten Biscobaltocen-

Komplex **5** konnte in Lösung, im Festkörper als auch mittels DFT-Berechnungen^[59] in guter Übereinstimmung eine moderate antiferromagnetische Austauschkopplung bestimmt werden. Der Biphenylen-verbrückte Biscobaltocen-Komplex **6** wies in Lösung eine leichte Abweichung vom idealen *Curie*-Verhalten auf. Eine Simulation der Daten als magnetisch gekoppeltes Dimer lieferte den Hinweis auf eine geringe ferromagnetische Austauschkopplung zwischen den beiden Spinzentren.

Der Naphthalin-verbrückte Bisvanadocen-Komplex **8** (Abbildung 64) stellt mit seinen insgesamt sechs ungepaarten Elektronen das nächste Mitglied in der Reihe der Biscobaltocen-Komplexe **1**^[57] und **[CoCo]***^[57] mit zwei ungepaarten Elektronen sowie dem Bisnickelocen-Komplex **[NiNi]***^[58] mit vier ungepaarten Elektronen dar. Die Verbindung konnte erfolgreich durch Umsetzung des Dinatriumsalzes **36** mit dem CpV(II)-Übertragungsreagenz **[CpVCl(THF)]₂** erhalten werden.^[132] Die Struktur des zweikernigen Komplexes wurde mithilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Die magnetischen Eigenschaften von **8** wurden in Lösung mittels ¹H-NMR Spektroskopie sowie im Festkörper mithilfe eines VS-Magnetometers bestimmt. In Lösung konnte keine Wechselwirkung zwischen den beiden Vanadocen-Einheiten mit je Spin $S = 3/2$ ermittelt werden. Der Komplex zeigte in dem gemessenen Temperaturbereich *Curie*-Verhalten. Im Festkörper konnte eine sehr geringe antiferromagnetische Austauschkopplung mit $J_{12} = -2.00 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden, die aufgrund geringer intermolekularer V-V-Abstände in der Kristallstruktur jedoch durchaus auch auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückgeführt werden könnte. Eine geringe intramolekulare antiferromagnetische Austauschkopplung ließ sich mithilfe von DFT-Berechnungen bestätigen.^[59,132] Die stark verringerte magnetische Austauschkopplung in **8** im Vergleich zu den Cobalt- und Nickel-Analoga konnte nicht auf veränderte geometrische Parameter, sondern mithilfe von DFT-Berechnungen auf einen elektronischen Effekt zurückgeführt werden, der auf unterschiedlichen Spinzuständen und Orbital-Symmetrien beruht.^[59,132]

Im Laufe dieser Arbeit gelang ferner die Darstellung des einkernigen Cobaltocenium-Komplexes **32BF₄/PF₆**, der als Schlüsselverbindung auf dem Weg zu heterometallischen Naphthalin-verbrückten Metallocen-Komplexen **[CoM]** in Betracht kommen könnte (Abbildung 65).

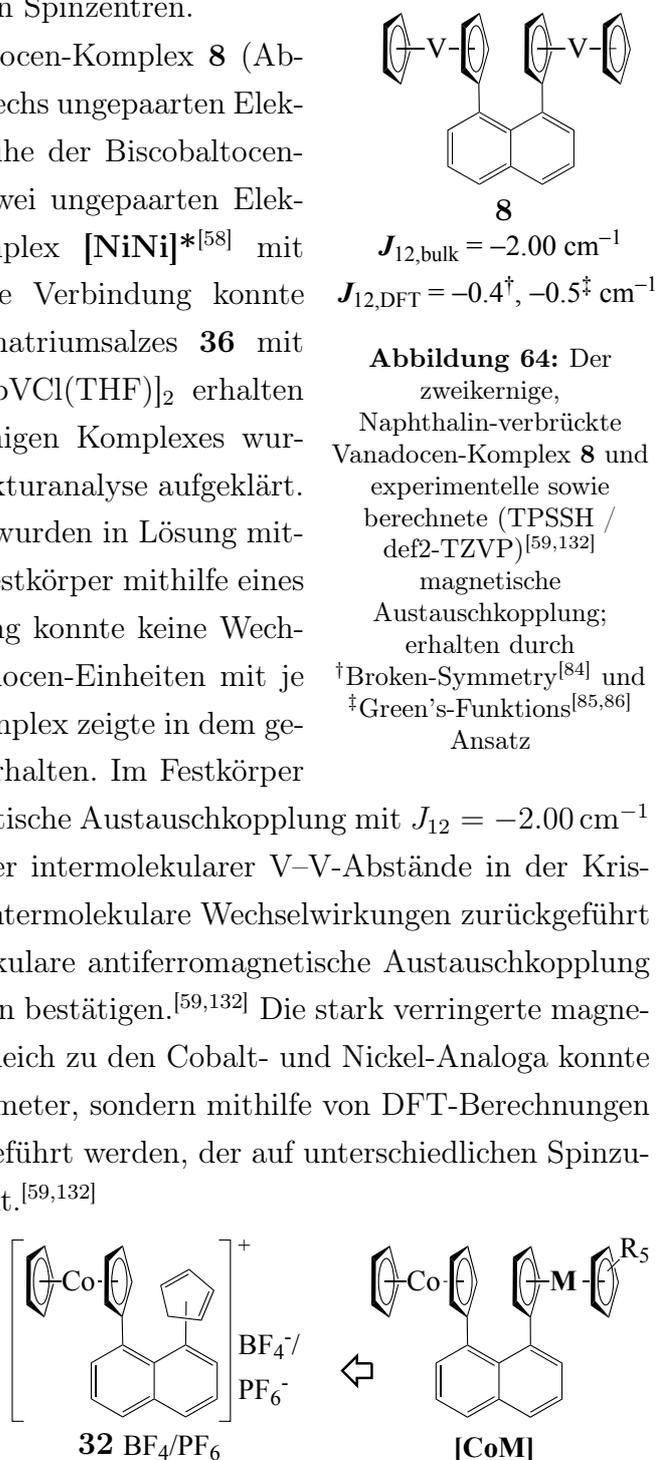


Abbildung 65: Naphthalin-verbrückte, heterometallische Metallocen-Komplexe

Diese Arbeit liefert einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Austauschkopplung in mehrkernigen Kopf-an-Kopf gestapelten Metallocen-Komplexen. So konnte aufgezeigt werden, dass eine Verlängerung der Spinkette und die Modifikation des verbrückenden Aromaten sowie des Metallzentrums die Kopplung zwischen den Metallzentren beachtlich beeinflussen kann. Es wird das komplexe Zusammenspiel von strukturellen und elektronischen Effekten deutlich, die unterschiedliche und zum Teil konkurrierende Beiträge der möglichen *Through-Space*- und *Through-Bond*-Austauschkopplungspfade liefern.

7 Summary

The aim of this thesis was the development of new molecular magnetic materials. To this end paramagnetic metallocene complexes were forced into a head-to-head arrangement by organic linkers to serve as spin-carriers.

A reliable synthetic strategy for the extension of the naphthalene-bridged, dinuclear cobaltocene complex **1**^[57] was developed. Using the mononuclear cobalt(I) complex **9** as a key compound the trinuclear and the tetranuclear cobaltocene complexes **2** and **3** were successfully synthesized and characterized as model compounds (Figure 66). Electrochemical measurements of the tri- and tetranuclear complexes displayed a separation of the three and four one-electron processes. Thus the mixed-valent intermediates have a weak charge delocalization according to the class I/II of the *Robin-Day* classification. The magnetic behavior of the neutral oligonuclear complexes was investigated in solution by using ¹H NMR spectroscopy as well as in the bulk material by using a VS magnetometer. In solution both complexes **2** and **3** exhibited *Curie* behavior in the investigated temperature range. In the solid state an antiferromagnetic behavior was observed. For the tri- and tetranuclear cobaltocene complexes **2** and **3** the simulations revealed an increased antiferromagnetic exchange coupling compared to the dinuclear analogue **1**^[57] which was also confirmed by DFT calculations^[59]. Furthermore, the deposition of the di- and trinuclear cobaltocene complexes **1** and **2** on an Au(111) or Cu(111) surface was

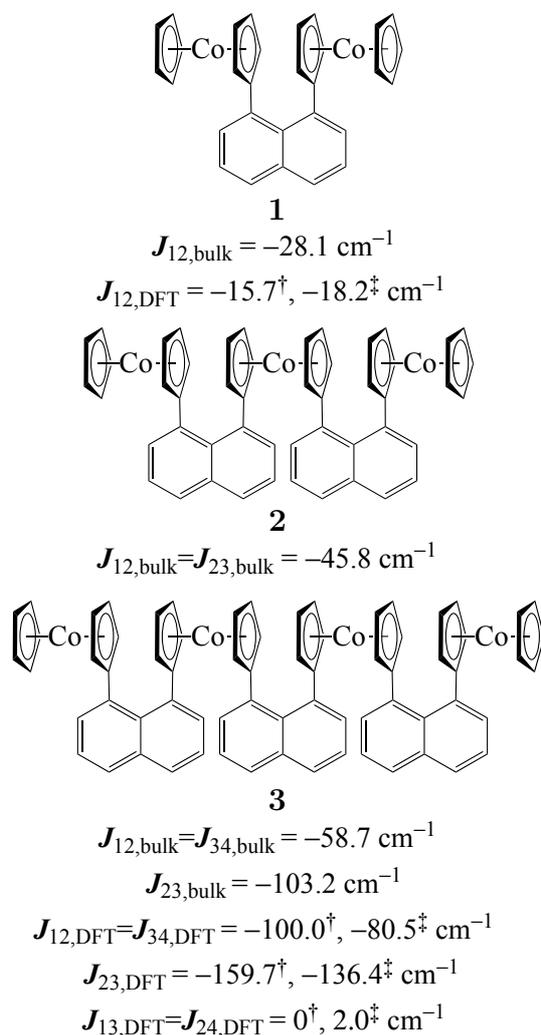


Figure 66: Extension of the naphthalene-bridged cobaltocene chain: di-, tri- and tetranuclear model compounds **1**^[57], **2** and **3** and experimental as well as calculated (TPSSH / def2-TZVP)^[59] magnetic exchange coupling; obtained from [†]Broken-Symmetry^[84] and [‡]Green's function^[85,86] approach

successful.^[65] To this purpose the cationic, air-stable cobaltocenium derivatives were used by means of ESI-MS techniques. The molecules and their spin states were investigated by low-temperature scanning tunneling microscopy and spectroscopy on the surface. For the dinuclear (**1**), but not for the trinuclear cobaltocene complex (**2**), a *Kondo* resonance was detected, indicating a different molecule-substrate coupling.^[65]

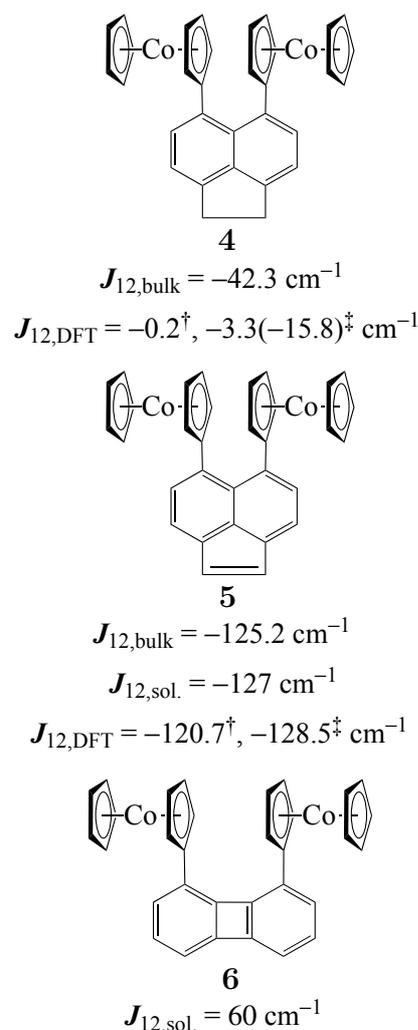


Figure 67: Modification of the bridging aromatic linker and experimental as well as calculated (TPSSH / def2-TZVP)^[59] magnetic exchange coupling; obtained from [†]Broken-Symmetry^[84] and [‡]Green's function^[85,86] approach

In addition a modification of the bridging aromatic linker was used to investigate the influence of small structural changes on the magnetic exchange coupling in dinuclear cobaltocene complexes. The acenaphthene-, acenaphthylene- and biphenylene-bridged biscobaltocene complexes **4**, **5** and **6** were synthesized and characterized as model compounds (Figure 67). Single-crystal X-ray crystallography revealed the small structural changes associated with the modification of the aromatic bridge. In electrochemical measurements a separation of the two one-electron processes was found for all dinuclear complexes. The mixed-valent intermediates exhibited a weak charge delocalization according to class I/II of the *Robin-Day* classification with separations of 100 to 203 mV correlating with the distance of the *ipso*-C atoms. The magnetic behavior of the biscobaltocene complexes was investigated in solution as well as in the bulk material by ¹H NMR spectroscopy and VS magnetometer, respectively. The acenaphthene-bridged cobaltocene complex **4** exhibited *Curie* behavior in solution. In the solid state an antiferromagnetic exchange coupling could be simulated. DFT calculations confirmed an antiferromagnetic interaction and revealed a strong angle dependence of the exchange coupling.^[59] For the acenaphthylene-bridged biscobaltocene complex **5** a moderate antiferromagnetic exchange coupling could be determined in solution, in the solid state as

well as by DFT calculations^[59] in decent agreement. The biphenylene-bridged biscobaltocene complex **6** exhibited in solution a slight deviation from the ideal *Curie* behavior. A simulation of the data as a magnetically coupled dimer might also indicate a small ferromagnetic exchange coupling between the two spin centers.

The naphthalene-bridged bisvanadocene complex **8** (Figure 68) with six unpaired electrons represents the next member in the series of biscobaltocene complexes with two unpaired electrons (**1**^[57] and **[CoCo]***^[57]) and the bisnickelocene complex with four unpaired electrons (**[NiNi]***^[58]). The compound was successfully obtained by the reaction of the disodium salt **36** with the CpV(II) transfer reagent $[\text{CpVCl}(\text{THF})]_2$.^[132] The structure of the dinuclear complex was determined by single-crystal X-ray structure analysis. The magnetic properties of **8** were determined in solution by ¹H NMR spectroscopy and in the bulk material using a VS magnetometer. In solution no interaction between the two vanadocene moieties with each spin $S = 3/2$ could be determined. The bisvanadocene complex displays *Curie* behavior in the measured temperature range. In the solid state it was possible to determine a very weak antiferromagnetic exchange coupling with $J_{12} = -2.00 \text{ cm}^{-1}$. However, this could also be attributed to intermolecular interactions due to the short intermolecular V–V distances in the crystal structure. A weak intramolecular antiferromagnetic exchange interaction was confirmed by DFT calculations.^[59,132] The significantly reduced magnetic exchange coupling in **8** compared to the cobalt and nickel analogues could not be attributed to changed geometrical parameters but was attributed to an electronic effect due to a different electronic spin state and orbital symmetry by DFT calculation.^[59,132]

During this work the mononuclear cobaltocenium complex **32** BF_4/PF_6 was also obtained representing a potential key compound on the way to naphthalene-bridged heterometallic metallocene complexes **[CoM]** (Figure 69).

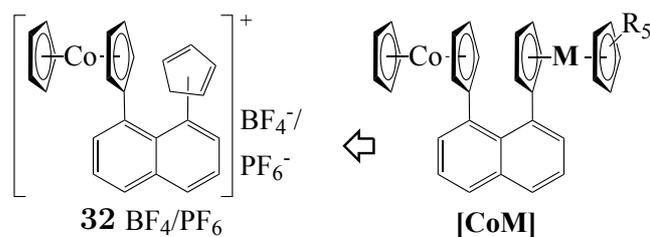


Figure 69: Naphthalene bridged heterometallic metallocene complexes

These results make an important contribution to the understanding of exchange coupling in oligonuclear head-to-head stacked metallocene complexes. It could be demonstrated that an extension of the spin chain and the modification of the bridging aromatic linker as well as the metal center can considerably influence the coupling between the metal centers. It highlights the multifaceted combination of structural and electronic effects which provide different and sometimes competing contributions to possible *through-space* and *through-bond* exchange coupling pathways.

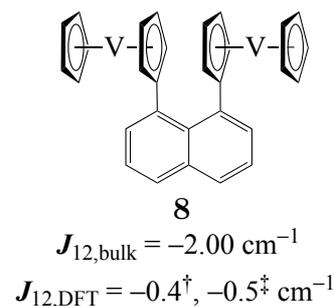


Figure 68: The naphthalene-bridged bisvanadocene complex **8** and experimental as well as calculated (TPSSH / def2-TZVP)^[59,132] magnetic exchange coupling; obtained from [†]Broken-Symmetry^[84] and [‡]Green's function^[85,86] approach

8 Experimenteller Teil

8.1 Analytische Methoden und allgemeine Arbeitsvorschriften

Soweit nicht anders angegeben, wurden alle Reaktionen in einer Stickstoff-Atmosphäre als Inertgas unter Anwendung der Standard-*Schlenk*-Technik durchgeführt. Lösungsmittel wurden mit Stickstoff gesättigt. Diethylether wurde über einer Natrium/Kalium-Legierung getrocknet. Methylcyclohexan, Decalin und Toluol(-d₈) wurden mit Natrium, Tetrahydrofuran(-d₈), *n*-Hexan, *n*-Pentan und Benzol(-d₆) wurden mit Kalium getrocknet. Hierbei diente Benzophenon als Indikator. Acetonitril(-d₃) und Dichlormethan wurden über Calciumhydrid getrocknet.

Zink(II)bromid^[149] wurde bei 300 °C im Vakuum getrocknet und mittels Sublimation gereinigt, Zink(II)chlorid wurde in Thionylchlorid zum Rückfluss erhitzt^[150] und anschließend in das THF-Addukt überführt. Cobalt(II)chlorid wurde bei 200 °C im Vakuum getrocknet. Cobaltoceniumiodid^[151], 5,6-Dibromacenaphthen (**13**)^[93], 5,6-Dibromacenaphthylen (**14**)^[94], 1,8-Diodnaphthalin (**10**)^[152], 1,8-Bis(cobaltocen-1'-ylium)-naphthalin Bis(tetrafluoridoborat) (**1**(BF₄)₂)^[60], 1,8-Bis(cobaltocen-1'-yl)naphthalin (**1**)^[57], (η⁵-Cyclopentadienyl)[η⁴-(*exo*-5-ethinyl)-1,3-cyclopentadien]cobalt(I) (**24**)^[101], (η⁵-Cyclopentadienyl)[η⁵-(1-ethinyl)-cyclopentadienyl]cobalt(III) Tetrafluoridoborat (**25**BF₄)^[101], Decamethylcobaltocenium Hexafluoridophosphat^[39], Natriumcyclopentadienid^[153], 1,3-Dibrom-2-iodbenzol (**28**)^[154], 2,2',6,6'-Tetrabrombiphenyl (**29**)^[104] und 1,8-Dibrombiphenylen (**26**)^[105] wurden nach entsprechenden literaturbekannten Synthesen hergestellt. Decamethylcobaltocen wurde nach einer abgewandelten Synthese^[29] unter Verwendung eines Natrium-Spiegels an Stelle von Natriumamalgam dargestellt.

Square-Wave- und cyclovoltammetrische Messungen wurden in Acetonitril- oder Dichlormethan-Lösungen mit einer Konzentration der zu untersuchenden Verbindungen von 1.0 mmol L⁻¹ unter Stickstoff als Inertgas an einem Metrohm Autolab PGSTAT-101 durchgeführt. Dichlormethan und Acetonitril (HPLC grade) wurden hierfür über Calciumhydrid getrocknet, mit Stickstoff als Inertgas gesättigt und frisch destilliert. Als Leitsalz wurde [ⁿBu₄N][B(C₆F₅)₄] (0.1 M) oder [ⁿBu₄N]PF₆ (0.2 M) verwendet. Als Arbeitselektrode diente eine Pt-Scheibe, ein Pt-Draht als Referenz- und ein Pt-Stab als Gegenelektrode. Die elektrochemischen Messdaten wurden bei Vorschubgeschwindigkeiten

von 50 bis 500 mV/s bestimmt. Bei den SWV-Messungen wurde mit einer Frequenz von 10 Hz sowie einem Stufenpotential von 5 mV gearbeitet. Alle Redoxpotentiale wurden auf Ferrocen/Ferrocenium oder Decamethylferrocen/Decamethylferrocenium ($E_{1/2} = 0$ V) als interner Standard referenziert. Die Auswertung der elektrochemischen Analysen erfolgte mithilfe des Programms NOVA^[155].

Elementar Analysen wurden an einem vario EL III der Firma elementar oder einem Euro EA Elementaranalysator der Firma EuroVector/HEKAtech in der Zentralen Elementaranalytik am Fachbereich Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Massenspektrometrische Untersuchungen wurden an einem Agilent 6224 ESI-TOF, Thermo ISQ LT EI oder an einem MALDI TOF-TOF Bruker UltrafleXtreme Smart-beam II Laser Massenspektrometer durchgeführt. Die Präparation von MALDI-Proben von luftempfindlichen Verbindungen erfolgte in einer Glovebox.

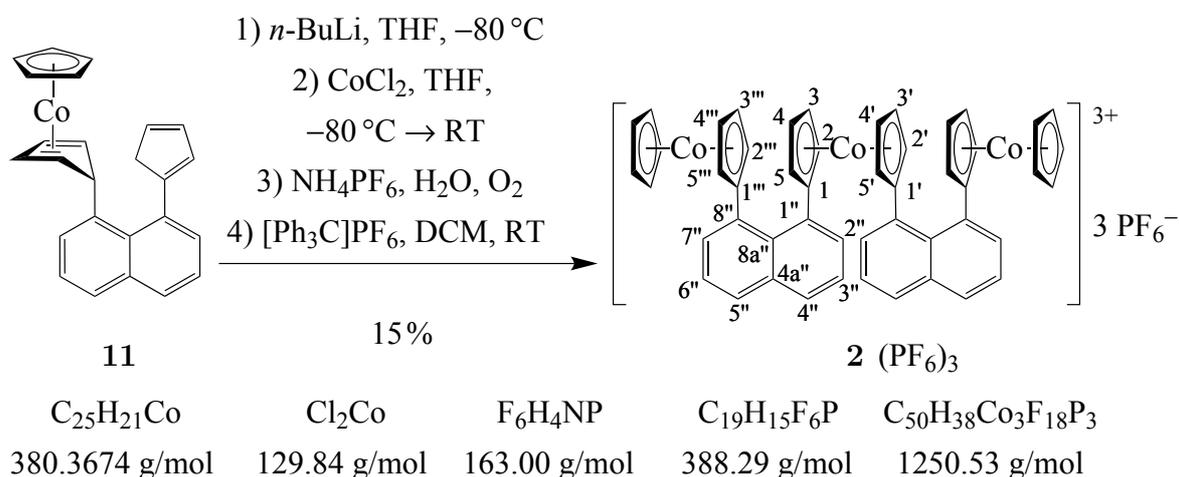
Alle NMR-spektroskopischen Messungen wurden wie jeweils angegeben an einem Bruker Fourier 300 oder einem Bruker AVANCE 400 NMR-Spektrometer durchgeführt. Die Spektren wurden auf das angegebene Lösungsmittel^[156] referenziert. Spektren höherer Ordnung wurden soweit möglich erster Ordnung ausgewertet und mit dem Präfix „m~“ versehen. Die Anpassung der temperaturabhängigen NMR-Daten an die jeweils angegebene Gleichung wurde mithilfe des OriginPro 8.5.1G Programmpakets unter Verwendung eines *Levenberg-Marquardt* Algorithmus durchgeführt. Unter Verwendung unterschiedlicher Startparameter für die Hyperfeinkopplungskonstante A , die diamagnetische chemische Verschiebung δ_{dia} und die Austauschkopplungskonstante J_{12} konvergierten die Anpassungen zu den angegebenen Werten.

Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden in ein Polybutenöl überführt und auf den Goniometerkopf in die vorgekühlte Messapparatur transferiert. Die kristallographischen Messungen wurden an einer Oxford Diffraction SuperNova oder einer BRUKER AXS SMART APEX mit Mo (K_{α} , $\lambda = 0.71073$ Å) oder Cu (K_{α} , $\lambda = 1.5418$ Å) durchgeführt. Für die Auswertungen der Messungen wurden die Softwarepakete SHELXTL^[157] oder OLEX^[158] verwendet. Das Phasenproblem wurde durch das Programm SHELXS-97^[159] mithilfe von direkten Methoden gelöst. Das Programm SHELXL-97^[160] wurde zur Strukturverfeinerung verwendet. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Wasserstoffatome wurden an geometrisch berechnete Positionen platziert und mit dem Reitermodell verfeinert. Gewichtungen wurden im finalen Verfeinerungszyklus optimiert.

Magnetische Messungen an Festkörperproben wurden mithilfe eines Quantum Design PPMS[®] Dyna-Cool[™] Vibrating Sample Magnetometer bei einer Feldstärke von 0.1 und 1 T zwischen 3 und 300 K durchgeführt. Die mikrokristallinen Proben wurden in einer Glovebox in VSM Pulver-Probenhalter von Quantum Design präpariert. Es wurde ab der letzten Umkristallisation, welche im Rahmen der Synthese erfolgte, kein metallisches Equipment verwendet. Die Pulver-Probenhalter wurden während der Montage an den

Probenhalter-Stab und die anschließende Einführung der Probe in die Magnetometer Kammer für kurze Zeit an Luft gehändelt. Geringe Mengen an paramagnetischer Verunreinigung könnten daher auf eine partielle Oxidation der Probe zurückzuführen sein. Die erhaltenen Messdaten wurden sowohl um den experimentell ermittelten Probenhalter-Beitrag als auch um den diamagnetischen Beitrag, welcher mithilfe von *Pascal Konstanten*^[15] ermittelt wurde, korrigiert. Die Auswertung und Simulation der Messdaten erfolgte mithilfe des Programms *julX*^[82].

8.2 Synthese von 1,1'-Bis-[8''-(cobaltocen-1'''-ylid)napth-1''-diyl]cobaltocenium Tris(hexafluoridophosphat) (**2**(PF₆)₃)^[65]



Eine rote Lösung von Verbindung **11** (0.206 g, 0.542 mmol) in Tetrahydrofuran (20 mL) wurde bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer *n*-Butyllithiumlösung (0.3 mL, 1.6 M in *n*-Hexan) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 15 Minuten gerührt, wobei eine gelbliche Verfärbung auftrat. Anschließend wurde Cobalt(II)chlorid (0.127 g, 0.978 mmol) hinzugegeben und die Suspension für 22 Stunden bei RT gerührt. Nach der Zugabe von Ammonium-Hexafluoridophosphat (0.096 g, 0.059 mmol) und Wasser (10 mL) wurde die entstandene Suspension zwei Stunden bei RT gerührt. Der gelb-braunfarbene Niederschlag wurde filtriert, mit Wasser sowie Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der Rückstand wurde mit Acetonitril extrahiert und die braune Lösung bis zur Trockene eingengt. Der entstandene braune Rückstand wurde in Dichlormethan (10 mL) suspendiert und bei RT mit einer Lösung aus Triphenylcarbenium-Hexafluoridophosphat (0.073 g, 0.19 mmol) in Dichlormethan (10 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und mit Diethylether (20 mL) versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde filtriert und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt

wurde durch Umkristallisation aus einer Acetonitril-Lösung mit Diethylether gereinigt. Der Komplex **2**(PF₆)₃ wurde in Form eines gelb-orangefarbenen, kristallinen Feststoffes erhalten (0.051 g, 0.041 mmol, 15 %).

¹H-NMR (400 MHz, RT, CD₃NO₂): δ (ppm) = 8.21 (m-d, 2 H, ³J(H-H) = 6.6 Hz, H-7''), 8.14 (m-d, 2 H, ³J(H-H) = 8.0 Hz, H-5''), 7.98 (m-d, 2 H, ³J(H-H) = 7.8 Hz, H-4''), 7.75 (m-dd, 2 H, ³J(H-H) = 7.5 Hz, H-6''), 7.37 (m-d, 2 H, ³J(H-H) = 6.7 Hz, H-2''), 6.85 (m-d, 2 H, ³J(H-H) = 7.5 Hz, H-3''), 5.73–5.49 (m, 26 H, H-2'''/5'', H-3'''/4'', H-Cp, H-2/5/2'/5', H-3/4/3'/4').*

¹³C-NMR (100 MHz, RT, CD₃NO₂): δ (ppm) = 136.5 (C-4a''), 135.3 (C-7''), 134.7 (C-2''), 132.5 (C-5''), 132.5 (C-4''), 127.7 (C-8''), 127.2 (C-6''), 126.5 (C-3''), 125.8 (C-1''), 112.4 (C-1'''), 112.2 (C-1/1'), 87.5 (C-Cp), 86.5 (C-2/5/2'/5' oder C-3/4/3'/4'), 85.3 (C-2'''/5''), 85.1 (C-2/5/2'/5' oder C-3/4/3'/4'), 84.2 (C-3'''/4'').†

†Das quartäre Kohlenstoffatom C-8a'' konnte nicht detektiert werden.

¹H-NMR (300 MHz, RT, CD₃CN): δ (ppm) = 8.16–8.11 (m, 2 H, H-7''), 8.11–8.07 (m, 2 H, H-5''), 7.93 (m-dd, 2 H, ³J(H-H) = 8.1 Hz, ⁴J(H-H) = 0.84 Hz, H-4''), 7.72 (m-dd, 2 H, ³J(H-H) = 7.7 Hz, H-6''), 7.24 (m-dd, 2 H, ³J(H-H) = 7.2 Hz, ⁴J(H-H) = 1.3 Hz, H-2''), 6.73 (m-dd, 2 H, ³J(H-H) = 8.1 Hz, ⁴J(H-H) = 7.2 Hz, H-3''), 5.55 (m-dd, 4 H, ³J(H-H) = 2.1 Hz, H-2'''/5''), 5.39, 5.37 (s, m-dd, 14 H, ³J(H-H) = 2.1 Hz, H-Cp, H-3'''/4''), 5.35 (m-dd, 4 H, ³J(H-H) = 2.0 Hz, H-2/5/2'/5' oder H-3/4/3'/4'), 5.29 (m-dd, 4 H, ³J(H-H) = 2.0 Hz, H-2/5/2'/5' oder H-3/4/3'/4').*

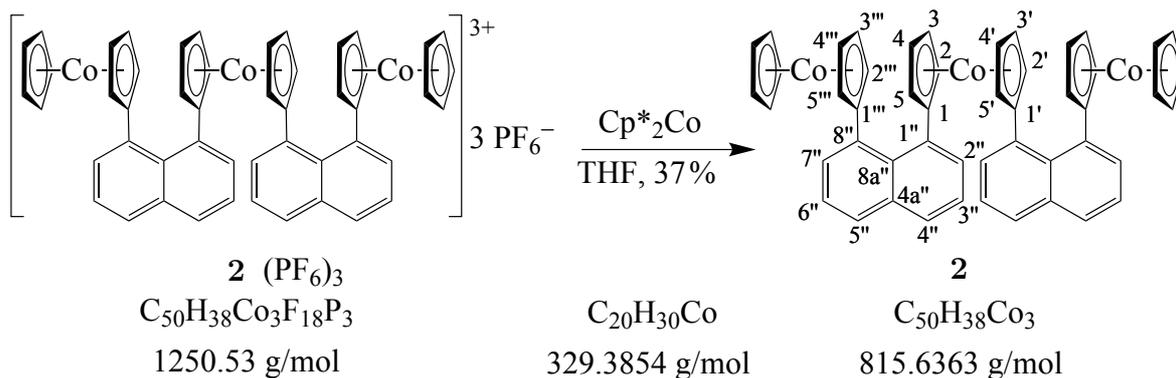
*Eine genaue Zuordnung von H-2-H-5, H-2''-H-4'' und H-2'''-H-5''', H-5'-H-7' war allein mithilfe von 2D-NMR-Experimenten nicht möglich; die Zuordnung erfolgte hier aufgrund von ähnlichen chemischen Verschiebungen der verwandten zweikernigen Verbindung **1**(BF₄)₂.

MS (ESI): *m/z* (%) = 271.7000 (100), 272.0348 (55), 272.3696 (15), 272.7033 (3) [M-(PF₆)₃]³⁺; berechnet: 271.6990 (100), 272.0334 (54), 272.3679 (14), 272.7023 (3) [M-(PF₆)₃]³⁺.

Elementaranalyse: gefunden [%] (berechnet [%] für C₅₀H₃₈Co₃F₁₈P₃) C 48.09 (48.02), H 3.17 (3.06).

8.3 Synthese von 1,1'-Bis-[8''-(cobaltocen-1''')-yl)naphth-1''-diyl]cobaltocen (2)

Eine Suspension von **2**(PF₆)₃ (0.051 g, 0.041 mmol) in abs. THF (10 mL) wurde bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus Decamethylcobaltocen (0.037 g, 0.11 mmol) in abs. THF (10 mL) versetzt. Das dunkel-grünfarbene Reaktionsgemisch wurde für zwei Stunden und 15 Minuten gerührt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Nach Umkristallisation aus Toluol wurde **2** als schwarz grüner Feststoff erhalten (0.011 g,



0.013 mmol, 37 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 294 K, **Toluol- d_8**): δ (ppm) = 20.39 (bs, 2 H, H-3'' od. H-6''), 18.94 (bs, 2 H, H-3'' od. H-6''), 0.00 (bs, 4 H, H-2/5 od. H-2''/5''), -5.32 (bs, 4 H, H-2/5 od. H-2''/5''), -16.84 (bs, 2 H, H-4'' od. H-5''), -19.12 (bs, 2 H, H-4'' od. H-5''), -21.90 (bs, 2 H, H-2'' od. H-7''), -23.81 (bs, 2 H, H-2'' od. H-7''), -45.94 (bs, 4 H, H-3/4 od. H-3''/4''), -46.98 (bs, 10 H, H-Cp), -52.71 (bs, 4 H, H-3/4 od. H-3''/4'').*

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, **C_6D_6**): δ (ppm) = 20.28 (bs, 2 H, H-3'' od. H-6''), 18.93 (bs, 2 H, H-3'' od. H-6''), 0.16 (bs, 4 H, H-2/5 od. H-2''/5''), -4.30 (bs, 4 H, H-2/5 od. H-2''/5''), -16.79 (bs, 2 H, H-4'' od. H-5''), -18.87 (bs, 2 H, H-4'' od. H-5''), -21.82 (bs, 2 H, H-2'' od. H-7''), -23.49 (bs, 2 H, H-2'' od. H-7''), -45.12 (bs, 4 H, H-3/4 od. H-3''/4''), -46.04 (bs, 10 H, H-Cp), -51.59 (bs, 4 H, H-3/4 od. H-3''/4'').*

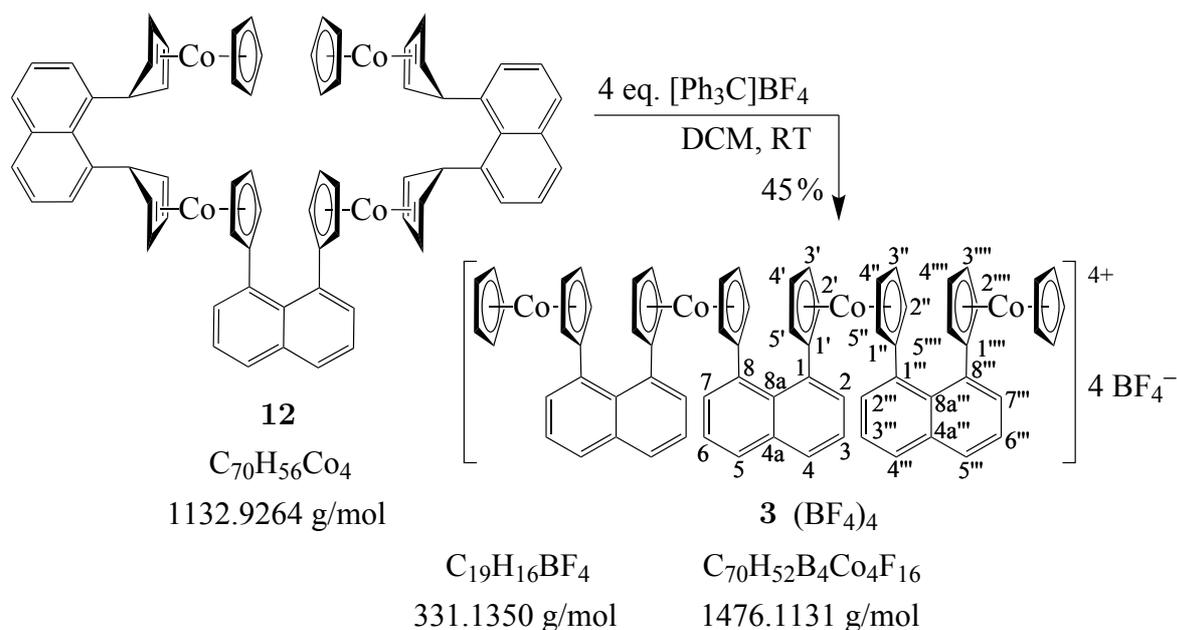
*Eine zweifelsfreie Zuordnung der Protonenresonanzen war u.a. aufgrund der paramagnetischen Natur der Verbindung nicht möglich; unterschiedliche relative Relaxationsraten der Protonen führen zu Integralen mit großem Fehler.

MS (MALDI): m/z (%) = 815.060 (100), 816.063 (72), 817.090 (26), 818.069 (5) $[\text{M}]^+$; berechnet: 815.097 (100), 816.100 (54), 817.104 (14), 818.107 (3) $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse: gefunden [%] (berechnet [%] für $\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{Co}_3$) C 74.19 (73.63), H 5.24 (4.70).

8.4 Synthese von 1,8-Bis[(8'''-cobaltocen-1''''-ylium)-naphth-1'''-ylcobaltocen-1',1''-diylium]naphthalin Tetrakis(tetrafluoridoborat) ($3(\text{BF}_4)_4$)

Eine Suspension aus **12** (0.892 g, 0.787 mmol) in DCM (15 mL) wurde bei Raumtemperatur mit Trityliumtetrafluoridoborat (1.08 g, 3.27 mmol) versetzt und 17 Stunden gerührt. Der orangefarbene Niederschlag wurde filtriert und mit DCM gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus Acetonitril/DCM umkristallisiert und $3(\text{BF}_4)_4$ in Form orangegelber Kristalle erhalten (0.926 g, 0.627 mmol, 77 %).



¹H-NMR (300 MHz, RT, CD_3CN): δ (ppm) = 8.12–8.08 (m, 4H, H-ar), 7.91–7.86 (m, 4H, H-ar), 7.71 (m-dd, $^3J(\text{H-H}) = 8.1 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H-H}) = 7.3 \text{ Hz}$, 2H, H-ar), 7.23 (m-dd, $^3J(\text{H-H}) = 7.2 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H-H}) = 1.0 \text{ Hz}$, 2H, H-ar), 7.16 (m-dd, $^3J(\text{H-H}) = 7.2 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H-H}) = 1.1 \text{ Hz}$, 2H, H-ar), 6.74 (m-dd, $^3J(\text{H-H}) = 7.9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H-H}) = 7.4 \text{ Hz}$, 2H, H-ar), 6.62 (m-dd, $^3J(\text{H-H}) = 8.2 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H-H}) = 7.2 \text{ Hz}$, 2H, H-ar), 5.55 (m-dd, $^3J(\text{H-H}) = 2.0 \text{ Hz}$, 4H, H- α/β -Cp), 5.38–5.26 (m, 30H, H- α/β -Cp, H-Cp).

¹H-NMR (400 MHz, RT, CD_3NO_2): δ (ppm) = 8.17 (m-dd, $^3J(\text{H-H}) = 7.1 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H-H}) = 0.8 \text{ Hz}$, 2H, H-ar), 8.09 (m-d, $^3J(\text{H-H}) = 7.8 \text{ Hz}$, 2H, H-ar), 7.93 (m-d, $^3J(\text{H-H}) = 7.7 \text{ Hz}$, 2H, H-ar), 7.90 (m-d, $^3J(\text{H-H}) = 7.8 \text{ Hz}$, 2H, H-ar), 7.71 (m-dd, $^3J(\text{H-H}) = 7.7 \text{ Hz}$, 2H, H-ar), 7.31 (m-dd, $^3J(\text{H-H}) = 7.0 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H-H}) = 0.4 \text{ Hz}$, 2H, H-ar), 7.24 (m-dd, $^3J(\text{H-H}) = 7.1 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H-H}) = 0.7 \text{ Hz}$, 2H, H-ar), 6.82 (m-dd, $^3J(\text{H-H}) = 7.7 \text{ Hz}$, 2H, H-ar), 6.72 (m-dd, $^3J(\text{H-H}) = 7.7 \text{ Hz}$, 2H, H-ar), 5.68 (m-dd, $^3J(\text{H-H}) = 1.9 \text{ Hz}$, 4H, H- α/β -Cp), 5.51–5.40 (m, 30H, H- α/β -Cp, H-Cp).

¹³C-NMR (100 MHz, RT, CD_3NO_2): δ (ppm) = 136.7 (C-ar-q), 136.5 (C-ar-q), 135.3, 134.7, 134.6, 132.6, 132.5 (C-ar), 132.5 (C-ar-q), 132.5, 127.8 (C-ar-q), 127.3, 126.6, 126.6 (C-ar), 125.9 (C-ar-q), 125.8 (C-ar-q), 112.4, 112.1, 112.1 (C-Cp-q), 87.6 (C-Cp), 86.6, 86.5, 85.4, 85.1, 84.3 (C-Cp- α/β).

MS (+ESI): m/z (%) = 282.0360 (100), 282.2869 (84), 282.5382 (30), 282.7885 (8), 283.0406 (2) $[\text{M}-(\text{BF}_4)_4]^{4+}$; berechnet: 282.0342 (100), 282.2858 (76), 282.5375 (28), 282.7875 (7), 283.0375 (1) $[\text{M}-(\text{BF}_4)_4]^{4+}$.

MS (MALDI): m/z (%) = 1128.130 (100), 1128.949 (86) $[\text{M}-(\text{BF}_4)_4]^+$; berechnet: 1128.140 (100), 1129.143 (76) $[\text{M}-(\text{BF}_4)_4]^+$.

Elementaranalyse: gefunden [%] (berechnet [%] für $\text{C}_{70}\text{H}_{52}\text{B}_4\text{Co}_4\text{F}_{16}\text{P}_4$) C 56.12 (56.96), H 3.76 (3.55).

Unter Verwendung von Tritylium Hexafluoridophosphat (0.451 g, 1.16 mmol) konnte bei analoger Reaktionsführung **3**(PF₆)₄ in Form eines orangefarbenen Feststoffes erhalten werden (0.351 g, 0.205 mmol, 71 %).

¹H-NMR (400 MHz, RT, CD₃NO₂): δ (ppm) = 8.16 (m-d, ³J(H-H) = 7.0 Hz, 2 H, H-ar), 8.09 (m-d, ³J(H-H) = 8.0 Hz, 2 H, H-ar), 7.95–7.89 (m, 4 H, H-ar)*, 7.71 (m-dd, ³J(H-H) = 7.6 Hz, 2 H, H-ar), 7.28 (m-d, ³J(H-H) = 7.1 Hz, 2 H, H-ar), 7.23 (m-d, ³J(H-H) = 6.9 Hz, 2 H, H-ar), 6.81 (m-dd, ³J(H-H) = 7.7 Hz, 2 H, H-ar), 6.71 (m-dd, ³J(H-H) = 7.7 Hz, 2 H, H-ar), 5.67 (m, 4 H, H-α – β-Cp), 5.50–5.50 (m, 30 H, H-α – β-Cp, H-Cp). *Zwei sich überlagernde m-d Systeme: 7.94 (m-d, ³J(H-H) = 8.0 Hz, 2 H, H-ar), 7.90 (m-d, ³J(H-H) = 8.0 Hz, 2 H, H-ar).

Elementaranalyse: gefunden [%] (berechnet [%] für C₇₀H₅₂Co₄F₂₄P₄) C 49.19 (49.20), H 3.19 (3.07).

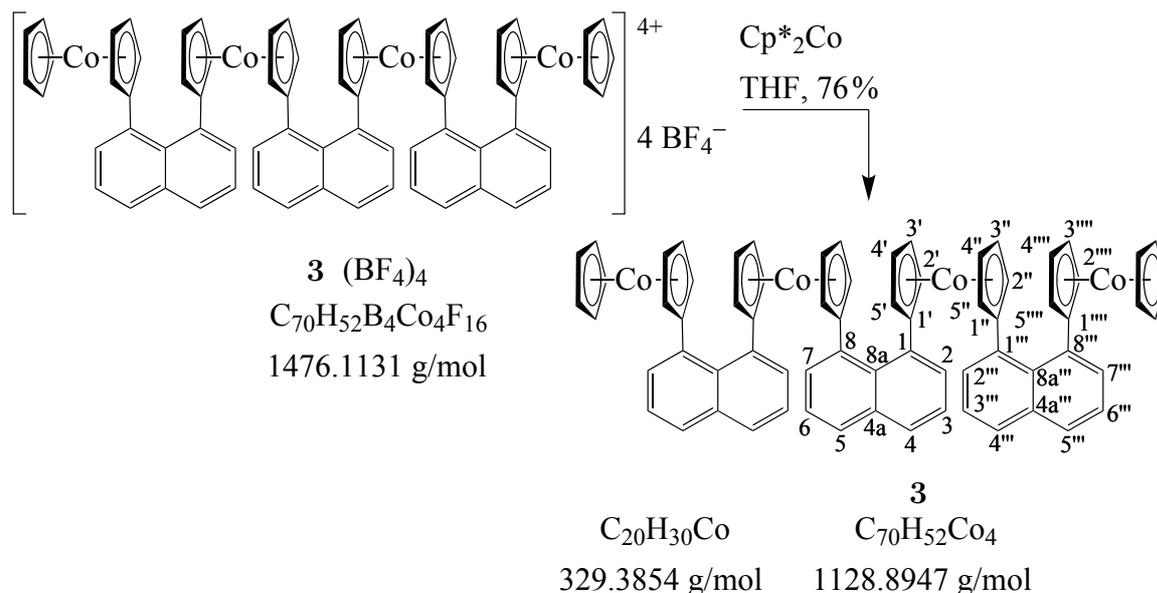
Eine Lösung von **3**(BF₄)₄ (0.032 g, 0.022 mmol) in Acetonitril (3 mL) wurde bei RT mit einer Lösung aus Natriumtetraphenylborat (0.048 g, 0.14 mmol) in Wasser (2 mL) versetzt. Der entstandene orangefarbene Niederschlag wurde filtriert und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus Nitromethan umkristallisiert. Die Verbindung **3**(Ph₄B)₄ wurde in Form eines roten, kristallinen Feststoffes erhalten (0.035 g, 0.015 mmol, 83 %).

¹H-NMR (400 MHz, RT, CD₃NO₂): δ (ppm) = 8.14–8.08 (m, 4 H, H-ar), 7.97–7.91 (m, 4 H, H-ar), 7.72 (m-dd, ³J(H-H) = 7.7 Hz, 2 H, H-ar), 7.34–7.17 (m, 36 H, H-ar, H-BPh₄), 6.97–6.73 (m, 52 H, H-ar, H-BPh₄), 5.57 (m-dd, ³J(H-H) = 1.8 Hz, 4H, H-α/β-Cp), 5.39–5.36 (m, 14 H, H-α/β-Cp, H-Cp)[†], 5.31 (m-dd, ³J(H-H) = 1.6 Hz, 4H, H-α/β-Cp), 5.28–5.24 (m, 4 H, H-α/β-Cp), 5.24–5.20 (m, 4 H, H-α/β-Cp), 5.20–5.13 (m, 4 H, H-α/β-Cp). [†]Überlagerte Signale: 5.39 (s, 10 H, H-Cp), 5.37 (m-dd, ³J(H-H) = 1.8 Hz, 4H, H-α/β-Cp).

MS (–ESI): *m/z* (%) = 319.1664 (100) [BPh₄]⁺; berechnet: 321.1725 (3), 320.1692 (26), 319.1728 (6), 319.1658 (100), 318.1694 (25) [BPh₄]⁺.

8.5 Synthese von 1,8-Bis[(8'''-cobaltocen-1''''-yl)-naphth-1'''-ylcobaltocen-1',1''-diyl]naphthalin (**3**)

Eine Suspension von **3**(BF₄)₄ (0.052 g, 0.035 mmol) in abs. THF (7 mL) wurde mit einer Lösung von Decamethylcobaltocen (0.048 g, 0.15 mmol) in abs. THF (3 mL) versetzt und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der dunkle Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Die Verbindung **3** wurde in Form eines schwarz-grünen Feststoffes erhalten (0.030 g, 0.027 mmol, 76 %).



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 297 K, C_6D_6): δ (ppm) = 20.4 (bs, 2 H, H-3/6 od. H-3''' od. H-6''), 19.0 (bs, 2 H, H-3/6 od. H-3''' od. H-6''), 18.8 (bs, 2 H, H-3/6 od. H-3''' od. H-6''), 0.29 (bs, 4 H, H-2'/5' od. H-2''/5'' od. H-2'''/5'''), -4.37 (bs, 4 H, H-2'/5' od. H-2''/5'' od. H-2'''/5'''), -4.46 (bs, 4 H, H-2'/5' od. H-2''/5'' od. H-2'''/5'''), -17.1 (bs, 2 H, H-4/5 od. H-4'' od. H-5''), -17.6 (bs, 2 H, H-4/5 od. H-4'' od. H-5''), -19.2 (bs, 2 H, H-4/5 od. H-4'' od. H-5''), -22.2 (bs, 4 H, H-2/7 od. H-2'' od. H-7''), -23.9 (bs, 2 H, H-2/7 od. H-2'' od. H-7''), -45.8 (bs, 8 H, H-3'/4' od. H-3''/4'' od. H-3'''/4'''), -46.6 (bs, 10 H, H-Cp), -52.2 (bs, 4 H, H-3'/4' od. H-3''/4'' od. H-3'''/4''').*

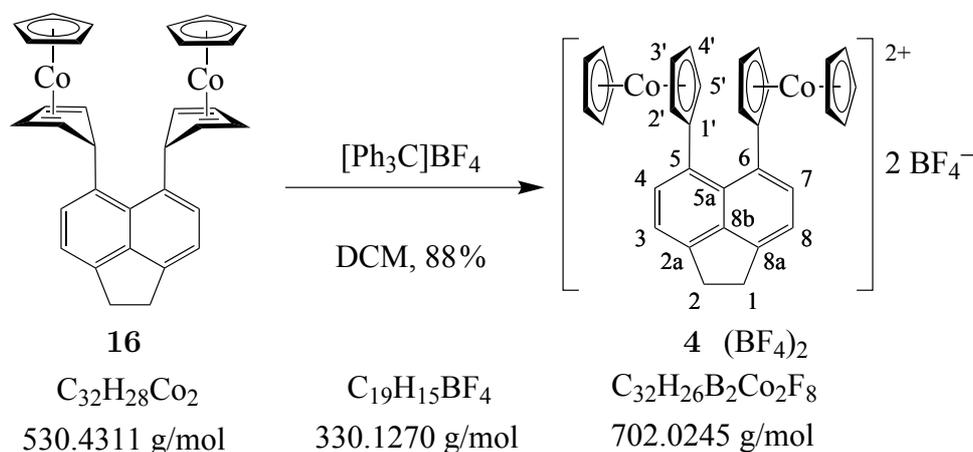
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 297 K, **Toluol-d₈**): δ (ppm) = 20.4 (bs, 2 H, H-3/6 od. H-3''' od. H-6''), 18.8 (bs, 2 H, H-3/6 od. H-3''' od. H-6''), 18.7 (bs, 2 H, H-3/6 od. H-3''' od. H-6''), -0.01 (bs, 4 H, H-2'/5' od. H-2''/5'' od. H-2'''/5'''), -5.32 (bs, 4 H, H-2'/5' od. H-2''/5'' od. H-2'''/5'''), -5.64 (bs, 4 H, H-2'/5' od. H-2''/5'' od. H-2'''/5'''), -16.8 (bs, 2 H, H-4/5 od. H-4'' od. H-5''), -16.8 (bs, 2 H, H-4/5 od. H-4'' od. H-5''), -17.5 (bs, 2 H, H-4/5 od. H-4'' od. H-5''), -21.9 (bs, 2 H, H-2/7 od. H-2'' od. H-7''), -22.1 (bs, 2 H, H-2/7 od. H-2'' od. H-7''), -23.9 (bs, 2 H, H-2/7 od. H-2'' od. H-7''), -46.0 (bs, 8 H, H-3'/4' od. H-3''/4'' od. H-3'''/4'''), -47.0 (bs, 10 H, H-Cp), -52.8 (bs, 4 H, H-3'/4' od. H-3''/4'' od. H-3'''/4''').*

*Eine zweifelsfreie Zuordnung der Protonenresonanzen war u.a. aufgrund der paramagnetischen Natur der Verbindung nicht möglich; unterschiedliche relative Relaxationsraten der Protonen führen zu Integralen mit großem Fehler.

MS (MALDI): m/z (%) = 1127.6290 (100), 1128.6350 (74), 1129.6410 (26), 1130.6260 (6), 1131.6650 (2) $[\text{M}]^+$; berechnet: 1128.1397 (100), 1129.1431 (76), 1130.1464 (28), 1131.1498 (7), 1132.1531 (1) $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse: gefunden [%] (berechnet [%] für $\text{C}_{70}\text{H}_{52}\text{Co}_4$) C 74.63 (74.48), H 5.24 (4.64).

8.6 Synthese von 5,6-Bis(cobaltocen-1'-ylium)acenaphthen Bis(tetrafluoridoborat) ($4(\text{BF}_4)_2$)



Eine Suspension von **16** (0.168 g, 0.317 mmol) in Dichlormethan (15 mL) wurde bei RT mit Tritylium Tetrafluoridoborat (0.225 g, 0.682 mmol) versetzt. Die Suspension wurde 19 Stunden gerührt. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde filtriert und mit Diethylether gewaschen. Mittels Umkristallisation mit Ethylacetat aus Acetonitril wurde $4(\text{BF}_4)_2$ in Form eines gelb-orangefarbenen, kristallinen Feststoffes erhalten (0.195 g, 0.277 mmol, 88 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, RT, CD_3CN): δ (ppm) = 8.09 (d, 2 H, $^3J(\text{H-H}) = 7.3$ Hz, H-4/7), 7.55 (d, 2 H, $^3J(\text{H-H}) = 7.3$ Hz, H-3/8), 5.62 (m-t, 4 H, $^3J(\text{H-H}) = 1.9$ Hz, H-3'/4'), 5.47–5.45 (m, 14 H, H-Cp, H2'/5'), 3.49 (s, 4 H, H-1/2).

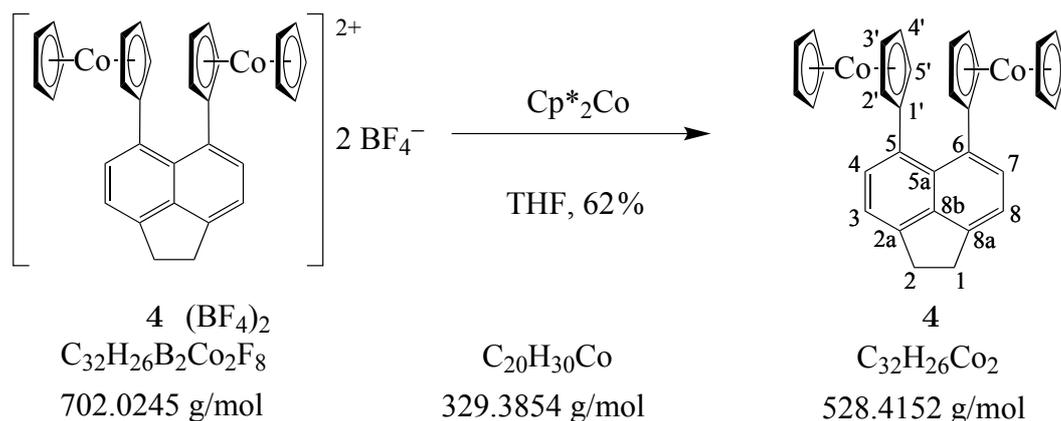
$^{13}\text{C-NMR}$ (76 MHz, RT, CD_3CN): δ (ppm) = 150.9 (C-2a/8a), 140.9 (C-8b), 137.0 (C-4/7), 130.1 (C-5a), 122.9 (C-5/6), 121.2 (C-3/8), 111.9 (C-1'), 87.0 (C-Cp), 85.3 (C-3'/4'), 83.6 (C-2'/5'), 31.1 (C-1/2).

MS (ESI): m/z (%) = 264.0358 (100) $[\text{M}-2\text{BF}_4]^{2+}$, 528.0685 (4) $[\text{M}-2\text{BF}_4]^+$, 615.0718 (0.4) $[\text{M}-\text{BF}_4]^+$; berechnet: 264.0350 $[\text{M}-2\text{BF}_4]^{2+}$.

Elementaranalyse: gefunden [%] (berechnet [%] für $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{Co}_2\text{F}_8$) C 54.85 (54.75), H 3.86 (3.73).

8.7 Synthese von 5,6-Bis(cobaltocen-1'-ylium)acenaphthen (**4**)

Eine Suspension von $4(\text{BF}_4)_2$ (0.168 g, 0.317 mmol) in Tetrahydrofuran (6 mL) wurde bei RT mit Decamethylcobaltocen (0.096 g, 0.29 mmol) versetzt und 4 Stunden gerührt. Das



Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt mit *n*-Pentan aus Toluol umkristallisiert. Die Verbindung **4** wurde in Form eines dunkel-grünfarbenen, kristallinen Feststoffes erhalten (0.048 g, 0.091 mmol, 62 %).

¹H-NMR (300 MHz, 296 K, **Toluol-d₈**): δ (ppm) = 37.8 (bs, 4 H, H-1, H-2), 19.6 (bs, 2 H, H-3, H-8), -6.53 (bs, 4 H, H-2'/H-5'), -19.6 (bs, 2 H, H-4, H-7), -48.0 (bs, 10 H, H-Cp), -54.5 (bs, 4 H, H-3'/H-4').*

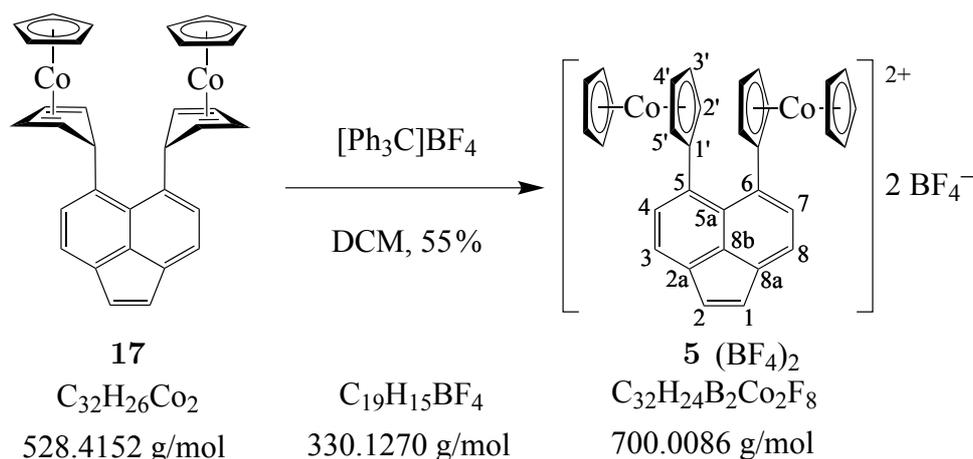
*Aufgrund der paramagnetischen Natur der Verbindung **4** wurde von der Messung von ¹³C- und 2D-NMR-Spektren abgesehen; die Zuordnung der Protonen-Resonanzen erfolgte durch ¹H-NMR-Experimente von Mischungen aus **4** und **4**(BF₄)₂

Elementaranalyse: gefunden [%] (berechnet [%] für C₃₂H₂₆Co₂) C 72.26 (72.73), H 5.15 (4.96).

8.8 Synthese von 5,6-Bis(cobaltocen-1'-ylium)acenaphthylen Bis(tetrafluoridoborat) (**5**(BF₄)₂)

Eine Suspension aus Verbindung **17** (0.095 g, 0.18 mmol) in Dichlormethan (3 mL) wurde bei RT langsam mit einer Lösung von Triphenylcarbenium Tetrafluoridoborat (0.121 g, 0.367 mmol) in Dichlormethan (5 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde im Anschluss 19 Stunden gerührt. Der sich bildende orangefarbene Niederschlag wurde filtriert und mit Diethylether gewaschen. Umkristallisation aus Acetonitril mit Ethylacetat lieferte Verbindung **5**(BF₄)₂ als einen orangefarbenen, kristallinen Feststoff (0.069 g, 0.099 mmol, 55 %).

¹H-NMR (400 MHz, RT, **CD₃CN**): δ (ppm) = 8.15 (d, 2 H, ³*J*(H-H) = 7.2 Hz, H-4, H-7), 7.89 (d, 2 H, ³*J*(H-H) = 7.2 Hz, H-3, H-8), 7.24 (s, 2 H, H-1, H-2), 5.67 (m, 4 H,



H-3', H-4'), 5.52 (s, 10 H, H-Cp), 5.50 (m, 4 H, H-2', H-5').

^{13}C -NMR (100 MHz, RT, CD_3CN): δ (ppm) = 142.4 (C-2a, C-8a), 136.5 (C-4, C-7), 131.8 (C-1, C-2), 128.6 (C-8b), 127.5 (C-5a)*, 125.52 (C-3, C-8), 110.7 (C-1'), 87.2 (C-Cp), 86.0 (C-3', C-4'), 84.0 (C-2', C-5').[†]

1H -NMR (400 MHz, RT, CD_3NO_2): δ (ppm) = 8.22 (d, 2 H, $^3J(H-H) = 7.2$ Hz, H-4, H-7), 7.88 (d, 2 H, $^3J(H-H) = 7.2$ Hz, H-3, H-8), 7.23 (s, 2 H, H-1, H-2), 5.80 (m, 4 H, H-3', H-4'), 5.63 (m, 4 H, H-2', H-5'), 5.61 (s, 10 H, H-Cp).

^{13}C -NMR (100 MHz, RT, CD_3NO_2): δ (ppm) = 137.0 (C-2a, C-8a)*, 131.1 (C-4, C-7), 126.5 (C-1, C-2), 125.2 (C-8b)*, 122.0 (C-5a)*, 120.2 (C-3, C-8), 105.4 (C-1')*, 81.9 (C-Cp), 80.7 (C-3', C-4'), 78.8 (C-2', C-5').[†]

*Nur im HMBC detektierbar. [†]Die quartären Kohlenstoffatome C-5, C-6 konnten nicht detektiert werden.

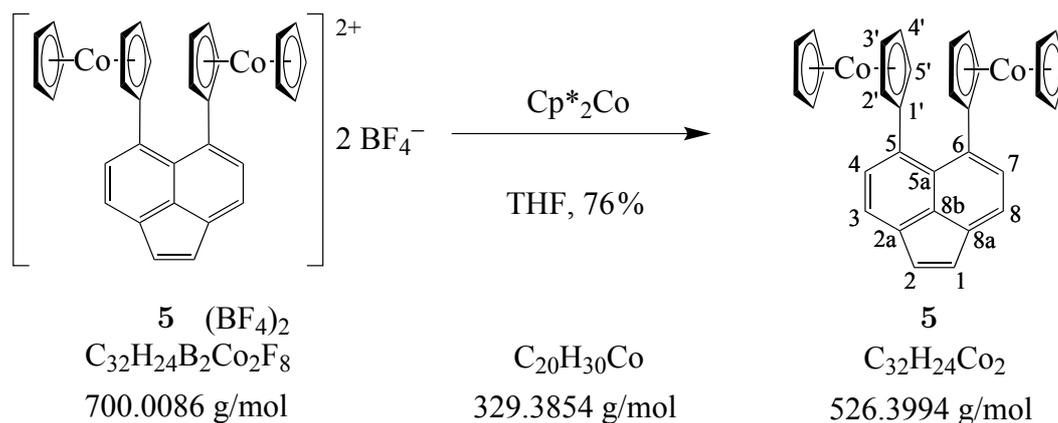
MS (ESI): m/z (%) = 263.0271 (100) $[M-2BF_4]^{2+}$, 526.0533 (50) $[M-2BF_4]^+$; berechnet: 263.0271 $[M-2BF_4]^{2+}$.

Elementaranalyse: gefunden [%] (berechnet [%] für $C_{32}H_{24}B_2Co_2F_8$) C 54.52 (54.91), H 3.63 (3.46).

8.9 Synthese von

5,6-Bis(cobaltocen-1'-ylium)acenaphthylen (**5**)

Eine Suspension von $5(BF_4)_2$ (0.208 g, 0.297 mmol) in Tetrahydrofuran (4 mL) wurde bei RT mit einer Lösung aus Decamethylcobaltocen (0.192 g, 0.583 mmol) in Tetrahydrofuran (4 mL) versetzt und das Reaktionsgemisch eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der dunkle Rückstand mit Toluol und Methylcyclohexan extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt mit *n*-Pentan aus Toluol umkristallisiert. Die Verbindung **5** wurde in Form eines bräunlich-schwarzen Feststoffes erhalten (0.120 g, 0.228 mmol, 76 %).



¹H-NMR (300 MHz, 297 K, **C₆D₆**): δ (ppm) = 14.59 (s, 2 H, H-3, H-8), 6.02 (s, 4 H, H-2'/H-5'), -5.65 (s, 2 H, H-1, H-2), -24.39 (s, 2 H, H-4, H-7), -36.61 (s, 10 H, H-Cp), -39.20 (s, 4 H, H-3'/H-4').*

¹H-NMR (300 MHz, 294 K, **Toluol-d₈**): δ (ppm) = 14.70 (s, 2 H, H-3, H-8), 5.71 (s, 4 H, H-2'/H-5'), -5.54 (s, 2 H, H-1, H-2), -24.36 (s, 2 H, H-4, H-7), -37.32 (s, 10 H, H-Cp), -40.08 (s, 4 H, H-3'/H-4').*

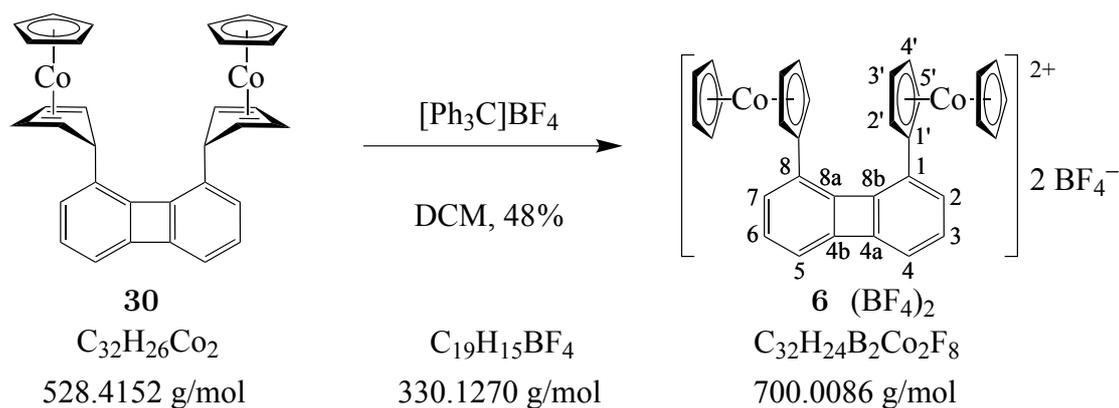
¹H-NMR (300 MHz, 299 K, **THF-d₈**): δ (ppm) = 14.52 (s, 2 H, H-3, H-8), 5.85 (s, 4 H, H-2'/H-5'), -5.59 (s, 2 H, H-1, H-2), -23.79 (s, 2 H, H-4, H-7), -36.19 (s, 10 H, H-Cp), -38.69 (s, 4 H, H-3'/H-4').*

*Aufgrund der paramagnetischen Natur der Verbindung **5** wurde von der Messung von ¹³C- und 2D-NMR-Spektren abgesehen; die Zuordnung der Protonen-Resonanzen erfolgte durch ¹H-NMR-Experimente von Mischungen aus **5** und **5**(BF₄)₂

Elementaranalyse: gefunden [%] (berechnet [%] für C₃₂H₂₆Co₂) C 72.91 (73.01), H 4.82 (4.60).

8.10 Synthese von 1,8-Bis[(η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadien-1'-yl)cobalt(III)]biphenylen Bis(tetrafluoridoborat) (**6**(BF₄)₂)

Eine rote Suspension von **30** (0.019 g, 0.036 mmol) in DCM (7 mL) wurde bei Raumtemperatur mit einer gelben Lösung aus Triphenylcarbenium Tetrafluoridoborat (0.031 g, 0.094 mmol) in DCM (6 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 21 Stunden bei RT gerührt, wobei die Reaktionslösung sich rot-schwarz verfärbte und es zur Bildung eines gelben Niederschlages kam. Das Reaktionsgemisch wurde mit Diethylether versetzt (15 mL), der entstandene rote Niederschlag filtriert und mit Diethylether und Ethylacetat gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus einer Acetonitrillösung mit Ethylacetat umkristallisiert. Es wurde ein gelber, kristalliner Feststoff erhalten (0.012 g, 0.017 mmol,



48 %).

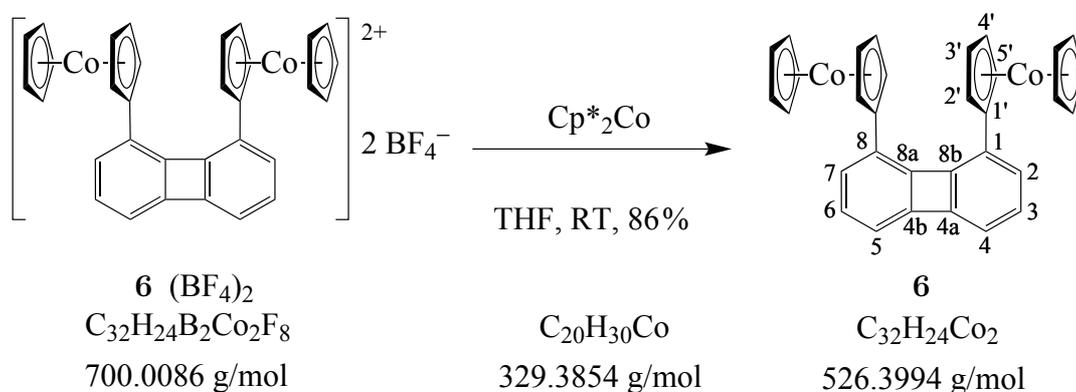
1H -NMR (500 MHz, RT, CD_3CN): δ (ppm) = 7.16 (dd, 2H, $^3J(H,H) = 8.46$ Hz, $^4J(H,H) = 0.37$ Hz, H-2/7), 7.05 (dd, 2H, $^3J(H,H) = 8.47$ Hz, $^3J(H,H) = 6.85$ Hz, H-3/6), 6.88 (dd, 2H, $^3J(H,H) = 6.79$ Hz, $^4J(H,H) = 0.36$ Hz, H-4/5), 5.53 (m, 18H, H-Cp, H-2'/5', H-3'/4').

^{13}C -NMR (126 MHz, RT, CD_3CN): δ (ppm) = 151.4 (C-4a/4b), 149.9 (C-8a/8b), 131.5 (C-3/6), 131.0 (C-2/7), 122.8 (C-1), 119.3 (C-4/5), 104.3 (C-1'), 87.0 (C-Cp), 85.1 (C-2'/5' oder C-3'/4'), 84.4 (C-2'/5' oder C-3'/4').

MS (ESI): m/z (%) = 263.0280 (100), 263.7090 (26), 264.0887 (5); berechnet: 263.0271 (100), 263.5288 (35), 264.0305 (6) $[M-(BF_4)_2]^{2+}$;

Elementaranalyse: gefunden [%] (berechnet [%] für $C_{32}H_{24}B_2Co_2F_8$) C 54.64 (54.91), H 3.42 (3.46).

8.11 Synthese von 1,8-Bis[(η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadien-1'-yl)cobalt(II)]biphenylen (**6**)



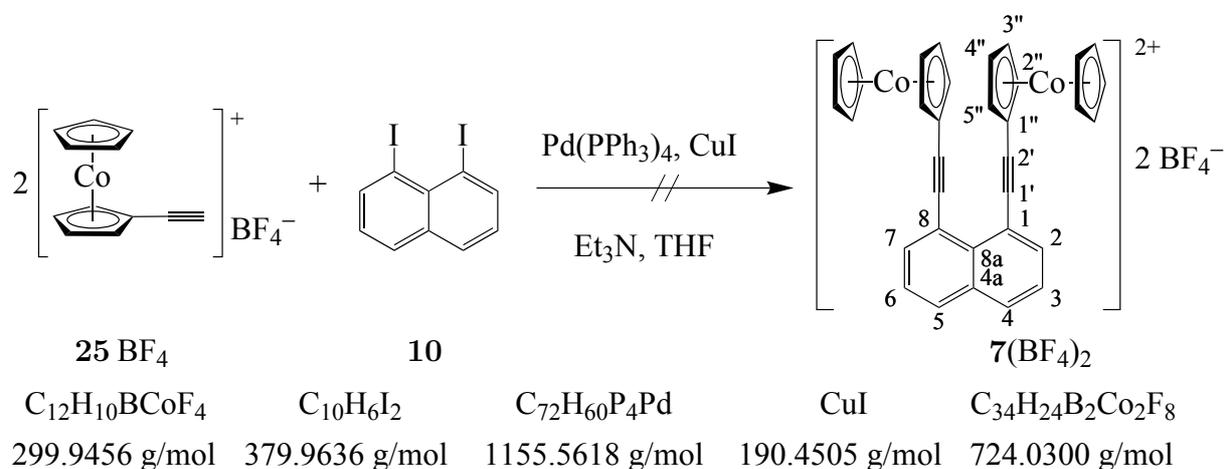
Eine gelbe Suspension von $6(BF_4)_2$ (0.037 g, 0.053 mmol) in THF (10 mL) wurde bei Raumtemperatur mit einer braunschwarzen Lösung von Decamethylcobaltocen (0.035 g,

0.10 mmol, 2.0 eq.) in THF (5 mL) versetzt und 16 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der dunkle Rückstand mit Toluol (10 mL) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde **6** in Form eines blauschwarzen Feststoffes erhalten (0.024 g, 0.046 mmol, 86 %).

¹H-NMR (400 MHz, RT, Toluol-d₈): δ (ppm) = 9.52 (bs, 2 H, H-3/6), -1.06 (bs, 4 H, H-2'/5'), -6.06 (bs, 2 H, H-4/5), -13.53 (bs, 2 H, H-2/7), -50.19 (bs, 10 H, H-Cp), -55.09 (bs, 4 H, H-3'/4').

*Eine zweifelsfreie Zuordnung der Protonenresonanzen mithilfe von ¹³C- und 2D-NMR-Experimenten war aufgrund der paramagnetischen Natur der Verbindung nicht möglich; eine Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit den verwandten Biscobaltocen-Komplexen **1**, **4** und **5**.

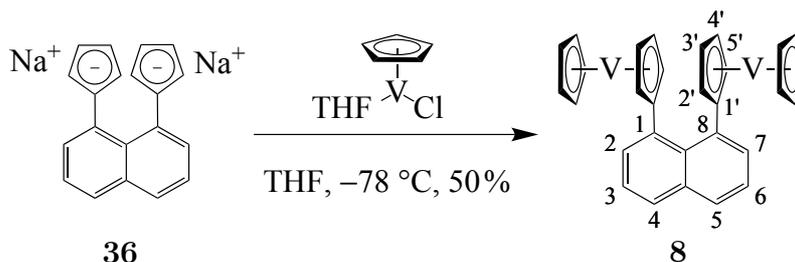
8.12 Versuch der Synthese von 1,8-Bis-[(η⁵-cyclopentadienyl)(η⁵-cyclopentadien-1'-ethin-1''-yl)cobalt(III)]naphthalin Bis(tetrafluoridoborat) (7(BF₄)₂)



Eine Suspension von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.053 g, 0.046 mmol, 13 mol %), Kupfer(I)iodid (0.079 g, 0.41 mmol) und 1,8-Diiodnaphthalin **10** (0.067 g, 0.18 mmol) in Triethylamin (8 mL) wurde mit **25**BF₄ (0.164 g, 0.55 mmol) versetzt und das Reaktionsgemisch bei RT gerührt. Die Reaktion wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Innerhalb von 24 Stunden kam es zu keiner Umsetzung der Edukte. Durch langsame Zugabe von Tetrahydrofuran (1 mL) kam es zu einer sofortigen Rotfärbung des Reaktionsgemisches. Es bildet sich ein unlöslicher roter Niederschlag. Das gewünschte Produkt **7**(BF₄)₂ konnte in dem erhaltenen Produktgemisch nicht nachgewiesen wer-

den. Da das Edukt 1,8-Diodnaphthalin, nicht aber das Edukt **25**BF₄, zurückgewonnen werden konnte, ist davon auszugehen, dass es sich bei dem erhaltenen unlöslichen, roten Feststoff um hochmolekulare Cobalt(I)-Komplexe handelt.

8.13 Synthese von 1,8-Bis(vanadocen-1'-ylium)naphthalin (**8**)



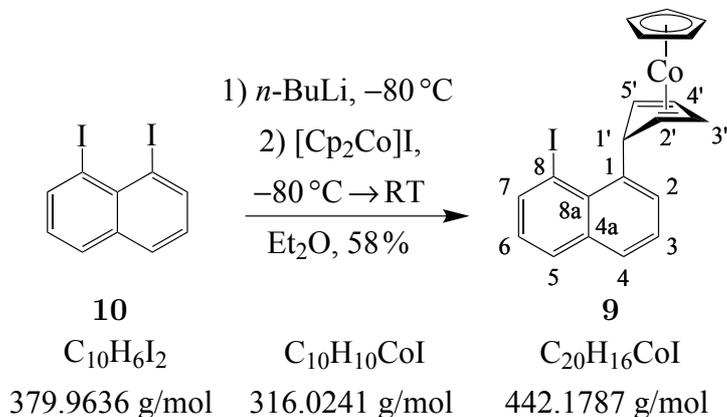
Eine Lösung aus **36** (0.271 g, 0.688 mmol) in abs. Tetrahydrofuran (20 mL) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ langsam mit einer Lösung aus Bis[(μ_2 -chlorido)(η^5 -cyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)vanadium(II)] (0.246 g, 1.09 mmol) in abs. Tetrahydrofuran (30 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (4·20 mL) extrahiert. Die Verbindung **8** kristallisierte bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in Form eines schwarzen Feststoffes aus (0.132 g, 0.271 mmol, 50 %).

¹H-NMR (400 MHz, 296 K, C₆D₆): δ (ppm) = 352.7 (bs, H-Cp1), 317.6 (bs, H-Cp2), 13.82 (bs, H-3/6), -3.15 (bs, H-4/5), -12.63 (bs, H-2/7).*

*Aufgrund der paramagnetischen Natur der Verbindung **8** konnten keine ¹³C- und 2D-NMR-Experimente durchgeführt werden. Eine zweifelsfreie Zuordnung der Protonenresonanzen sowie eine vollständige Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie war nicht möglich.

Elementaranalyse: gefunden [%] (berechnet [%] für C₃₀H₂₄V₂) C 74.11 (74.08), H 5.15 (5.17).

8.14 Synthese von

1-[(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -cyclopenta-2',4'-dien-1'-yl)cobalt(I)]-8-iodnaphthalin (**9**)^[65]

1,8-Diiodnaphthalin (**10**) (2.4 g, 6.3 mmol) wurde in abs. Diethylether (200 mL) gelöst und bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ tropfenweise mit einer *n*-Butyllithiumlösung (3.9 mL, 1.6 M in *n*-Hexan) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 30 Minuten bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde Cobaltoceniumiodid (2.0 g, 6.3 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 Stunden gerührt, während es sich langsam auf RT erwärmte. Die Reaktion wurde durch Zugabe von entgastem Wasser (10 mL) beendet. Der rotbraune Niederschlag wurde filtriert und mit Diethylether und Wasser gewaschen. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch über Aluminiumoxid (10 % H_2O ; *n*-Hexan/Toluol (4:1)). Die Verbindung **9** wurde als roter, kristalliner Feststoff erhalten (1.6 g, 3.6 mmol, 58 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, RT, C_6D_6): δ (ppm) = 8.22 (m-d, 1 H, $^3J(\text{H,H}) = 7.2\text{ Hz}$, H-7), 7.38 (m-d, 1 H, $^3J(\text{H,H}) = 8.0\text{ Hz}$, H-5), 7.32–7.21 (m, 1 H, H-3), 7.14 (m, 2 H*, H-2, H-4), 6.55 (m-dd, 1 H, $^3J(\text{H,H}) = 7.7\text{ Hz}$, H-6), 5.92 (m-t, 1 H, $^3J(\text{H,H}) = 2.5\text{ Hz}$, H-1'), 4.98 (m-t, 2 H, $^3J(\text{H,H}) = 2.0\text{ Hz}$, H-3', H-4'), 4.73 (s, 5 H, H-Cp), 3.08 (m-q, 2 H, $^3J(\text{H,H}) = 2.2\text{ Hz}$, H-2', H-5').

*Signale teilweise von dem Lösungsmittelsignal überlagert.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, RT, C_6D_6): δ (ppm) = 143.1 (C-7), 142.1 (C-1), 136.4 (C-4a), 130.7 (C-8a), 130.6 (C-5), 127.9* (C-3), 127.1 (C-2), 126.0 (C-4), 125.9 (C-6), 88.9 (C-8), 79.6 (C-Cp), 75.1 (C-3', C-4'), 52.5 (C-1'), 47.1 (C-2', C-5').

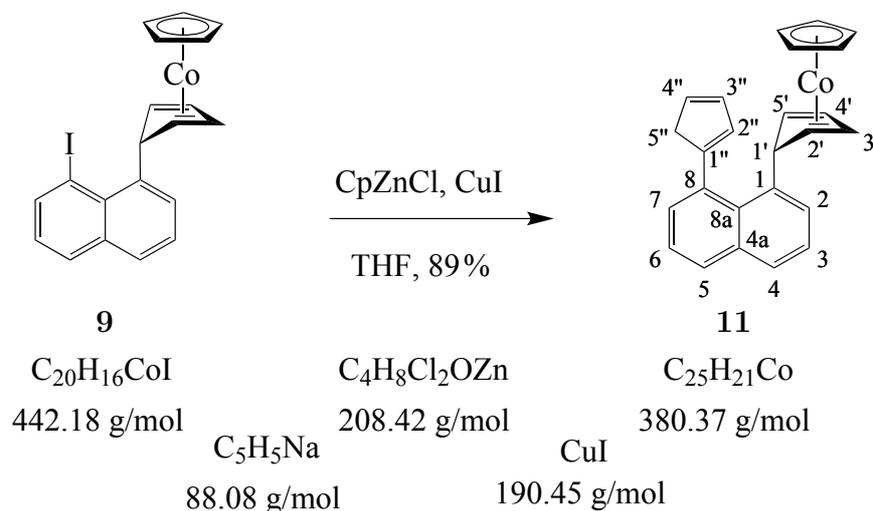
*Signale teilweise von dem Lösungsmittelsignal überlagert. Bestimmung erfolgte mittels 2D-NMR-Spektroskopie.

MS (EI): m/z (%) = 442 (<1) $[\text{M}]^+$, 315 (100) $[\text{M}-\text{I}]^+$, 189 (95) $[\text{CoCp}_2]^+$.

MS (ESI): m/z (%) = 440.9545 (17) $[\text{M}-\text{H}]^+$; berechnet: 440.9550 $[\text{M}-\text{H}]^+$.

Elementaranalyse: gefunden [%] (berechnet [%] für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{CoI}$) C 54.55 (54.33), H 3.63 (3.65).

8.15 Synthese von 1-[(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -cyclopenta-2',4'-dien-1'-yl)cobalt(I)]-8-(cyclopenta-1'',3''-dien-1''-yl)naphthalin (**11**)^[65]



Eine Lösung von Natriumcyclopentadienid (0.902 g, 10.2 mmol) in THF (20 mL) wurde bei 0 °C mit Zinkchlorid-THF-Addukt (4.341 g, 20.83 mmol) versetzt und zunächst eine Stunde gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe von **9** (0.822 g, 1.86 mmol) und Kupfer(I)chlorid (0.822 g, 16.0 mmol). Das Reaktionsgemisch wurde drei Tage bei RT gerührt und die Reaktion dann durch Zugabe von mit Stickstoff gesättigtem Wasser (10 mL) abgebrochen. Es wurde mit Toluol extrahiert und die organische Phase nacheinander mit gesättigter Ammoniumchloridlösung und dem Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte mittels Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (10 % desaktiviert mit Wasser) mit *n*-Hexan graduiert auf *n*-Hexan/Toluol (3:1) als Laufmittel. Das Produkt wurde als rot-orangefarbene Lösung eluiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Verbindung **11** wurde als roter, kristalliner Feststoff als ein Gemisch aus zwei Isomeren a und b im Verhältnis von circa 1.3:0.7 erhalten (0.631 g, 1.66 mmol, 89 %).

¹H-NMR (400 MHz, RT, C_6D_6): δ (ppm) = 7.62–7.54 (m, 1 H, H-ar a/b), 7.54–7.47 (m, 1 H, H-ar a/b), 7.37 (m~dd, 0.6 H, $^3J(\text{H-H}) = 7.0$ Hz, $^4J(\text{H-H}) = 1.4$ Hz, H-ar a), 7.31–7.12 (m, 3.4 H, H-ar a/b), 6.73–6.66 (m, 0.4 H, CpH-CH b), 6.66–6.59 (m, 0.6 H, CpH-CH a), 6.54–6.46 (m, 1 H, CpH-CH a/b), 6.46–6.41 (m, 0.4 H, CpH-CH b), 6.26 (m~t, 0.6 H, $^3J(\text{H-H}) = 1.7$ Hz, CpH-CH a), 5.41–4.74 (m, 1.7 H, H3'/4' a/b), 4.71 (m~t, 0.7 H, $^3J(\text{H-H}) = 2.5$ Hz, H-1' a), 4.62 (s, 1.5 H, CpH b), 4.57 (s, 2.5 H, Cp-H a), 4.28 (m~t, 0.3 H, $^3J(\text{H-H}) = 2.5$ Hz, H-1' b), 3.42–2.92 (m, 2 H, CpH-CH₂ a/b), 2.78

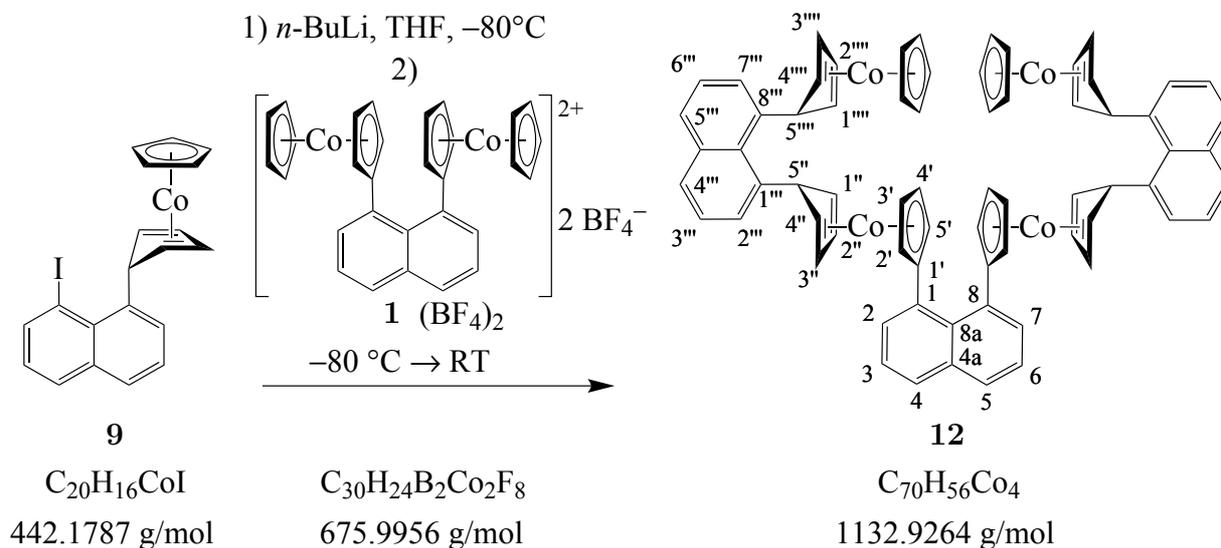
(m~q, 1.3 H, $^3J(\text{H}-\text{H}) = 1.3 \text{ Hz}$, H-2'/5' a), 2.78 (m~s, 0.7 H, H-2'/5' b).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, RT, C_6D_6): δ (ppm) = 150.9 (C-8 a od. b), 150.6 (C-8 a od. b), 143.6 (qC-ar), 143.2 (qC-ar), 137.7 (CpH-CH a), 136.1 (qC-ar), 135.6 (qC-ar), 135.5 (qC-ar), 133.5 (CpH-CH b), 132.5 (CpH-CH a od. b), 132.2 (CpH-CH a od. b), 129.8 (CpH-CH b), 129.4 (CpH-CH a), 129.1 (C-ar), 129.0 (C-ar), 128.8 (qC-ar), 128.4 (C-ar), 127.6 (C-ar), 127.5 (C-ar), 126.0 (C-ar), 125.9 (C-ar), 125.8 (C-ar), 125.7 (C-ar), 124.6 (C-ar), 124.3 (C-ar), 79.7 (C-Cp b, H-3'/4' a od. b), 79.5 (C-Cp a), 75.3 (H-3'/4' a od. b), 53.3 (C-1' a), 53.0 (C-1' b), 46.8 (C-2'/5' a/b), 47.6 (C-CpH-CH₂ a od. b), 42.2 (C-CpH-CH₂ a od. b).

MS (EI): m/z (%) = 382 (2), 381 (14), 380 (64) $[\text{M}]^+$, 379 (63) $[\text{M}-\text{H}]^+$, 313 (100) $[\text{M}-\text{CpH}]^+$, 256 (47) $[\text{M}-\text{CoCp}]^+$, 189 (64) $[\text{CoCp}_2]$.

Elementaranalyse: gefunden [%] (berechnet [%] für $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{Co}$) C 78.63 (78.94), H 5.63 (5.56).

8.16 Synthese von 1,8-Bis[[[8'''-(η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -cyclopentadien-5''''-yl)cobalt(I)]naphth-1'''-yl](η^4 -cyclopentadien-5''-yl)cobalt(I)](η^5 -cyclopentadien-1'-yl)]naphthalin (**12**)^[64]



Eine rote Lösung aus **9** (0.869 g, 1.97 mmol) in THF (24 mL) wurde bei -80°C langsam mit einer n -Butyllithiumlösung (1.2 mL, 1.6 M in n -Hexan) versetzt und 90 Minuten bei -80°C gerührt. Die orangefarbene Suspension wurde anschließend mit **1**(BF_4)₂ (0.705 g, 1.04 mmol) versetzt und 16 Stunden gerührt, während sich das Reaktionsgemisch langsam auf RT erwärmte. Hierbei bildete sich ein roter Niederschlag, welcher

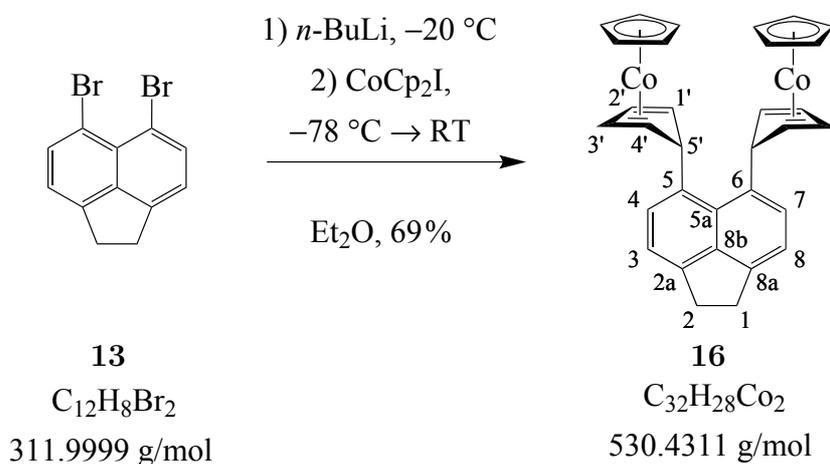
filtriert und mit THF und Wasser gewaschen wurde. Das Rohprodukt wurde durch Umkristallisation aus DCM/Toluol mit Diethylether gereinigt. Die Verbindung **12** wurde hierbei in Form eines roten, kristallinen Feststoffes erhalten (0.703 g, 0.577 mmol, 60 %).

¹H-NMR (400 MHz, RT, **C₆D₆**): δ (ppm) = 7.81 (m~dd, $^3J(\text{H-H}) = 7.1$ Hz, $^4J(\text{H-H}) = 1.3$ Hz, 2H, H-ar), 7.63 (m~dd, $^3J(\text{H-H}) = 8.2$ Hz, $^4J(\text{H-H}) = 1.2$ Hz, 2H, H-ar), 7.40 (m~dd, $^3J(\text{H-H}) = 7.8$ Hz, $^4J(\text{H-H}) = 1.5$ Hz, 4H, H-ar), 7.28 (m~dd, $^3J(\text{H-H}) = 8.0$ Hz, $^3J(\text{H-H}) = 7.2$ Hz, 2H, H-ar), 7.20–7.10 (m, H-ar*), 4.94–4.93 (m, 6H, H-Cp), 4.91 (m~t, $^3J(\text{H-H}) = 2.3$ Hz, 2H, H-Cp), 4.90 (m~t, $^3J(\text{H-H}) = 2.0$ Hz, 4H, H-Cp), 4.80 (s, 10H, H-Cp), 2.95 (m~td, $^3J(\text{H-H}) = 4.0$ Hz, $^3J(\text{H-H}) = 2.3$ Hz, 8H, H-Cp).[†]

*teilweise von dem Lösungsmittelsignal überlagert; [†]aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit waren keine 2D-NMR Experimente und somit keine vollständige Strukturaufklärung möglich

Elementaranalyse: gefunden [%] (berechnet [%] für $\text{C}_{70}\text{H}_{56}\text{Co}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$) C 69.67 (70.02), H 4.83 (4.80).

8.17 Synthese von 5,6-Bis-[(η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -cyclopentadien-5'-yl)cobalt(I)]acenaphthen (**16**)



Eine Suspension von 5,6-Dibromacenaphthen **13** (0.237 g, 0.760 mmol) in Diethylether (20 mL) wurde bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer *n*-Butyllithiumlösung (1.0 mL, 1.6 M in *n*-Hexan) versetzt und 50 Minuten gerührt. Zu der gelben Lösung wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ Cobaltoceniumiodid (0.558 g, 1.77 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 15 Stunden gerührt, wobei es sich auf RT erwärmte. Die Reaktion wurde durch Zugabe von entgastem dem. Wasser (20 mL) abgebrochen. Der rötliche Niederschlag wurde filtriert und mit Wasser sowie Diethylether gewaschen. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte mit-

tels Umkristallisation aus Toluol. Die Verbindung **16** wurde in Form eines rotfarbenen, kristallinen Feststoffes erhalten (0.278 g, 0.524 mmol, 69%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, RT, C_6D_6): δ (ppm) = 7.21 (d, 2 H*, $^3J(\text{H-H}) = 7.2$ Hz, H-4/7 oder H-3/8), 7.08 (d, 2 H, $^3J(\text{H-H}) = 7.3$ Hz, H-4/7 oder H-3/8), 5.10 (m-t, 4 H* , $^3J(\text{H-H}) = 2.0$ Hz, H-2'/3'), 5.08 (m-t, 2 H*, $^3J(\text{H-H}) = 2.2$ Hz, H-5'), 4.94 (s, 10 H, H-Cp), 3.18 (m-q, 4 H, H-1'/4'), 2.89 (s, 4 H, H-1/2).

*Signale teilweise überlagert.

$^{13}\text{C-NMR}$ (76 MHz, RT, C_6D_6): δ (ppm) = 118.9 (C-4/7 oder C-3/8), 79.7 (C-Cp), 75.2 (C-2'/3'), 54.7 (C-5'), 46.9 (C-1'/4').[‡]

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, RT, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 6.97 (d, 2 H, $^3J(\text{H-H}) = 7.2$ Hz, H-4/7 oder H-3/8), 6.86 (d, 2 H, $^3J(\text{H-H}) = 7.2$ Hz, H-4/7 oder H-3/8), 5.26 (m-t, 4 H, $^3J(\text{H-H}) = 2.0$ Hz, H-2'/3'), 5.07 (s, 10 H, H-Cp), 4.82 (m-t, 2 H, $^3J(\text{H-H}) = 2.5$ Hz, H-5'), 3.15-3.12 (m, 8 H, H-1/2, H-1'/4').

$^{13}\text{C-NMR}$ (76 MHz, RT, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 127.3 (C-4/7 oder C-3/8), 118.8 (C-4/7 oder C-3/8), 100.5, 79.7 (C-Cp), 75.1 (C-2'/3'), 46.4 (C-1'/4'), 29.8 (C-1/2).^{††}

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, RT, CDCl_3): δ (ppm) = 7.00 (d, 2 H, $^3J(\text{H-H}) = 6.5$ Hz, H-4/7 oder H-3/8), 6.91 (d, 2 H, $^3J(\text{H-H}) = 6.9$ Hz, H-4/7 oder H-3/8), 5.29 (s, 4 H, H-2'/3'), 5.08 (s, 10 H, H-Cp), 4.85 (s, 2 H, H-5'), 3.17-3.15 (m, 8 H, H-1'/4').^{††}

$^{13}\text{C-NMR}$ (76 MHz, RT, CDCl_3): δ (ppm) = 140.1, 127.1 (C-4/7 oder C-3/8), 118.6 (C-4/7 oder C-3/8), 79.4 (C-Cp), 74.8 (C-2'/3'), 46.4 (C-1'/4'), 29.6 (C-1/2).^{††}

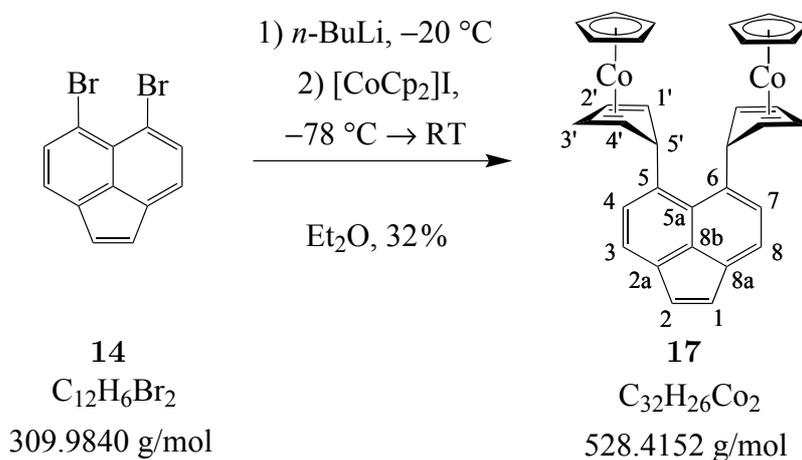
[‡]Aufgrund der geringen Löslichkeit konnten einige Kohlenstoff-Atome (u.a. quartäre C-Atome) nicht detektiert werden. Die Bestimmung erfolgte teilweise über HSQC, HMQC und HMBC NMR-Experimente.

[†]Partielle Zersetzung deutet auf Instabilität in dem verwendeten Lösungsmittel hin.

MS (ESI): m/z (%) = 406.1123 (100) $[\text{M-CpCo}]^+$, 530.0837 (47) $[\text{M}]^+$; berechnet: 530.0855 $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse: gefunden [%] (berechnet [%] für $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Co}_2$) C 72.33 (72.46), H 5.31 (5.32).

8.18 Synthese von 5,6-Bis-[(η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -cyclopentadien-5'-yl)cobalt(I)]acenaphthylen (17)



Eine Lösung aus 5,6-Dibromacenaphthylen (**14**) (0.178 g, 0.574 mmol) in Diethylether (15 mL) wurde bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer *n*-Butyllithiumlösung (0.74 mL, 1.6 M in *n*-Hexan) versetzt und 35 Minuten gerührt. Zu dem Reaktionsgemisch wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ Cobaltoceniumiodid (0.401 g, 1.27 mmol) gegeben. Die Suspension wurde auf RT erwärmt und 15 Stunden gerührt. Zum Abbruch der Reaktion wurde die entstandene orangefarbene Suspension mit entgastem dem. Wasser (10 mL) versetzt. Der entstandene rote Niederschlag wurde filtriert und mit dem. Wasser sowie Diethylether gewaschen. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte mittels Umkristallisation aus Toluol. Verbindung **17** wurde in Form eines roten, kristallinen Feststoffes erhalten (0.099 g, 0.19 mmol, 32%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, RT, C_6D_6): δ (ppm) = 7.36 (d, 2 H, $^3J(\text{H-H}) = 7.2$ Hz, H-4/7 od. H-3/8), 6.78 (s, 2 H, H-1/2), 5.11 (m-t, 2 H*, $^3J(\text{H-H}) = 2.4$ Hz, H-5'), 5.09 (m-t, 4 H*, $^3J(\text{H-H}) = 2.0$ Hz, H-2'/3'), 4.92 (s, 10 H, H-Cp), 3.11 (m-q, 4 H, $^3J(\text{H-H}) = 2.3$ Hz, H-1'/4').^{††}

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, RT, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 7.35 (d, 2 H, $^3J(\text{H-H}) = 7.2$ Hz, C-4/7 oder C-3/8), 6.95 (d, 2 H, $^3J(\text{H-H}) = 7.2$ Hz, C-4/7 oder C-3/8), 6.78 (s, 2 H, H-1/2), 5.37–5.24 (m, 4 H*, H-2'/3'), 5.09 (s, 10 H, H-Cp), 4.96 (m-t, 2 H, $^3J(\text{H-H}) = 2.3$ Hz, H-5'), 3.18–3.16 (m, 4 H, H-1'/4').[†]

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, RT, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.36 (d, 2 H, $^3J(\text{H-H}) = 7.2$ Hz, C-4/7 oder C-3/8), 6.96 (d, 2 H, $^3J(\text{H-H}) = 7.2$ Hz, C-4/7 oder C-3/8), 6.79 (s, 2 H, H-1/2), 5.31 (m-t, $^3J(\text{H-H}) = 2.0$ Hz, 4 H, H-2'/3'), 5.09 (s, 10 H, H-Cp), 4.97 (m-t, 2 H, $^3J(\text{H-H}) = 2.4$ Hz, H-5'), 3.18 (m-q, 4 H, $^3J(\text{H-H}) = 2.1$ Hz, H-1'/4').[†]

*Signale teilweise überlagert; das fehlende H-Atom-Signal wird von dem Lösungsmittel-

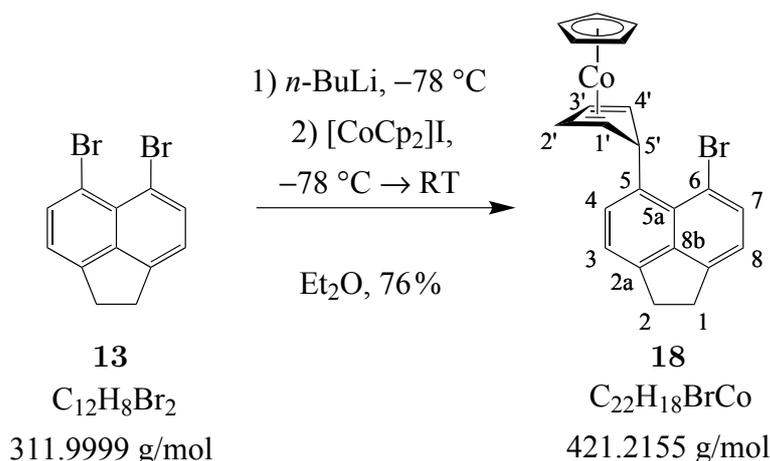
Signal überlagert. †Eine Protonen-Resonanz H-4/7 od. H-3/8 konnte nicht detektiert werden, da diese vermutlich von dem Lösungsmittel-Signal überlagert wird. †Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung konnten keine ^{13}C - und 2D-NMR-Spektren gemessen werden.

MS (ESI): m/z (%) = 189.0107 (100) $[\text{CoCp}_2]^+$, 437.0947 (55) $[\text{M}-\text{CoCp}_2]^+$, 529.0761 (15) $[\text{M}+\text{H}]^+$; berechnet: 528.0699 $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse: gefunden [%] (berechnet [%]) für $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{Co}_2$ C 72.56 (72.73), H 4.97 (4.96).

8.19 Synthese von

5-[(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -cyclopenta-1',3'-dien-5'-yl)cobalt(I)]-6-bromacenaphthen (**18**)



5,6-Dibromacenaphthen (**13**) (0.498 g, 1.60 mmol) wurde in abs. Diethylether (20 mL) suspendiert und bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer n -Butyllithiumlösung (2.2 mL, 1.6 M in n -Hexan) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 50 Minuten bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Zu der schwach gelblichen Suspension wurde Cobaltoceniumiodid (1.13 g, 3.56 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 22 Stunden gerührt, wobei es sich auf RT erwärmte. Die Reaktion wurde durch Zugabe von mit Stickstoff gesättigtem dem. Wasser (20 mL) abgebrochen. Die rote Suspension wurde filtriert und mit dem. Wasser sowie Diethylether gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus Toluol umkristallisiert. Die Verbindung **18** wurde in Form eines roten, kristallinen Feststoffes erhalten (0.512 g, 1.22 mmol, 76%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, RT, C_6D_6): δ (ppm) = 7.72 (d, 1 H, $^3J(\text{H}-\text{H}) = 7.4$ Hz, H-7), 7.13 (d, 1 H, $^3J(\text{H}-\text{H}) = 7.3$ Hz, H-4), 6.99 (d, 1 H, $^3J(\text{H}-\text{H}) = 7.3$ Hz, H-3), 6.63 (d, 1 H, $^3J(\text{H}-\text{H}) = 7.4$ Hz, H-8), 5.69 (m-t, 1 H, $^3J(\text{H}-\text{H}) = 2.4$ Hz, H-5'), 5.06–5.05 (m, 2 H, H-2', H-3'), 4.71 (s, 1 H, H-Cp), 3.22–3.20 (m, 2 H, H-1', H-4'), 2.81–2.77 (m, 2 H,

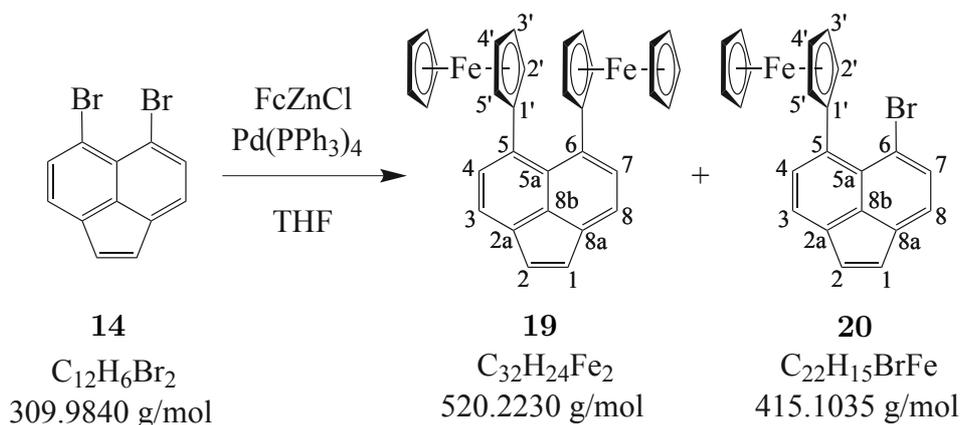
H-1), 2.74–2.70 (m, 2H, H-2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, RT, C_6D_6): δ (ppm) = 146.6 (C-8a), 144.6 (C-2a), 142.0 (C-8b), 138.9 (C-5), 134.7 (C-7), 128.1 (C-4), 127.6 (C-5a), 120.2 (C-3), 120.0 (C-8), 114.0 (C-6), 79.6 (C-Cp), 75.0 (C-2', C-3'), 52.8 (C-5'), 46.8 (C-1', C-4'), 29.9 (C-1), 29.8 (C-2).

MS (ESI): m/z (%) = 418.9840 (96) $[\text{M}-\text{H}]^+$, 419.9893 (38) $[\text{M}-\text{H}]^+$, 420.9837 (100) $[\text{M}-\text{H}]^+$, 421.9878 (38) $[\text{M}-\text{H}]^+$, 422.9945 (13) $[\text{M}-\text{H}]^+$; berechnet: 418.9846 $[\text{M}-\text{H}]^+$.

Elementaranalyse: gefunden [%] (berechnet [%] für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{BrCo}$) C 62.61 (62.73), H 4.33 (4.31).

8.20 Synthese von 5,6-Bis(ferrocenyl)acenaphthylen (**19**) und 5-Ferrocen-1'-yl-6-bromacenaphthylen (**20**)



Unter Verwendung von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ als Katalysator:

Eine Lösung aus Ferrocen (0.818 g, 4.40 mmol) in abs. THF (5 mL) wurde bei -40°C tropfenweise mit einer *tert*-Butyllithiumlösung (2.6 mL, 1.7 M in *n*-Pentan) versetzt und anschließend bei 0°C eine Stunde gerührt. Die entstandene orangefarbene Suspension wurde mit Zinkchlorid-THF-Addukt (1.320 g, 6.333 mmol) versetzt und erneut eine Stunde bei 0°C gerührt. Die entstandene orangefarbene Lösung wurde darauffolgend mit 5,6-Dibromacenaphthylen (**14**) (0.613 g, 1.98 mmol) sowie Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.378 g, 0.327 mmol, 9 mol %) versetzt und das nun dunkel orangefarbene Reaktionsgemisch bei RT für acht Tage gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von wässriger Ammoniumchloridlösung abgebrochen und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel mithilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch an Alumi-

niumoxid (10 % desaktiviert mit Wasser) mit *n*-Hexan als Laufmittel. Die gewünschte Verbindung **19** wurde als rot-violettfarbener, kristalliner Feststoff erhalten (0.119 g, 0.229 mmol, 12 %). Die Verbindung **20** wurde als roter, kristalliner Feststoff erhalten (0.277 g, 0.667 mmol, 35 %).

Unter Verwendung von Pd(PPh₃)₄Cl₂ als Katalysator:

Eine Lösung aus Ferrocen (0.775 g, 4.17 mmol) in abs. THF (5 mL) wurde bei 0 °C tropfenweise mit einer *tert*-Butyllithiumlösung (2.45 mL, 1.7 M in *n*-Pentan) versetzt und eine Stunde gerührt. Anschließend wurde die entstandene orangefarbene Suspension mit Zinkchlorid-THF-Addukt (1.248 g, 5.988 mmol) versetzt und bei 0 °C eine weitere Stunde gerührt. Die entstandene orangefarbene Lösung wurde schließlich mit Dibromacenaphthylen (**14**) (0.567 g, 1.83 mmol) sowie Dichloridobis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.282 g, 0.402 mmol, 11 mol %) versetzt und das Reaktionsgemisch 12 Tage und 18 Stunden bei RT gerührt. Die gewünschte Verbindung **19** wurde als rot-violettfarbener, kristalliner Feststoff erhalten (0.034 g, 0.065 mmol, 4 %). Die Verbindung **20** wurde als roter, kristalliner Feststoff erhalten (0.091 g, 0.22 mmol, 12 %).

5,6-Bis(ferrocenyl)acenaphthylen (19):

¹H-NMR (400 MHz, RT, **C₆D₆**): δ (ppm) = 8.14 (d, 2 H, ³*J*(H,H) = 7.2 Hz, H-4/7), 7.47 (d, 2 H, ³*J*(H,H) = 7.2 Hz, H-3/8), 7.01 (s, 2 H, H-1/2), 4.20 (m-dd, 4 H, ³*J*(H,H) = 1.8 Hz, H-2'/5'), 3.85 (m-dd, 4 H, ³*J*(H,H) = 1.8 Hz, H-3'/4'), 3.81 (s, 2 H, H-Cp).

¹³C-NMR (100 MHz, RT, **C₆D₆**): δ (ppm) = 139.5 (C-5), 138.8 (C-2a), 133.4 (C-4/7), 129.7 (C-8b), 128.8 (C-1/2), 128.1* (C-5a), 123.5 (C-3/8), 90.4 (C-1'), 72.0 (C-2'/5'), 70.2 (C-Cp), 67.6 (C-3'/4').

*nur im HMBC bestimmbar, da von Lösungsmittelsignal überlagert.

MS (EI): *m/z* (%) = 518.0683 (10), 519.0695 (4), 520.0636 (100), 521.0619 (34), 522.0679 (6), 523.0691 (1) [M]⁺; berechnet: 518.0624 (13), 519.0657 (4), 520.0577 (100), 521.0610 (35), 522.0644 (6), 523.0615 (2) [M]⁺.

Elementaranalyse: gefunden [%] (berechnet [%] für C₃₂H₂₄Fe₂) C 73.45 (73.88), H 4.57 (4.65).

R_f: (Aluminiumoxid, *n*-Hexan) 0.09.

5-Ferrocen-1'-yl-6-bromacenaphthylen (20):

¹H-NMR (400 MHz, RT, **Aceton-d₆**): δ (ppm) = 8.51 (d, 1 H, ³*J*(H,H) = 7.1 Hz, H-4), 7.81 (d, 1 H, ³*J*(H,H) = 7.2 Hz, H-3), 7.76 (d, 2 H, ³*J*(H,H) = 7.2 Hz, H-7), 7.53 (d, 2 H, ³*J*(H,H) = 7.3 Hz, H-8), 7.06 (m, 2 H, H-1, H-2), 4.53 (m-dd, 2 H, ³*J*(H,H) = 1.8 Hz, H-2'/5'), 4.39 (m-dd, 2 H, ³*J*(H,H) = 1.8 Hz, H-3'/4'), 4.26 (s, 2 H, H-Cp).

¹³C-NMR (100 MHz, RT, **Aceton-d₆**): δ (ppm) = 141.0 (C-8a), 140.4 (C-2a), 138.2 (C-5), 136.5 (C-4), 135.0 (C-7), 130.7 (C-8b), 130.0 (C-1 od. C-2), 129.6 (C-1 od. C-2), 128.2 (C-5a), 125.5 (C-8), 125.3 (C-3), 121.4 (C-6), 91.1 (C-1'), 74.3 (C-2'/5'), 70.3

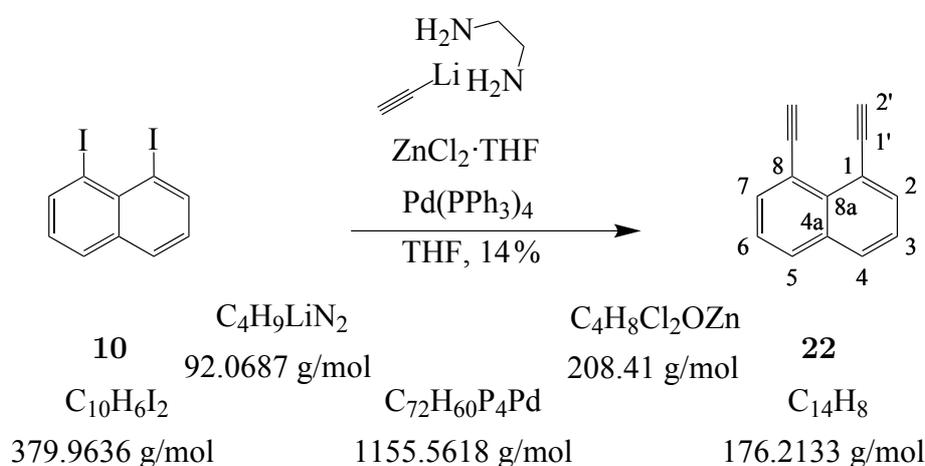
(C-Cp), 68.2 (C-3'/4').

MS (EI): m/z (%) = 413.9771 (100) [M]⁺; berechnet: 411.9753 (6), 412.9787 (2), 413.9707 (100), 413.9733 (6), 414.9711 (2), 414.9740 (24), 414.9766 (2), 415.9686 (97.3), 415.9774 (3), 416.9691 (2), 416.9720 (23), 417.9753 (3) [M]⁺.

Elementaranalyse: gefunden [%] (berechnet [%] für C₂₂H₁₅BrFe) C 63.88 (63.66), H 3.83 (3.64).

R_f: (Aluminiumoxid, *n*-Hexan) 0.18.

8.21 Synthese von 1,8-Diethylnaphthalin (**22**)



Eine Suspension aus Ethynyllithium-Ethylendiamin (0.633 g, 6.88 mmol) in THF (15 mL) wurde bei RT mit Zinkchlorid THF-Addukt (1.379 g, 6.617 mmol) versetzt und das Gemisch 1.25 Stunden gerührt. Danach erfolgte die Zugabe einer 1,8-Diiodnaphthalin-Lösung (**10**) (0.801 g, 2.11 mmol) in THF (10 mL) sowie von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.227 g, 0.196 mmol, 5 mol %). Das Reaktionsgemisch wurde 18 Stunden bei RT gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von wässriger Ammoniumchloridlösung abgebrochen. Es wurde mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dem. Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel mithilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Das dunkle, ölige Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit *n*-Hexan/Diethylether (9:1) gereinigt. Die Verbindung **22** wurde als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten (0.053 g, 0.30 mmol, 14 %).

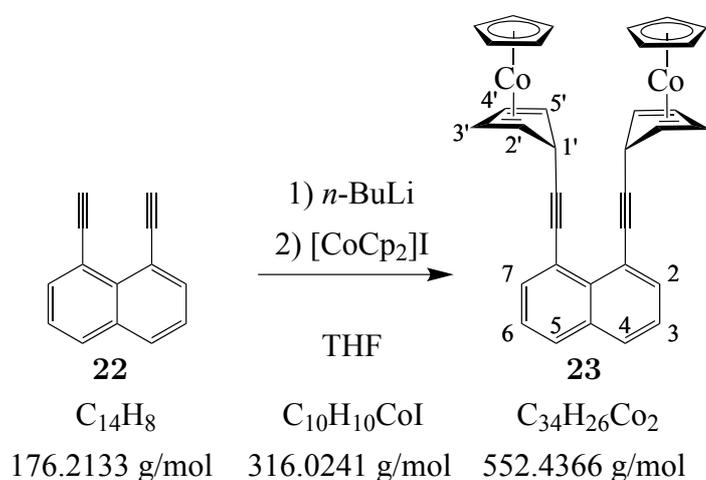
¹H-NMR (300 MHz, RT, CDCl₃): δ (ppm) = 7.85–7.80 (m-2xdd, 4 H, ³J(H,H) = 6.7 Hz, ⁴J(H,H) = 1.3 Hz, ³J(H,H) = 5.8 Hz, ⁴J(H,H) = 1.4 Hz, H-2/7, H-4/5), 7.42 (m-dd, 2 H, ³J(H,H) = 8.2 Hz, ³J(H,H) = 7.3 Hz, H-5), 3.44 (s, 2 H, H-2').*

¹³C-NMR (75.5 MHz, RT, CDCl₃): δ (ppm) = 136.1 (C-Ar), 134.0 (C-Ar), 131.4 (C-Ar), 130.4 (C-Ar), 125.6 (C-Ar), 119.6 (C-Ar), 85.5 (C-2'), 83.2 (C-1').*

MS (EI): m/z (%) = 803.5452 (43), 413.2692 (100), 282.2819 (51), 223.0663 (87), 207.0351 (38); berechnet: 176.0626 [M]⁺.*

*Die für Verbindung **22** erhaltenen analytischen Daten weichen von der in der Literatur für 1,8-Diethylnaphthalin^[96,161] angegebenen Daten ab.

8.22 Synthese von 1,8-Bis-[(η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -cyclopenta-2',4'-dien-1'-ethin-1''-yl)cobalt(I)]-naphthalin (**23**)

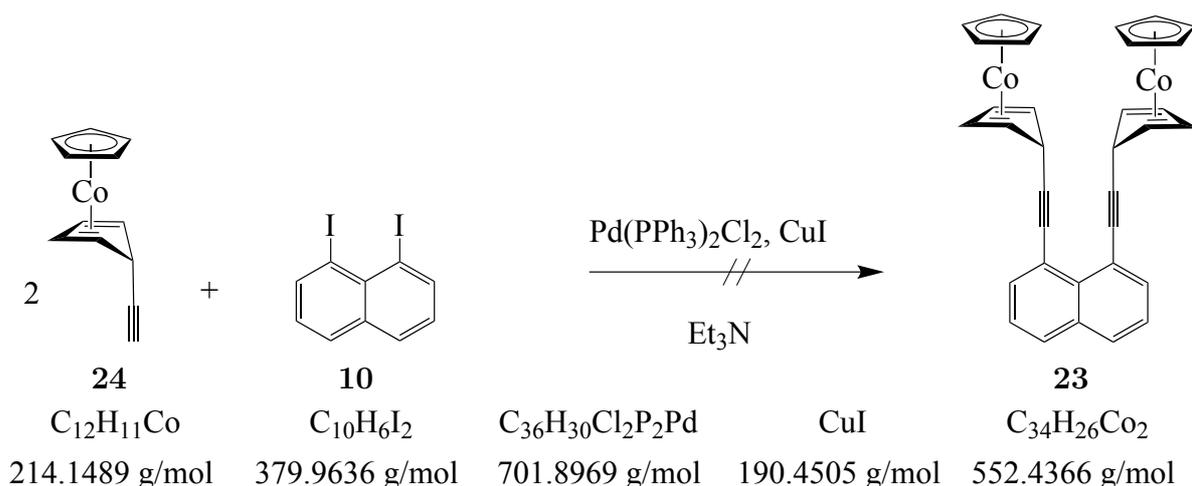


Eine Lösung von **22** (0.039 g, 0.22 mmol) in THF (20 mL) wurde bei -80°C mit einer *n*-Butyllithiumlösung (0.28 mL, 1.6 M in *n*-Hexan) versetzt und 1.5 Stunden gerührt, wobei das Reaktionsgemisch langsam auf -20°C erwärmt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde mit Cobaltoceniumiodid (0.150 g, 0.475 mmol) versetzt und anschließend zunächst eine Stunde bei -20°C und weiter 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 20 mL mit Stickstoff gesättigtem Wasser sowie 50 mL Toluol abgebrochen. Es wurde filtriert und der dunkle Rückstand mit siedendem Toluol extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und ein schwerlöslicher, orangefarbener Feststoff (0.016 g, 0.029 mmol, $\leq 13\%$ *) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, RT, **C₆D₆**): δ (ppm) = 7.62–7.58 (m, 2 H, H-2/7 oder H-4/5), 6.86–6.82 (m, 2 H, H-3/6), 5.25–5.21 (m, 4 H, H-3'/4'), 4.68 (s, 10 H, H-Cp), 4.16–4.12 (m, 2 H, H-1'), 3.01–2.98 (m, 4 H, H-2'/5').

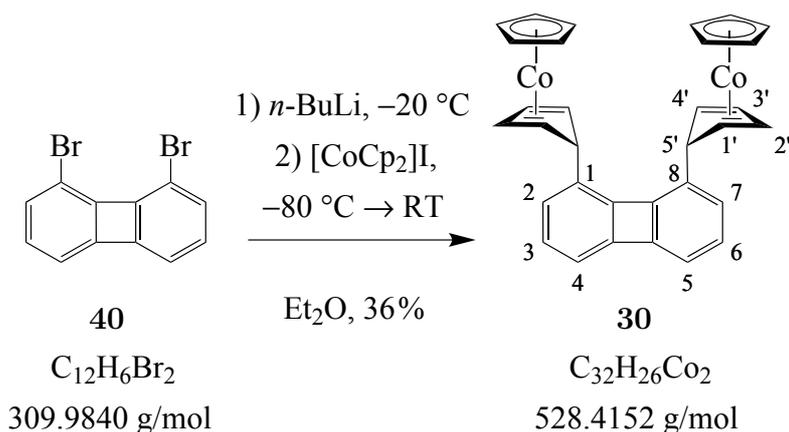
MS (ESI): m/z (%) = 189.0096 (100) [CoCp₂]⁺, 429.0971 (7) [M–CoCp+H]⁺, 553.1042 (3) [M+H]⁺; berechnet: 553.0777 [M+H]⁺.

*Die dargestellte Menge der Verbindung reichte nicht für eine vollständige Charakterisierung aus; beim Upscaling der Versuchsdurchführung konnte **23** nicht nachgewiesen werden.



Eine Lösung von 1,8-Diiodnaphthalin **10** (0.098 g, 0.26 mmol) und **24** (0.155 g, 0.724 mmol) in abs. Triethylamin (5 mL) wurde bei RT mit Kupfer(I)chlorid (0.139 g, 0.730 mmol) und Dichloridobis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.037 g, 0.053 mmol, 6 mol %) versetzt. Die Reaktion wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 24 Stunden konnte das Edukt **24** nicht mehr nachgewiesen werden. Es ergab sich kein Hinweis auf eine erfolgreiche Bildung von **23**.

8.23 Synthese von 1,8-Bis[(η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -cyclopentadien-5'-yl)cobalt(I)]biphenylen (**30**)



Eine Lösung aus 1,8-Dibrombiphenylen (**40**) (0.031 g, 0.10 mmol) in Diethylether (10 mL) wurde bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer *n*-Butyllithiumlösung (0.15 mL, 1.6 M in *n*-Hexan) versetzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ mit Cobaltoceniumiodid (0.080 g, 0.25 mmol) versetzt und die Suspension 18 Stunden gerührt, wobei sie sich auf Raumtemperatur erwärmte. Die Reaktion wurde durch Zugabe von entgastem Wasser (10 mL) abgebrochen, der entstan-

dene rote Niederschlag filtriert und mit Wasser sowie *n*-Hexan gewaschen. Das Produkt wurde anschließend aus siedendem Toluol umkristallisiert und als schwerlöslicher, roter Feststoff erhalten (0.019 g, 0.036 mmol, 36 %).

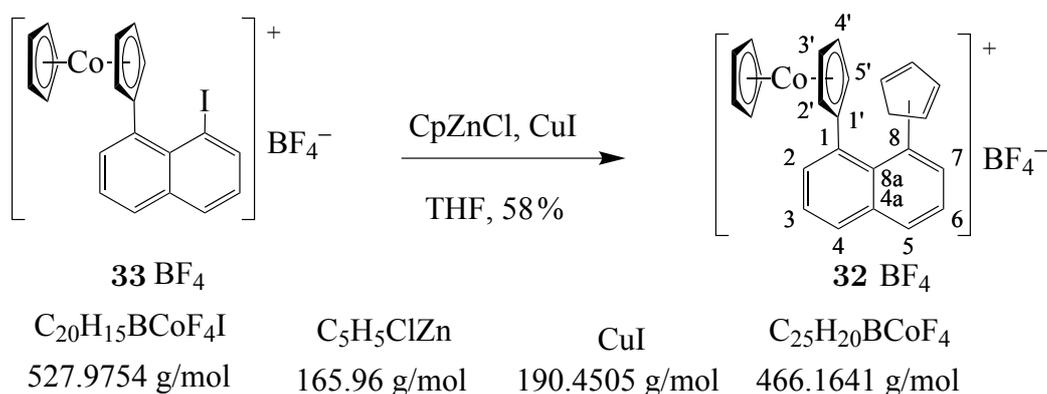
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, C_6D_6): δ (ppm) = 6.55–6.33 (m, 4 H, H-ar), 6.25–6.22 (m, 2 H, H-ar), 5.13–5.12 (m, 4 H, H-2'/3'), 4.87 (s, 10 H, H-Cp), 4.07–4.05 (m, 2 H, H-5'), 2.90–2.87 (m, 2 H, H-1'/4').*

*Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit waren keine 2D-NMR Experimente und somit keine vollständige Strukturaufklärung möglich; die Zuordnung der Protonen erfolgte durch Vergleich mit analogen Cobalt(I)-Komplexen.

MS (MALDI): m/z (%) = 337.034 (92) $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Co}]^+$, 403.098 (100) $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_6\text{Co}]^+$, 460.022 (82) $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_8]^+$, 528.093 (82) $[\text{M}]^+$; berechnet: 528.0699 (100), 529.0732 (35), 530.0766 (6) $[\text{M}]^+$.

Elementaranalyse: gefunden [%] (berechnet [%] für $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{Co}_2$) C 71.91 (72.74), H 4.93 (4.93).

8.24 Synthese von 1-[(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadien-1'-yl)cobalt(III)]-8-(cyclopenta-1'',3''-dien-1''-yl)naphthalin Tetrafluoridoborat (32BF_4)



Eine Lösung von Natriumcyclopentadienid (0.10 g, 1.2 mmol) in THF (10 mL) wurde bei 0 °C mit Zinkchlorid-THF-Addukt (0.34 g, 1.2 mmol) versetzt und eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe einer Lösung von **33** BF_4 in THF (12 mL) sowie von Kupfer(I)iodid (0.17 g, 0.89 mmol). Das Reaktionsgemisch wurde 22 Stunden bei RT gerührt, bevor die Reaktion durch Zugabe von mit Stickstoff gesättigtem Wasser (5 mL) abgebrochen wurde. Es wurde mehrmals mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten Ammoniumchloridlösung gewaschen,

über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel mithilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte mittels Umkristallisation aus einer Acetonitrillösung mit Diethylether. Die Verbindung **32BF₄** wurde in Form eines gelblich-braunfarbenen Feststoffes als ein Gemisch aus zwei Isomeren a und b im Verhältnis von circa 1.2:0.8 erhalten (0.21 g, 0.45 mmol, 58 %).

¹H-NMR (300 MHz, 300 K, **CD₃CN**): δ (ppm) = 8.11–7.92 (m, 3 H, H-Ar), 7.63–7.48 (m, 3 H, H-Ar), 6.35–5.74 (m, 3 H, H-CpH-CH), 5.74–5.46 (m, 9 H, H-Cp), 3.31 (s, 0.8 H, H-CpH-CH₂a), 3.31 (s, 1.2 H, H-CpH-CH₂b).

MS (ESI): m/z (%) = 379.0919 (100) [M–BF₄[–]]⁺; berechnet: 379.0892.

Bei der Verwendung von **33PF₆** als Ausgangsverbindung konnte auf analoge Weise entsprechend **32PF₆** als gelbfarbener Feststoff als ein Gemisch aus zwei Isomeren a & b im Verhältnis von circa 1.2:0.8 erhalten werden (78 %).

¹H-NMR (300 MHz, 300 K, **CD₃CN**): δ (ppm) = 8.09–8.05 (m, 2 H, H-Ar), 8.00–7.92 (m, 1 H, H-Ar), 7.69–7.64 (m, 1 H, H-Ar), 7.61–7.48 (m, 2 H, H-Ar), 6.36–6.33 (m, 0.4 H, H-CpH-CH), 6.26–6.19 (m, 1.6 H, H-CpH-CH), 6.11–6.10 (m, 0.6 H, H-CpH-CH), 5.87–5.82 (m, 0.4 H, H-CpH-CH), 5.74–5.73 (m, 1.3 H, H-Cp), 5.63 (bs, 0.8 H, H-Cp), 5.52–5.50 (m, 1 H, H-Cp), 5.45–5.45 (m, 5.8 H, H-Cp), 3.13 (s, 0.8 H, H-CpH-CH₂a), 2.76 (s, 1.2 H, H-CpH-CH₂b).

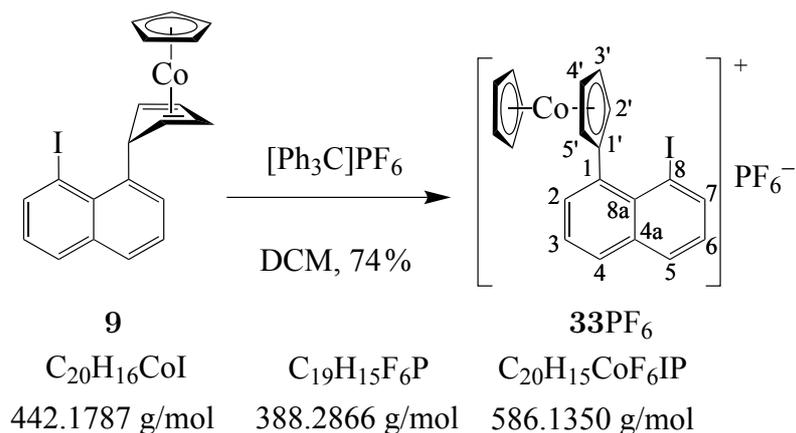
¹³C-NMR (75.5 MHz, RT, **CD₃CN**): δ (ppm) = 149.2 (C-Ar), 148.2 (C-Ar), 136.2 (C-Ar), 135.0 (C-Ar), 134.2 (C-Ar), 131.9 (C-Ar), 131.6 (C-Ar), 131.5 (C-Ar), 130.4 (C-Ar), 129.5 (C-Ar), 127.2 (C-Ar), 126.1 (C-Ar), 126.1 (C-Ar), 114.0 (C-1'b), 112.0 (C-1'a), 86.87 (C-Cp), 86.64 (C-Cp), 86.58 (C-Cpa), 86.54 (C-Cpb), 85.40 (C-Cp), 83.72 (C-Cp), 82.89 (C-Cp), 82.42 (C-Cp), 44.57 (C-CpH-CH₂b), 42.47 (C-CpH-CH₂a)

MS (ESI): m/z (%) = 379.0895 (100) [M–PF₆[–]]⁺; berechnet: 379.0892.

Elementaranalyse: gefunden [%] (berechnet [%] für C₂₅H₂₀CoF₆P·THF) C 58.65 (58.40), H 4.50 (4.73).

8.25 Synthese von 1-(Cobaltocen-1'-ylium)-8-iodnaphthalin Hexafluoridophosphat (**33PF₆**)

Eine Lösung aus **9** (0.740 g, 1.67 mmol) in abs. Dichlormethan (15 mL) wurde bei RT mit Triphenylcarbenium Hexafluoridophosphat (0.660 g, 1.70 mmol) versetzt und 17 Stunden gerührt. Die dunkelrotfarbene Reaktionslösung wurde im Vakuum eingengt und mit Diethylether versetzt. Der entstandene Feststoff wurde filtriert und getrocknet. Das Rohprodukt wurde durch Umkristallisation aus Tetrahydrofuran gereinigt. Die Verbindung **33PF₆**·0.5 THF wurde als gelbfarbener, kristalliner Feststoff erhalten (0.771 g, 1.24 mmol, 74 %).



¹H-NMR (300 MHz, RT, CD_3CN): δ (ppm) = 8.27–8.22 (m, 2 H, H-2, H-7), 8.07–8.01 (m, 2 H, H-4, H-5), 7.66 (m~dd, 1 H, $^3J(H,H) = 8.1$ Hz, $^3J(H,H) = 7.3$ Hz, H-3), 7.24 (m~dd, 1 H, $^3J(H,H) = 8.1$ Hz, $^3J(H,H) = 7.4$ Hz, H-6), 6.08 (m~t, 2 H, $^3J(H,H) = 2.1$ Hz, H-2'/5'), 5.87 (m~t, 2 H, $^3J(H,H) = 2.1$ Hz, H-3'/4'), 5.57 (s, 5 H, H-Cp), 3.64 (m, 2 H, THF-H-2/5), 1.80 (m, 2 H, THF-H-3/4).

¹³C-NMR (100 MHz, RT, CD_3CN): δ (ppm) = 143.9 (C-7), 136.8 (C-4a), 135.9 (C-2), 133.9 (C-8a), 132.2 (C-4), 130.9 (C-5), 129.7 (C-1), 128.5 (C-6), 126.4 (C-3), 111.6 (C-1'), 91.8 (C-8), 87.7 (C-2'/5'), 87.0 (C-Cp), 83.6 (C-3'/4'), 68.3 (THF-C-2/5), 26.2 (THF-C-3/4).

MS (ESI): m/z (%) = 440.9544 (100) $[M-PF_6]^+$; berechnet für $[M-PF_6]^+$: 440.9550 (100), 441.9584 (22), 442.9618 (2).

Elementaranalyse: gefunden [%] (berechnet [%] für $C_{20}H_{15}CoF_6IP \cdot 0.5$ THF) C 42.67 (42.47), H 3.13 (3.08).

9 Anhang

9.1 NMR Spektren

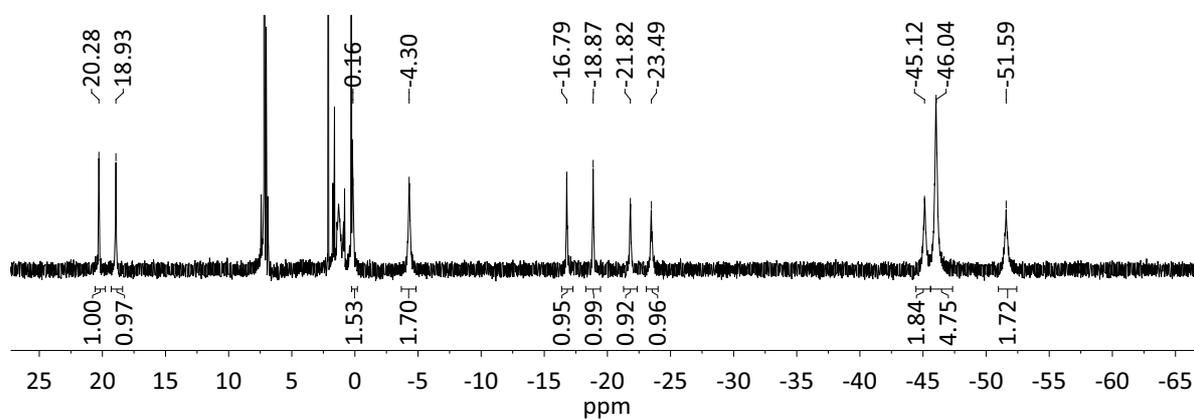


Abbildung 70: ^1H -NMR-Spektrum von **2** (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K)

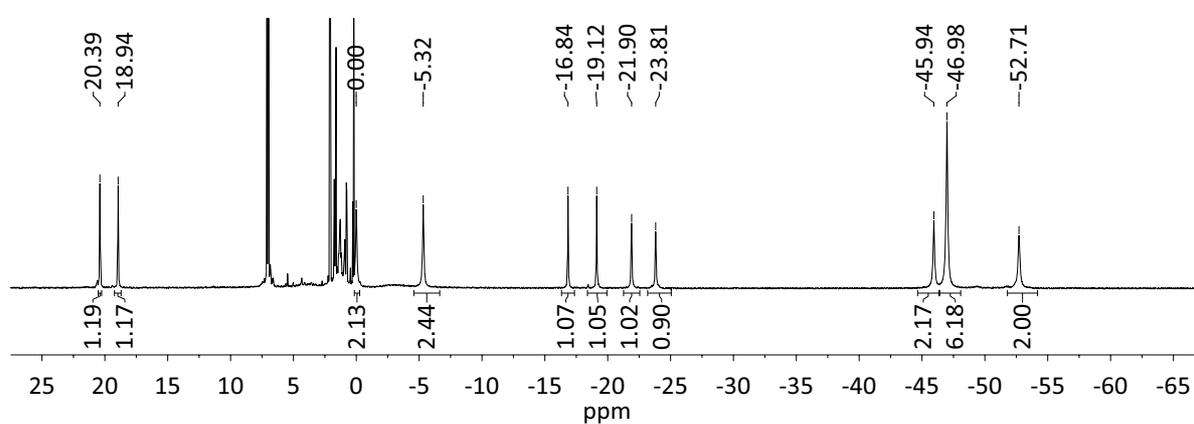
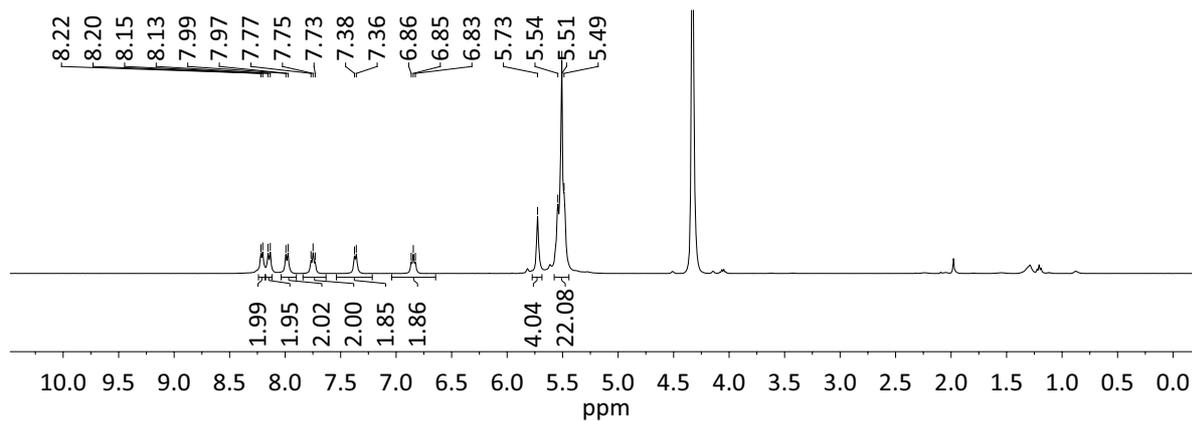
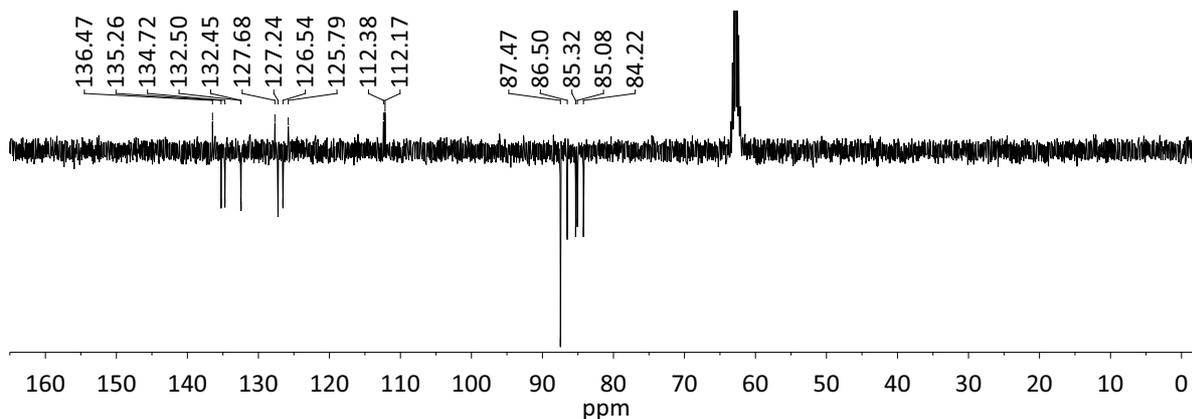
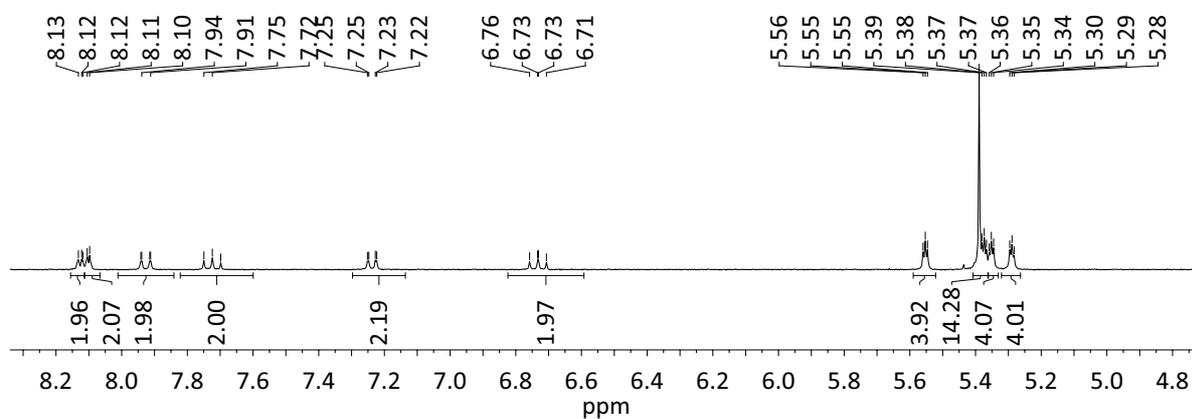
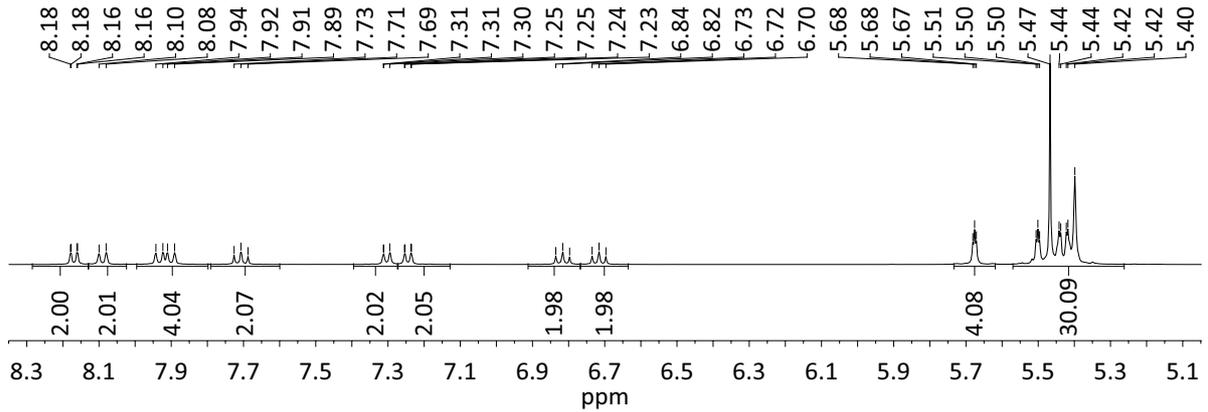
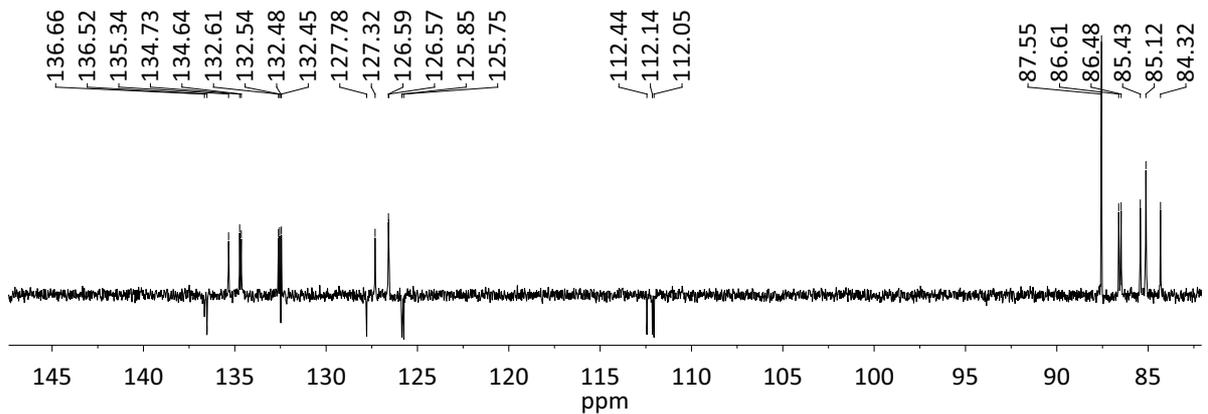
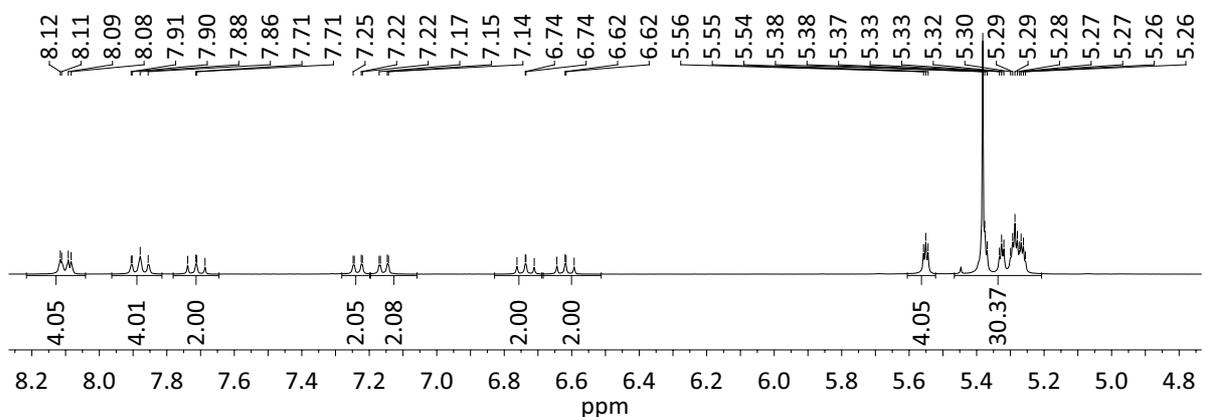
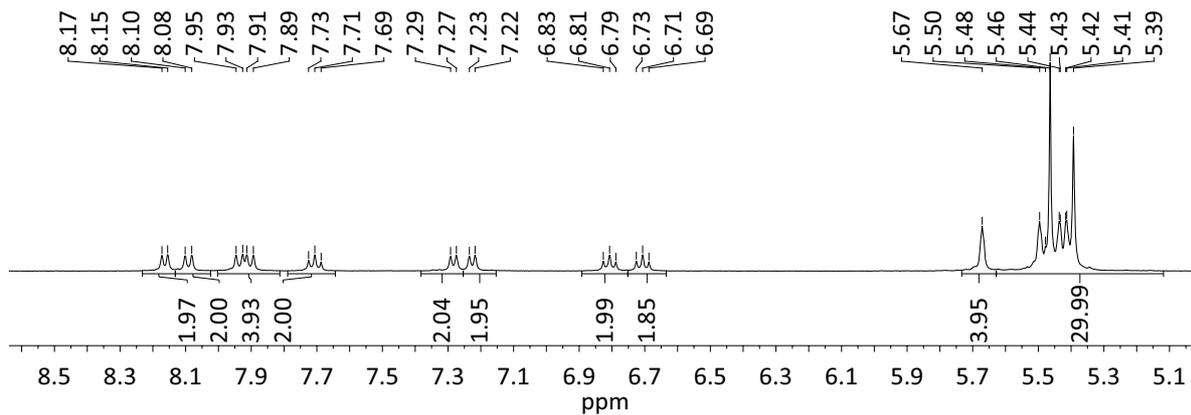
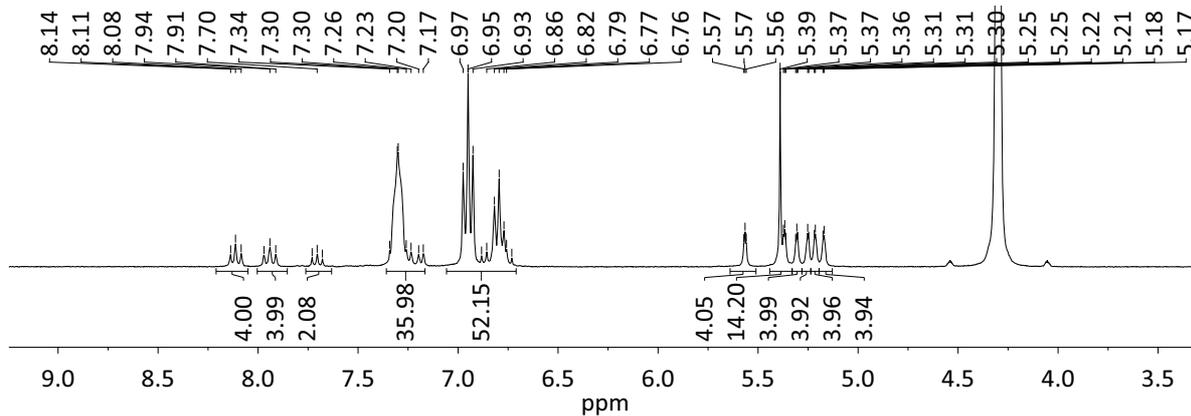
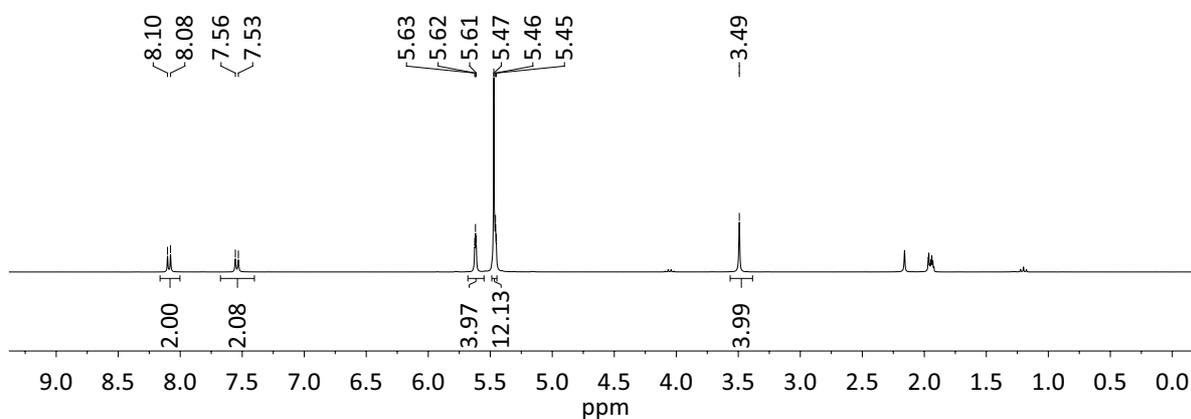
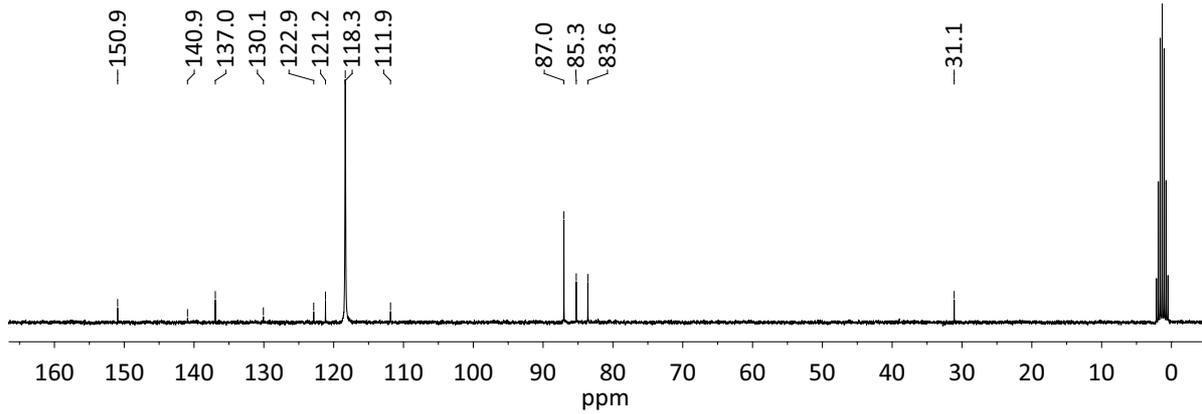
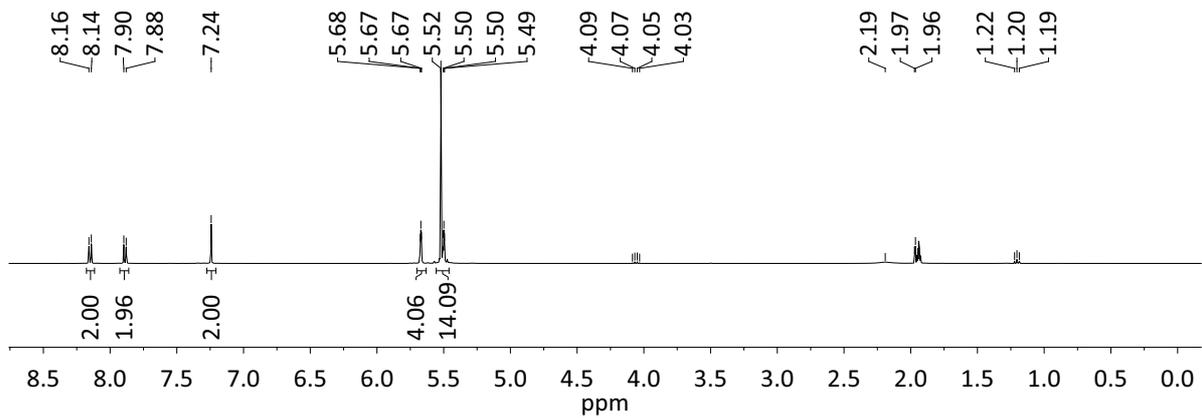
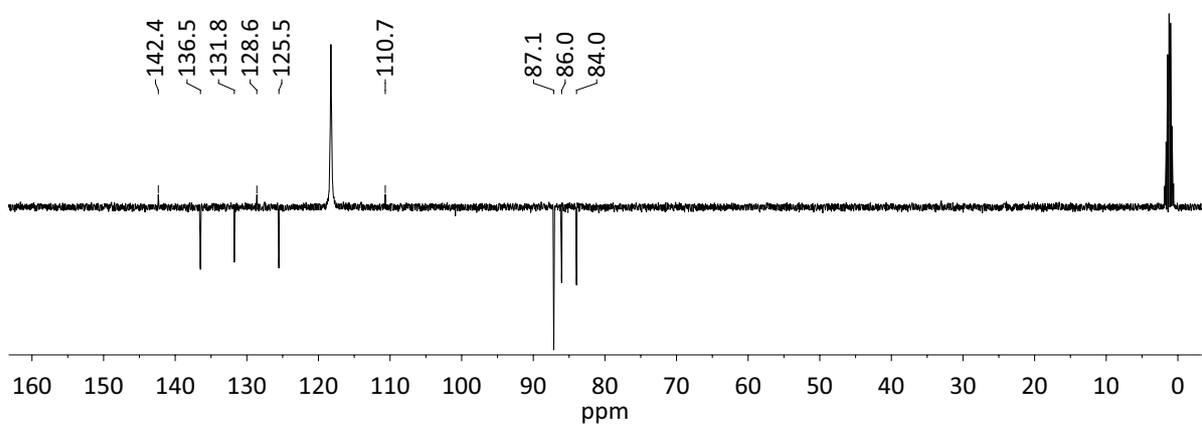


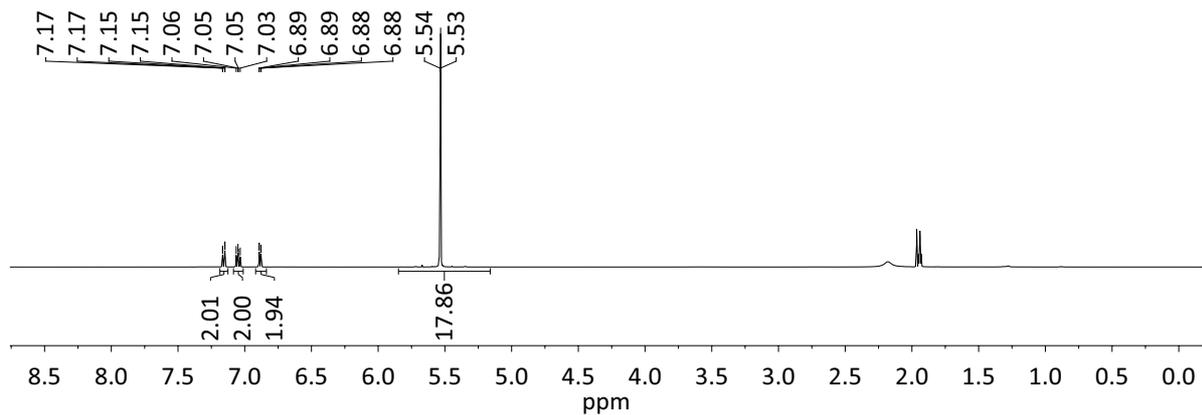
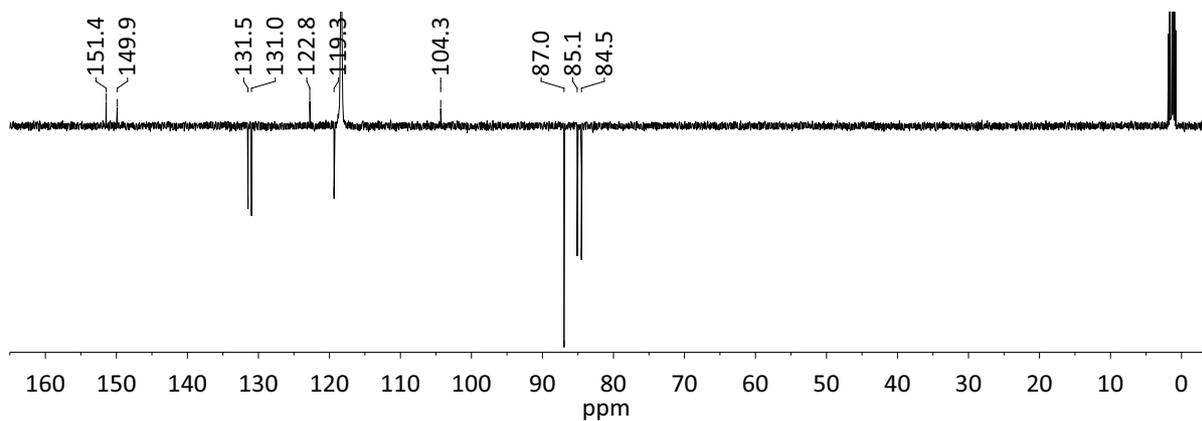
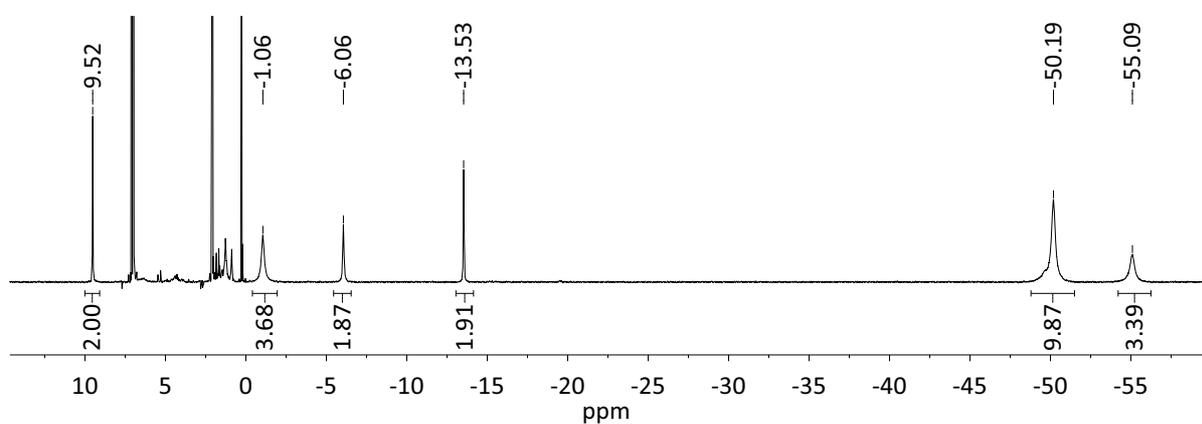
Abbildung 71: ^1H -NMR-Spektrum von **2** (Toluol- d_8 , 400 MHz, 294 K)

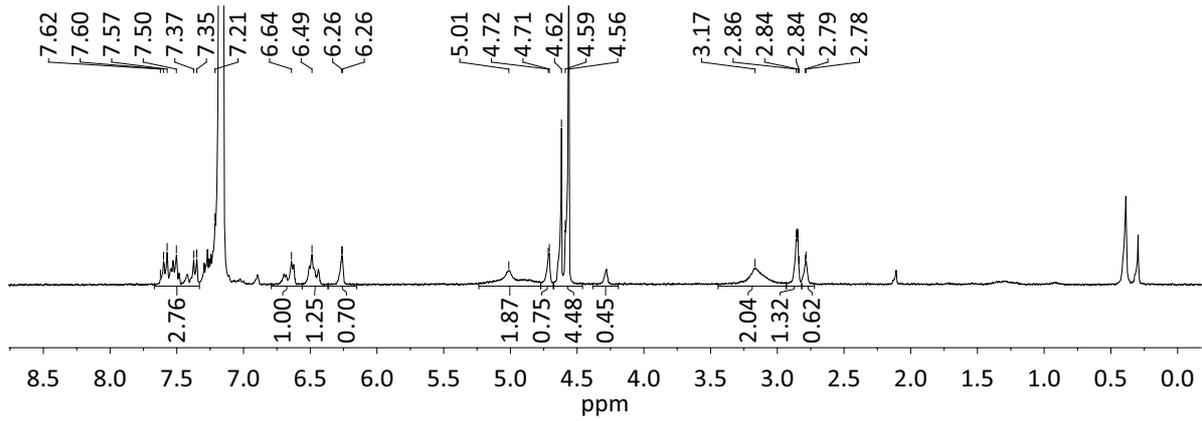
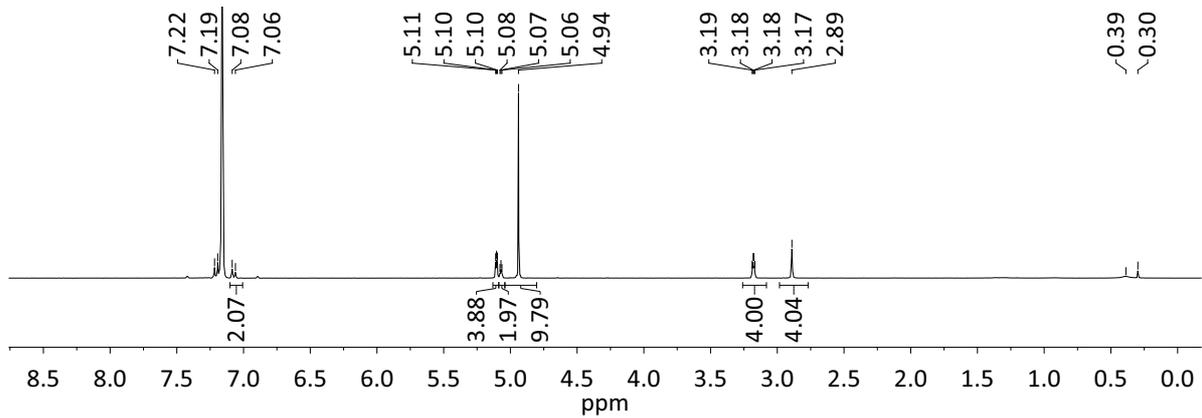
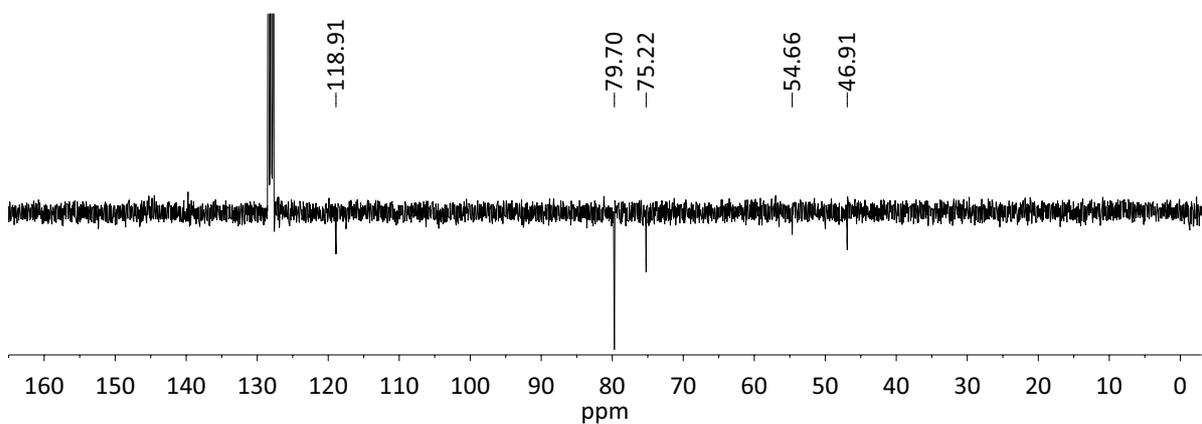
Abbildung 72: ^1H -NMR-Spektrum von $2(\text{PF}_6)_3$ (CD_3NO_2 , 400 MHz, RT)Abbildung 73: ^{13}C -NMR-Spektrum von $2(\text{PF}_6)_3$ (CD_3NO_2 , 100 MHz, RT)Abbildung 74: ^1H -NMR-Spektrum von $2(\text{PF}_6)_3$ (CD_3CN , 300 MHz, RT)

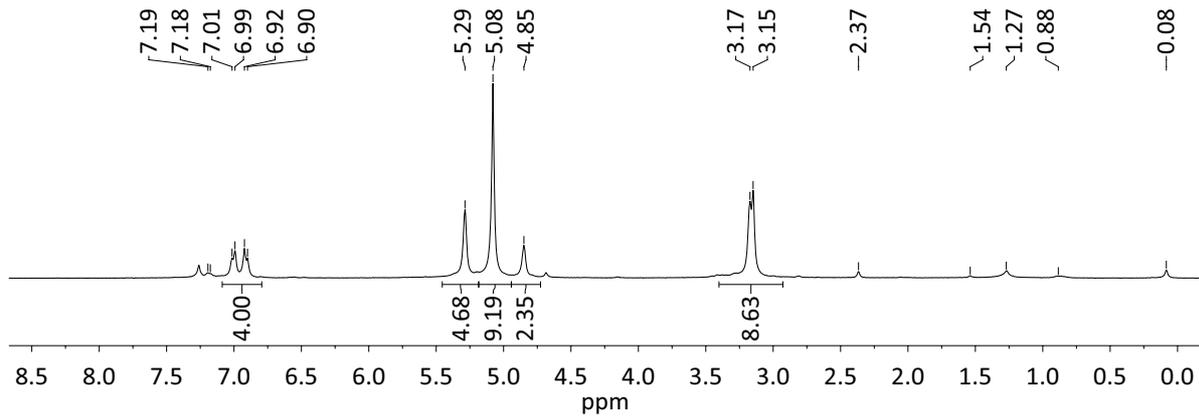
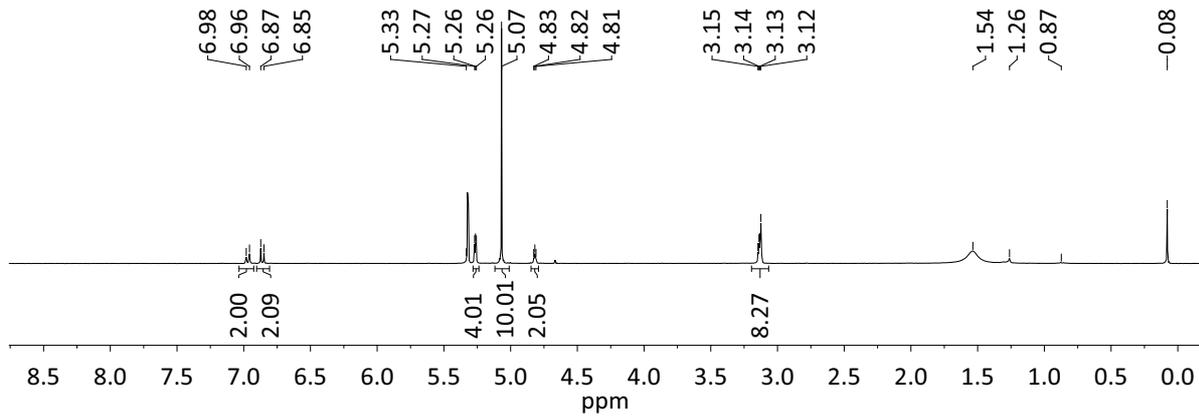
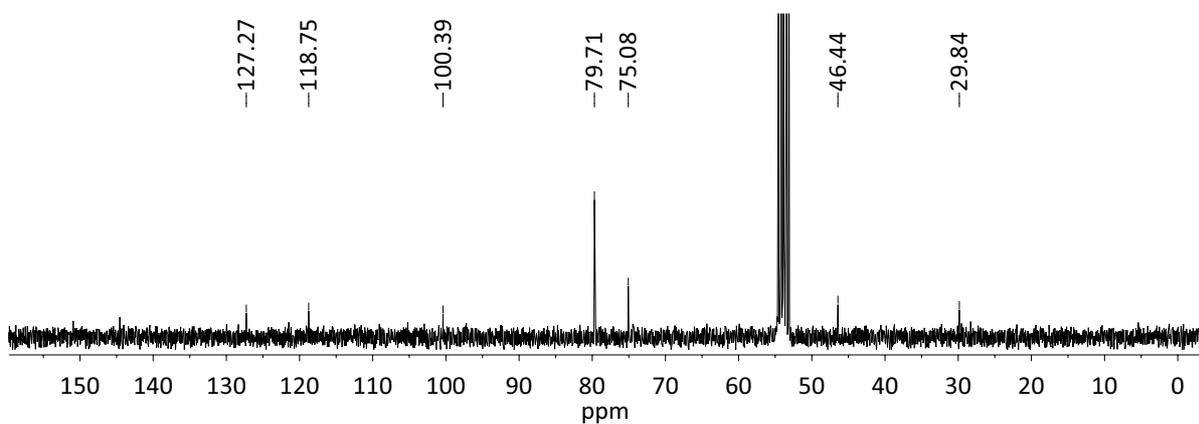
Abbildung 75: ^1H -NMR-Spektrum von $3(\text{BF}_4)_4$ (CD_3NO_2 , 400 MHz, RT)Abbildung 76: ^{13}C -NMR-Spektrum von $3(\text{BF}_4)_4$ (CD_3NO_2 , 100 MHz, RT)Abbildung 77: ^1H -NMR-Spektrum von $3(\text{BF}_4)_4$ (CD_3CN , 300 MHz, RT)

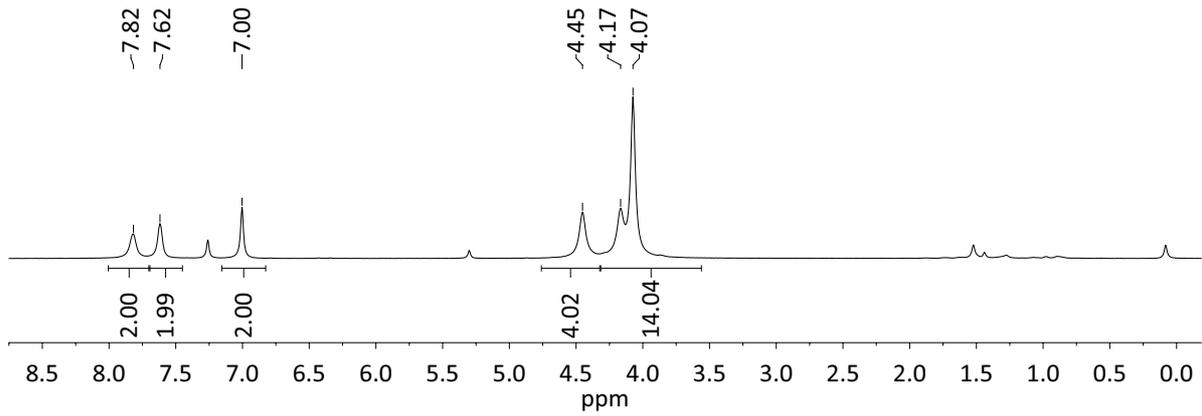
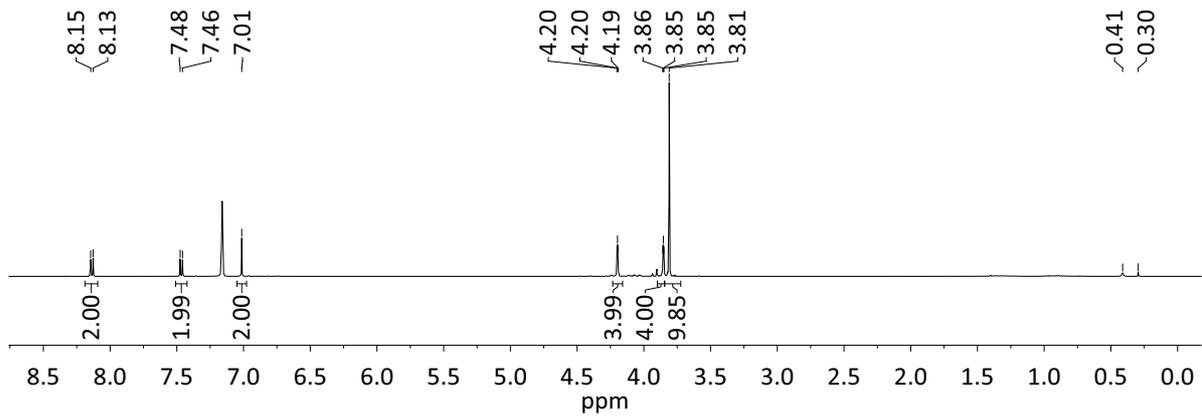
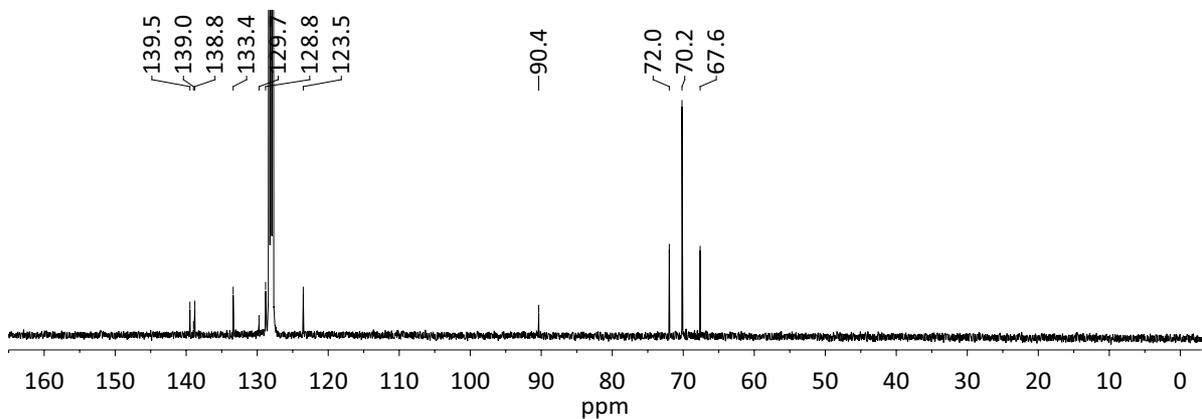
Abbildung 78: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $3(\text{PF}_6)_4$ (CD_3NO_2 , 400 MHz, RT)Abbildung 79: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $3(\text{BPh}_4)_4$ (CD_3NO_2 , 300 MHz, RT)Abbildung 80: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $4(\text{BF}_4)_2$ (CD_3CN , 300 MHz, RT)

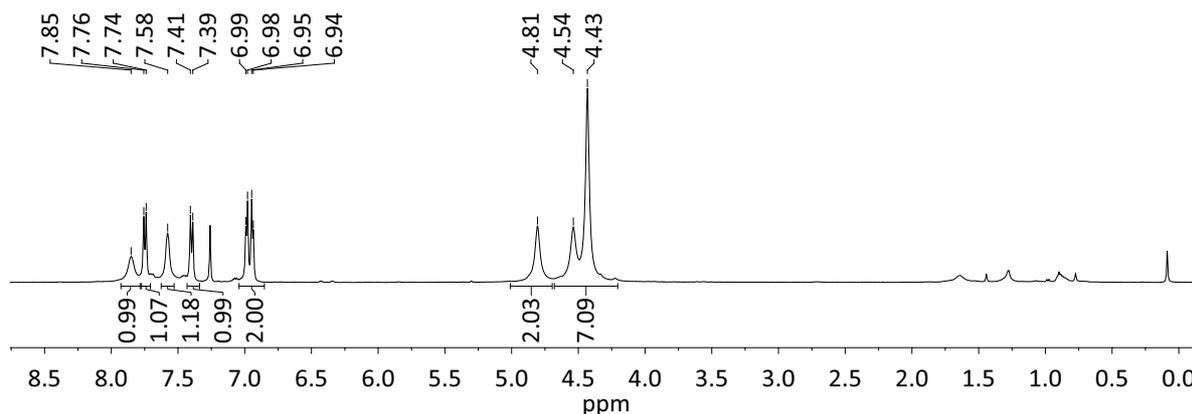
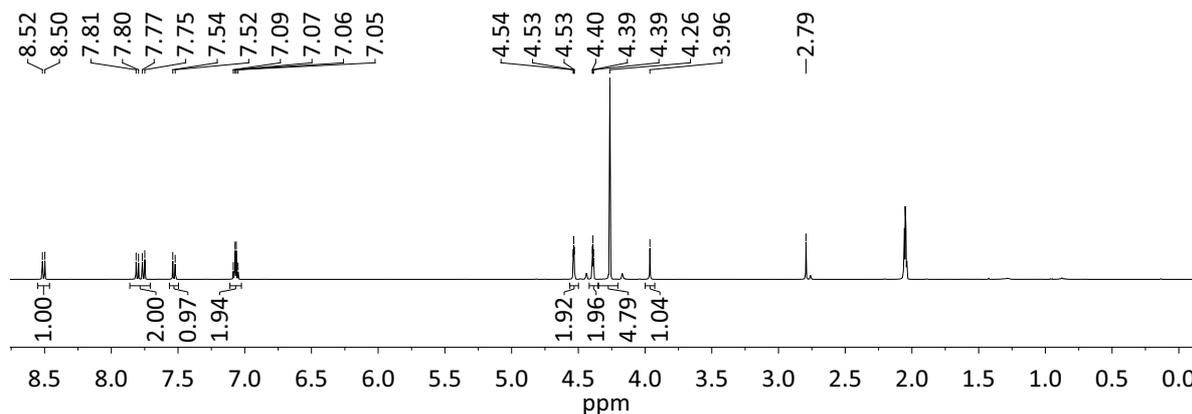
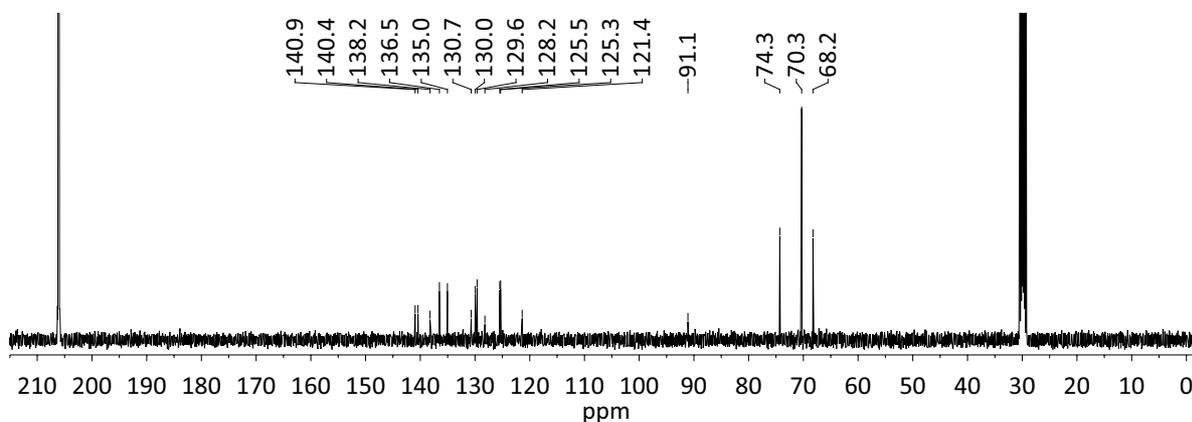
Abbildung 81: ^{13}C -NMR-Spektrum von $4(\text{BF}_4)_2$ (CD_3CN , 75.5 MHz, RT)Abbildung 82: ^1H -NMR-Spektrum von $5(\text{BF}_4)_2$ (CD_3CN , 400 MHz, RT)Abbildung 83: ^{13}C -NMR-Spektrum von $5(\text{BF}_4)_2$ (CD_3CN , 100 MHz, RT)

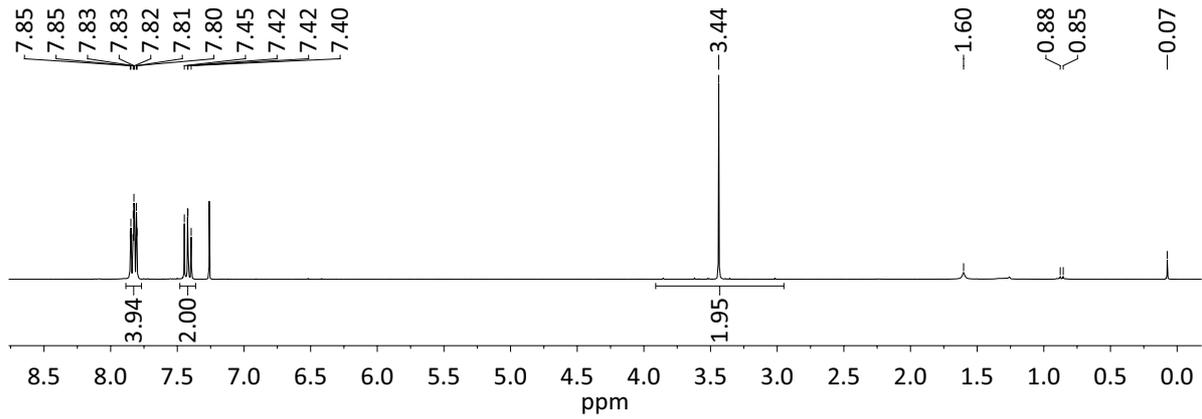
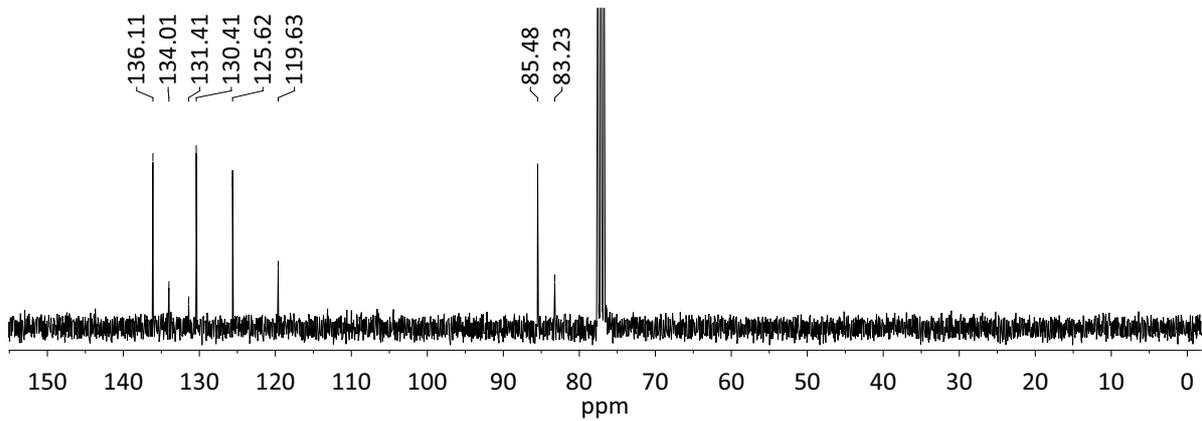
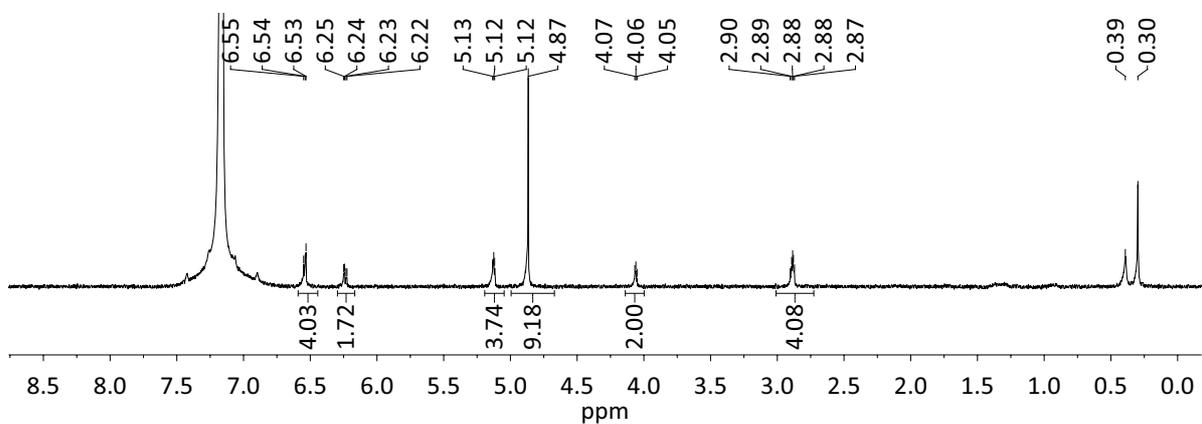
Abbildung 84: ^1H -NMR-Spektrum von $6(\text{BF}_4)_2$ (CD_3CN , 500 MHz, RT)Abbildung 85: ^{13}C -NMR-Spektrum von $6(\text{BF}_4)_2$ (CD_3CN , 126 MHz, RT)Abbildung 86: ^1H -NMR-Spektrum von 6 (Toluol-d_8 , 400 MHz, 298 K)

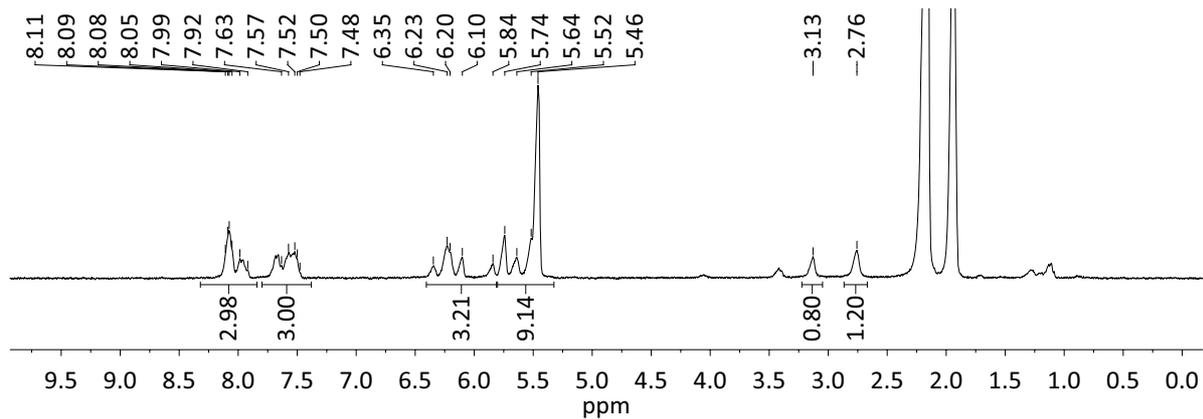
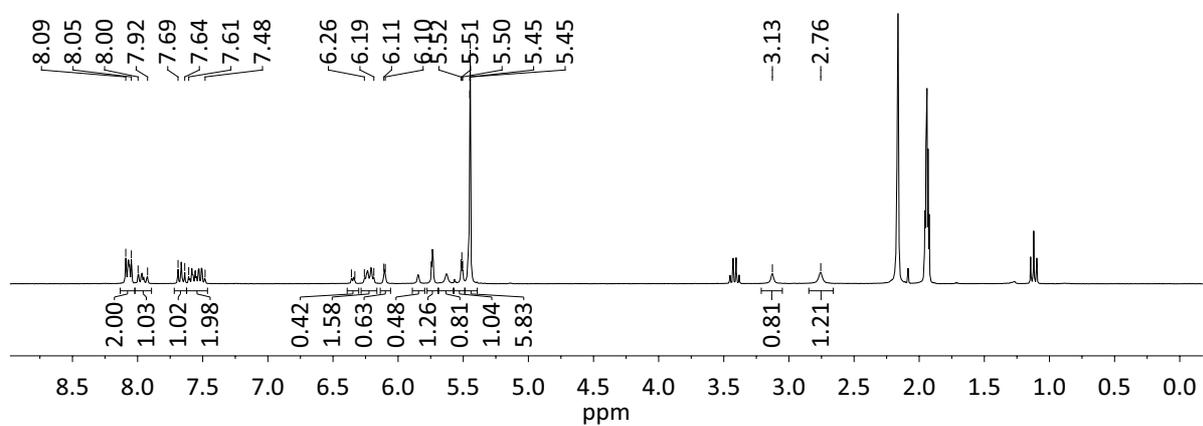
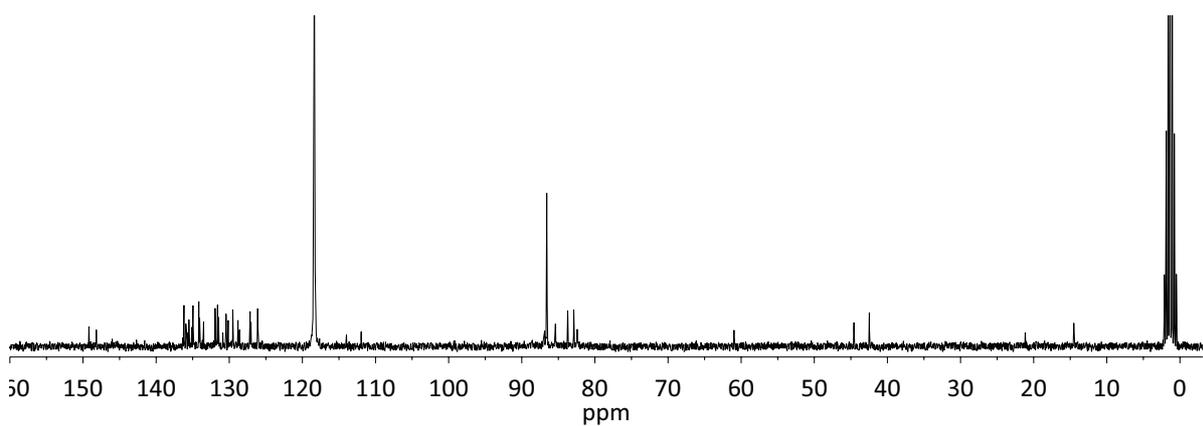
Abbildung 87: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **11** (C_6D_6 , 300 MHz, RT)Abbildung 88: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **16** (C_6D_6 , 300 MHz, RT)Abbildung 89: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **16** (C_6D_6 , 75.5 MHz, RT)

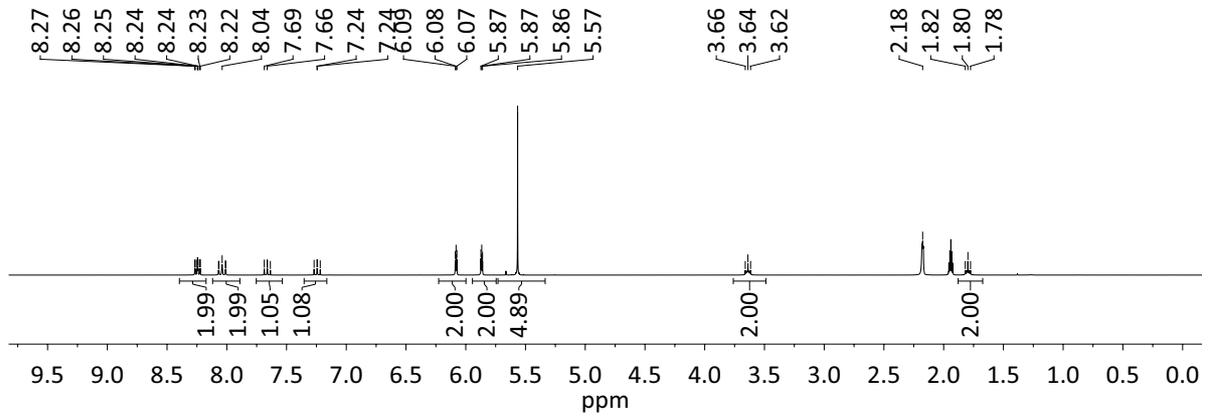
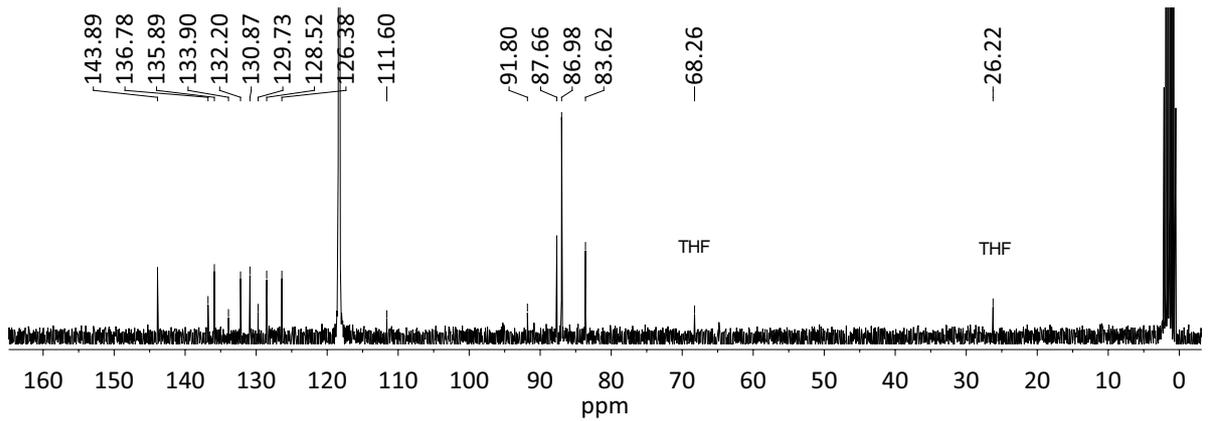
Abbildung 90: ^1H -NMR-Spektrum von **16** (CDCl_3 , 300 MHz, RT)Abbildung 91: ^1H -NMR-Spektrum von **16** (CD_2Cl_2 , 300 MHz, RT)Abbildung 92: ^{13}C -NMR-Spektrum von **16** (CD_2Cl_2 , 75.5 MHz, RT)

Abbildung 93: ^1H -NMR-Spektrum von **19** (CDCl_3 , 400 MHz, RT)Abbildung 94: ^1H -NMR-Spektrum von **19** (C_6D_6 , 400 MHz, RT)Abbildung 95: ^{13}C -NMR-Spektrum von **19** (C_6D_6 , 100 MHz, RT)

Abbildung 96: ^1H -NMR-Spektrum von **20** (CDCl_3 , 400 MHz, RT)Abbildung 97: ^1H -NMR-Spektrum von **20** (Aceton- d_6 , 400 MHz, RT)Abbildung 98: ^{13}C -NMR-Spektrum von **20** (Aceton- d_6 , 100 MHz, RT)

Abbildung 99: ^1H -NMR-Spektrum von **22** (CDCl_3 , 300 MHz, RT)Abbildung 100: ^{13}C -NMR-Spektrum von **22** (CDCl_3 , 75.5 MHz, RT)Abbildung 101: ^1H -NMR-Spektrum von **30** (C_6D_6 , 300 MHz, RT)

Abbildung 102: ^1H -NMR-Spektrum von $\mathbf{32BF}_4$ (CD_3CN , 300 MHz, RT)Abbildung 103: ^1H -NMR-Spektrum von $\mathbf{32PF}_6$ (CD_3CN , 300 MHz, RT)Abbildung 104: ^{13}C -NMR-Spektrum von $\mathbf{32PF}_6$ (CD_3CN , 75.5 MHz, RT)

Abbildung 105: ^1H -NMR-Spektrum von 33PF_6 (CD_3CN , 300 MHz, RT)Abbildung 106: ^{13}C -NMR-Spektrum von 33PF_6 (CD_3CN , 75.5 MHz, RT)

9.2 Kristallographische Daten

Tabelle 33: Kristallographische Daten für Verbindung **23**, $6(\text{BF}_4)_2$

Verbindung (CCDC-Nr.)	23	6 (BF_4) ₂
Summenformel	$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{Co}_2$	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{Co}_2\text{F}_8\text{N}_2$
Molare Masse M_w [g/mol]	552.41	782.10
Temperatur T [K]	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P1$	$C2/c$
Zelldimensionen	$a = 7.1707(3)$	$a = 26.319(3)$
a,b,c [Å]	$b = 9.6626(7)$	$b = 13.7041(17)$
	$c = 9.7252(6)$	$c = 9.1478(11)$
α, β, γ [°]	$\alpha = 67.496(6)$	$\beta = 100.579(2)$
	$\beta = 71.292(4)$	
	$\gamma = 80.058(4)$	
Zellvolumen V [Å ³]	588.68(6)	3243.3(7)
Z	1	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.558	1.602
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.432	1.100
$F(000)$	284	1584.0
Kristallgröße [mm ³]	$0.06 \times 0.06 \times 0.02$	$0.24 \times 0.16 \times 0.02$
Gemessener Θ -Bereich [°]	3.00 bis 31.50	1.57 bis 27.50
Indexgrenzen	$-10 \leq h \leq 10$	$-34 \leq h \leq 34$
	$-13 \leq k \leq 14$	$-17 \leq k \leq 17$
	$-14 \leq l \leq 14$	$-11 \leq l \leq 11$
Anzahl der gemessenen Reflexe	10812	23152
Unabhängige Reflexe (R_{int})	7457 (0.0226)	3707 (0.023)
Vollständigkeit [%] (bis $\Theta = [^\circ]$)	98.2 (31.50)	99.6 (27.50)
Max. und min. Transmission	0.9719 und 0.9190	0.746, 0.664
Strukturverfeinerung	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für F^2	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für F^2
Daten / Restraints / Parameter	7457 / 3 / 325	3707 / 0 / 227
Goodness-of-fit für F^2	1.026	1.098
Endgültige R -Werte	$R1 = 0.0319,$	$R1 = 0.0334,$
[$I > 2\sigma(I)$]	$wR2 = 0.0677$	$wR2 = 0.0855$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0366,$	$R1 = 0.0365,$
	$wR2 = 0.0700$	$wR2 = 0.0875$
Größte Restelektronendichte (Maximum und Minimum) [eÅ ⁻³]	0.436 und -0.279	0.70 und -0.41

Tabelle 34: Kristallographische Daten für Verbindung **3**(BPh₄)₄, **2**(PF₆)₃

Verbindung (CCDC-Nr.)	3 (BPh ₄) ₄	2 (PF ₆) ₃
Summenformel	C _{85.26} H _{72.78} B ₂ Co ₂ N _{2.26} O _{4.52}	C ₅₄ H ₄₄ Co ₃ F ₁₈ N ₂ P ₃
Molare Masse M_w [g/mol]	1340.80	1332.61
Temperatur T [K]	100.00(10)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	1.5418	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$C2/c$
Zelldimensionen	$a = 9.6936(2)$	$a = 36.9773(6)$
a,b,c [Å]	$b = 13.3812(3)$	$b = 13.8132(2)$
	$c = 13.4064(3)$	$c = 9.9567(2)$
α, β, γ [°]	$\alpha = 78.341(2)$	
	$\beta = 84.198(2)$	$\beta = 91.730(2)$
	$\gamma = 82.939(2)$	
Zellvolumen V [Å ³]	1684.97(7)	5083.31(15)
Z	1	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.321	1.741
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	4.294	1.170
$F(000)$	700	2680
Kristallgröße [mm ³]	0.18 × 0.12 × 0.02	0.40 × 0.10 × 0.02
Gemessener Θ -Bereich [°]	3.391 bis 74.110	2.95 bis 27.50
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11	-47 ≤ h ≤ 47
	-16 ≤ k ≤ 16	-17 ≤ k ≤ 17
	-16 ≤ l ≤ 16	-12 ≤ l ≤ 12
Anzahl der gemessenen Reflexe	27188	31811
Unabhängige Reflexe (R_{int})	6754 (0.047)	5773 (0.0354)
Vollständigkeit [%] (bis $\Theta =$ [°])	98.6 (74.10)	99.0 (27.50)
Max. und min. Transmission	1.00000 und 0.72278	0.9770 und 0.6517
Strukturverfeinerung	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für F^2	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für F^2
Daten / Restraints / Parameter	6754 / 18 / 519	5773 / 0 / 363
Goodness-of-fit für F^2	1.124	1.102
Endgültige R -Werte	$R1 = 0.0876$,	$R1 = 0.0302$,
[$I > 2\sigma(I)$]	w $R2 = 0.2196$	w $R2 = 0.0740$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0914$,	$R1 = 0.0367$,
	w $R2 = 0.2220$	w $R2 = 0.0770$
Größte Restelektronendichte (Maximum und Minimum) [eÅ ⁻³]	1.085 und -0.519	0.522 und -0.536

Tabelle 35: Kristallographische Daten für Verbindung **3**(BPh₄)₄, **3**(BF₄)₄

Verbindung (CCDC-Nr.)	3 (BPh ₄) ₄	3 (BF ₄) ₄
Summenformel	C ₉₅ H ₇₆ B ₂ Co ₂ N ₂ O ₄	C ₇₀ H ₅₄ B ₄ Co ₄ F ₁₆ O
Molare Masse M_w [g/mol]	1449.06	1494.09
Temperatur T [K]	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1$	$Pcca$
Zelldimensionen	$a = 9.5295(2)$	$a = 18.9258(2)$
a,b,c [Å]	$b = 13.0243(3)$	$b = 14.4020(3)$
	$c = 14.7980(4)$	$c = 22.3795(3)$
α, β, γ [°]	$\beta = 97.147(2)$	
Zellvolumen V [Å ³]	1822.38(8)	6099.97(16)
Z	1	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.320	1.627
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.513	1.165
$F(000)$	756.0	2016.0
Kristallgröße [mm ³]	0.35 × 0.1 × 0.04	0.33 × 0.08 × 0.07
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.77 bis 26.99	2.82 bis 26.75
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 12	-23 ≤ h ≤ 23
	-16 ≤ k ≤ 16	-18 ≤ k ≤ 18
	-18 ≤ l ≤ 18	-28 ≤ l ≤ 28
Anzahl der gemessenen Reflexe	23202	88909
Unabhängige Reflexe (R_{int})	7903 (0.077)	6490 (0.065)
Vollständigkeit [%] (bis $\Theta = [^\circ]$)	99.6 (26.99)	99.8 (26.75)
Max. und min. Transmission	1.000 und 0.718	1.000 und 0.778
Strukturverfeinerung	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für F^2	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für F^2
Daten / Restraints / Parameter	7903 / 25 / 496	6490 / 6 / 451
Goodness-of-fit für F^2	1.057	1.267
Endgültige R -Werte	$R1 = 0.0630,$	$R1 = 0.0855,$
[$I > 2\sigma(I)$]	$wR2 = 0.1392$	$wR2 = 0.1705$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0970,$	$R1 = 0.1030,$
	$wR2 = 0.1600$	$wR2 = 0.1824$
Größte Restelektronendichte (Maximum und Minimum) [eÅ ⁻³]	0.670 und -0.446	1.482 und -0.907

Tabelle 36: Kristallographische Daten für Verbindung 11, 19

Verbindung (CCDC-Nr.)	11	19
Summenformel	$C_{25}H_{21}Co$	$C_{32}H_{24}Fe_2 \cdot C_6H_6$
Molare Masse M_w [g/mol]	380.35	598.32
Temperatur T [K]	99.98(10)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	1.54178	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$Pbca$	$C2/c$
Zelldimensionen	$a = 10.1630(3)$	$a = 68.130(11)$
a,b,c [Å]	$b = 15.9435(5)$	$b = 6.2207(10)$
	$c = 21.8869(5)$	$c = 25.692(4)$
α, β, γ [°]		$\beta = 98.340(3)$
Zellvolumen V [Å ³]	3546.42(17)	10774(3)
Z	8	16
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.425	1.476
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	7.593	1.104
$F(000)$	1584	4960
Kristallgröße [mm ³]	$0.2 \times 0.1 \times 0.02$	$0.20 \times 0.05 \times 0.02$
Gemessener Θ -Bereich [°]	3.4268 bis 73.2068	1.21 bis 27.50
Indexgrenzen	$-12 \leq h \leq 12$ $-19 \leq k \leq 19$ $-27 \leq l \leq 27$	$-87 \leq h \leq 88$ $-8 \leq k \leq 8$ $-33 \leq l \leq 33$
Anzahl der gemessenen Reflexe	48738	58950
Unabhängige Reflexe (R_{int})	3555 (0.238)	12326 (0.045)
Vollständigkeit [%] (bis $\Theta =$ [°])	99.94 (66.97)	99.8 (27.50)
Max. und min. Transmission	0.529 und 1.000	0.809 und 0.978
Strukturverfeinerung	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für F^2	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für F^2
Daten / Restraints / Parameter	3555 / 0 / 260	12326 / 0 / 721
Goodness-of-fit für F^2	1.065	1.082
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0777,$ $wR2 = 0.1631$	$R1 = 0.0507,$ $wR2 = 0.1252$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.1028,$ $wR2 = 0.1763$	$R1 = 0.0618,$ $wR2 = 0.1332$
Größte Restelektronendichte (Maximum und Minimum) [eÅ ⁻³]	0.54 und -1.00	3.71 und -0.76

Tabelle 37: Kristallographische Daten für Verbindung **16**, $4(\text{BF}_4)_2$

Verbindung (CCDC-Nr.)	16 (1811717)	$4(\text{BF}_4)_2$ (1811719)
Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Co}_2$	$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{Co}_2$ $2(\text{BF}_4) \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$
Molare Masse M_w [g/mol]	530.40	784.12
Temperatur T [K]	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	Cc	$C2/c$
Zelldimensionen	$a = 16.1424(3)$	$a = 26.4255(3)$
a,b,c [Å]	$b = 11.05003(13)$	$b = 14.3453(2)$
	$c = 13.9260(2)$	$c = 9.0843(1)$
α, β, γ [°]	$\beta = 115.277(2)$	$\beta = 105.599(1)$
Zellvolumen V [Å ³]	2246.20(7)	3316.85(7)
Z	4	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.568	1.570
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.497	1.076
$F(000)$	1096.0	1592.0
Kristallgröße [mm ³]	$0.12 \times 0.06 \times 0.06$	$0.24 \times 0.2 \times 0.12$
Gemessener Θ -Bereich [°]	3.145 bis 30.656	3.01 bis 32.00
Indexgrenzen	$-22 \leq h \leq 22$	$-39 \leq h \leq 39$
	$-14 \leq k \leq 14$	$-21 \leq k \leq 21$
	$-19 \leq l \leq 19$	$-13 \leq l \leq 13$
Anzahl der gemessenen Reflexe	17392	30394
Unabhängige Reflexe (R_{int})	6277 (0.033)	5654 (0.030)
Vollständigkeit [%] (bis $\Theta =$ [°])	99.9 (30.656)	98.0 (32.00)
Max. und min. Transmission	1.000 und 0.970	0.931 und 1.000
Strukturverfeinerung	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für F^2	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für F^2
Daten / Restraints / Parameter	6277 / 2 / 308	5654 / 0 / 228
Goodness-of-fit für F^2	1.035	1.071
Endgültige R -Werte	$R1 = 0.0297,$	$R1 = 0.0294,$
[$I > 2\sigma(I)$]	$wR2 = 0.0618$	$wR2 = 0.0724$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0357,$	$R1 = 0.0354,$
	$wR2 = 0.0648$	$wR2 = 0.0764$
Größte Restelektronendichte (Maximum und Minimum) [eÅ ⁻³]	0.331, -0.380	0.54 und -0.43

Tabelle 38: Kristallographische Daten für Verbindung **17** und **5(BF₄)₂**

Verbindung (CCDC-Nr.)	17 (1811718)	5(BF₄)₂ (1811720)
Summenformel	C ₃₂ H ₂₆ Co ₂	8(C ₃₂ H ₂₄ Co ₂) 16(BF ₄)·H ₂ O
Molare Masse M_w [g/mol]	528.39	5617.95
Temperatur T [K]	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	1.54184	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a = 9.3877(3)$	$a = 9.1701(2)$
a,b,c [Å]	$b = 16.0484(5)$ $c = 16.7426(6)$	$b = 26.3939(5)$ $c = 24.0630(6)$
α, β, γ [°]	103.532(3) 105.388(3) 102.600(3)	$\beta = 106.767(2)$
Zellvolumen V [Å ³]	2256.31(15)	5576.5(2)
Z	4	1
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.556	1.673
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	11.646	1.267
$F(000)$	1088.0	2826
Kristallgröße [mm ³]	0.3 × 0.04 × 0.04	0.2 × 0.05 × 0.02
Gemessener Θ -Bereich [°]	4.736 bis 62.353	3.0800 bis 27.413
Indexgrenzen	-10 ≤ h ≤ 10 -18 ≤ k ≤ 17 -18 ≤ l ≤ 19	-11 ≤ h ≤ 11 -34 ≤ k ≤ 34 -30 ≤ l ≤ 31
Anzahl der gemessenen Reflexe	29818	74026
Unabhängige Reflexe (R_{int})	7025(0.0585)	12728 (0.1073)
Vollständigkeit [%] (bis $\Theta =$ [°])	97.8 (62.353)	99.4 (27.50)
Max. und min. Transmission	1.000 und 0.515	0.9751 und 0.7857
Strukturverfeinerung	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für F^2	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für F^2
Daten / Restraints / Parameter	7025 / 36 / 602	12728 / 105 / 868
Goodness-of-fit für F^2	1.027	1.010
Endgültige R -Werte	$R1 = 0.0583,$	$R1 = 0.0557,$
[$I > 2\sigma(I)$]	$wR2 = 0.0815$	$wR2 = 0.1119$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.1437,$ $wR2 = 0.1557$	$R1 = 0.0937,$ $wR2 = 0.1154$
Größte Restelektronendichte (Maximum und Minimum) [eÅ ⁻³]	0.841, -0.45	0.644, -0.457

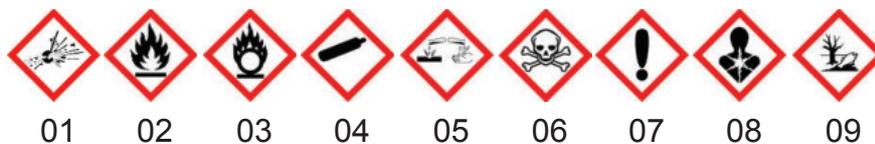
Tabelle 39: Kristallographische Daten für Verbindung 4 und 5

Verbindung (CCDC-Nr.)	4 (1811721)	5
Summenformel	C ₃₂ H ₂₆ O ₂	C ₃₂ H ₂₄ O ₂
Molare Masse M_w [g/mol]	528.39	526.37
Temperatur T [K]	99.95(16)	99.9(3)
Wellenlänge λ [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	tetragonal
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P4_2/n$
Zelldimensionen	$a = 15.7737(4)$	$a = 26.6459(15)$
a,b,c [Å]	$b = 7.3165(1)$	$b = 26.6459(15)$
	$c = 25.0339(6)$	$c = 6.3991(7)$
α, β, γ [°]	$\alpha = \gamma = 90$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
	$\beta = 125.175(2)$	
Zellvolumen V [Å ³]	2361.55(10)	4543.4(7)
Z	4	8
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.486	1.539
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.424	1.480
$F(000)$	1088.0	2160.0
Kristallgröße [mm ³]	0.32 × 0.12 × 0.1	0.3 × 0.1 × 0.05
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.957 bis 29.502	2.756 bis 29.490
Indexgrenzen	-19 ≤ h ≤ 21	-36 ≤ h ≤ 36
	-10 ≤ k ≤ 9	-36 ≤ k ≤ 36
	-34 ≤ l ≤ 34	-8 ≤ l ≤ 8
Anzahl der gemessenen Reflexe	80045	74081
Unabhängige Reflexe (R_{int})	6333 (0.0524)	6035 (0.2377)
Vollständigkeit [%] (bis $\Theta =$ [°])	96.3 (29.502)	97.4 (29.490)
Max. und min. Transmission	1.000 und 0.743	1.000 und 0.534
Strukturverfeinerung	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für F^2	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für F^2
Daten / Restraints / Parameter	6333 / 0 / 307	6035 / 6 / 308
Goodness-of-fit für F^2	1.182	1.224
Endgültige R -Werte	$R1 = 0.0475,$	$R1 = 0.1875,$
[$I > 2\sigma(I)$]	$wR2 = 0.0913$	$wR2 = 0.3521$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0595,$	$R1 = 0.2334,$
	$wR2 = 0.0947$	$wR2 = 0.3695$
Größte Restelektronendichte (Maximum und Minimum) [eÅ ⁻³]	0.803 und -0.696	1.03 und -1.35

Tabelle 40: Kristallographische Daten für Verbindung **8**^[132] und **18**

Verbindung (CCDC-Nr.)	8 (1554539)	18
Summenformel	C ₃₀ H ₂₄ V ₂	C ₂₂ H ₁₈ BrCo
Molare Masse M_w [g/mol]	486.37	421.19
Temperatur T [K]	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$	$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a = 18.4035(4)$	$a = 13.6204(2)$
a,b,c [Å]	$b = 10.1646(2)$	$b = 10.3362(1)$
	$c = 11.8559(3)$	$c = 12.3072(2)$
α, β, γ [°]	$\beta = 90.2150(10)$	$\beta = 111.305(2)$
Zellvolumen V [Å ³]	2217.80(9)	1614.24(4)
Z	4	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.457	1.733
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.859	3.537
$F(000)$	1000	848.0
Kristallgröße [mm ³]	0.22×0.16×0.04	0.24×0.17×0.02
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.21 bis 32.50	3.412 bis 30.072
Indexgrenzen	-27<=h<=27	-19<=h<=19
	-15<=k<=15	-14<=h<=14
	-17<=l<=17	-17<=h<=17
Anzahl der gemessenen Reflexe	25689	24122
Unabhängige Reflexe (R_{int})	3928 (0.0223)	4602 (0.041)
Vollständigkeit [%] (bis $\Theta =$ [°])	98.0 (32.50)	97.7 (30.00)
Max. und min. Transmission	0.9665 und 0.8336	1.000 und 0.661
Strukturverfeinerung	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für F^2	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für F^2
Daten / Restraints / Parameter	3928 / 0 / 146	4602 / 0 / 217
Goodness-of-fit für F^2	1.031	1.055
Endgültige R -Werte	$R1 = 0.0274,$	$R1 = 0.0276,$
[$I > 2\sigma(I)$]	$wR2 = 0.0697$	$wR2 = 0.0590$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0315,$	$R1 = 0.0363,$
	$wR2 = 0.0729$	$wR2 = 0.0631$
Größte Restelektronendichte (Maximum und Minimum) [eÅ ⁻³]	0.517 und -0.238	0.565 und -0.531

9.3 Liste verwendeter Gefahrstoffe

Tabelle 41: Liste verwendeter Chemikalien^[162,163]

Substanz	GHS-Symbol	H-Sätze	P-Sätze
Acenaphthen	07, 09	H315–H319–H335– H410	P261–P273–P305+P351+ P338–P501
Aceton	02, 07	H225–H319–H336	P210–P305+P351+P338– P370+P378–P403+P235
Aceton-d ₆	02, 07	H225–H319–H336	P210–P261– P305+P351+P338
Acetonitril	02, 07	H225– H302+H312+ H332–H319	P210–P280–P305+P351+ P338
Acetonitril-d ₃	02, 07	H225– H302+H312+ H332–H319	P210–P280– P305+P351+P338
Ammonium- chlorid	07, 09	H302–H319–H411	P273–P305+P351+P338
Ammonium- hexafluorido- phosphat	05	H314	P280–P305+P351+P338– P310
Benzol	02, 07, 08	H225–H304–H315– H319–H340–H350– H372–H412	P201–P210–P280– P308+P313–P370+P378– P403+P235
Benzol-d ₆	02, 07, 08	H225–H304–H315– H319–H340–H350– H372	P201–P210–P301+P310– P305+P351+P338–P308+ P313–P331
Benzophenon	08, 09	H351–H410	P273–P281–P501
Calciumhydrid	02	H260	P223–P231+P232– P370+P378
Chloroform	06, 08	H302–H315–H319– H331–H336–H351– H361d–H372	P261–P281– P305+P351+P338–P311
Chloroform-d	06, 08	H302–H315– H319–H331–H351– H361d–H372	P260–P280– P301+P312+P330– P304+P340+P312– P305+P351+P338– P403+P233
Cobalt(II)- chlorid	07, 08, 09	H302–H317–H334– H341–H350i– H360f–H410	P201–P261–P273–P280– P308+P313–P501

Tabelle 41 – Fortsetzung: Liste verwendeter Chemikalien

Substanz	GHS-Symbol	H-Sätze	P-Sätze
Cobaltocen	02, 08	H228–H317–H334– H341–H351	P210–P261–P280– P342+P311
Decamethyl- cobaltocenium	05	H314	P280–P305+P351+P338– P310
Hexafluorido- phosphat			
1,8-Diammino- naphthalin	07, 08	H302–H317–H351	P280
1,3-Dibrom- benzol	07	H315–H319–H335	P261–P305+P351+P338
2,3-Dichlor- 5,6-dicyano- <i>p</i> - benzochinon	06	H301	P301 + P310
Dichlormethan	07, 08	H315–H319–H335– H336–H351–H373	P261–P281– P305+P351+P338
Dichlormethan- d ₂	07, 08	H315–H319–H335– H336–H351–H373	P261–P281– P305+P351+P338
Dicyclopenta- dien	02, 06, 09	H226–H302–H315– H319–H331–H335– H411	P261–P273– P305+P351+P338–P311
Diethylether	02, 07	H224–H302–H336	P210–P261
1,8-Diod- naphthalin	07, 09	H302–H410	P273–P501
Diisopropylamin	02, 05, 06	H225–H302–H314– H331	P210–P280–P303+P361+ P353–P304+P340+P310– P305+P351+P338–P403+ P233
Dimethyl- formamid	02, 07, 08	H226– H312+H332– H319–H360D	P201–P280– P305+P351+P338– P308+P313
Ethynyllithium	02, 05	H261–H314	P231 + P232–P280–P305 + P351 + P338–P310–P422
Ethylendiamin			
Ethylacetat	02, 07	H225–H319–H336	P210–P305+P351+P338– P370+P378–P403+P235
Ferrocen	02, 07, 08, 09	H228–H302+H332– H361–H373–H410	P210–P260–P280– P301+P312+P330– P370+P378
Iod	07, 08, 09	H312+H332– H315–H319– H335–H372–H400	P261–P273–P280– P305+P351+P338–P314
Kalium	02, 05	H260–H314	P223–P231+P232–P280– P305+P351+P338– P370+P378–P422
Kupfer(I)iodid	05, 07, 09	H302–H315–H317– H318–H335–H410	P280–P301+P312+P330– P305+P351+P338+P310

Tabelle 41 – Fortsetzung: Liste verwendeter Chemikalien

Substanz	GHS-Symbol	H-Sätze	P-Sätze
Kupfer(II)chlorid	05, 07, 09	H302 + H312– H315–H318–H410	P273–P280–P305 + P351 + P338
Methylcyclohexan	02, 07, 08, 09	H225–H304–H315– H336–H410	P210–P301+P310–P331– P370+P378–P403+P235
Natrium	02, 05	H260–H314	P223–P231+P232–P280– P305+P351+P338– P370+P378–P422
Natriumcyclo- pentadienid (2 M in THF)	02, 05, 07, 08	H225–H260–H302– H314– H335–H351	P210–P231+P232–P280– P370+P378–P402+P404– P403+P235
Natriumtetra- phenylborat	06	H301	P301+P310
<i>N</i> -Brom- succinimid	05, 07	H302–H314	P280–P301+P330+P331– P302+P352–P305+P351+ P338–P310
<i>n</i> -Butyllithium (1.6 M in <i>n</i> -Hexan)	02, 05, 07, 08, 09	H225–H250–H261– H304–H314–H336– H361f–H373–H411	P210–P222–P231 + P232– P261–P273–P422
<i>n</i> -Hexan	02, 07, 08, 09	H225–H304–H315– H336–H361f– H373–H411	P201–P210–P273– P301+P310–P308+P313– P331
Nitrobenzol	06, 08	H301+H311+H331– H351– H360f– H372–H412	P201–P280–P302+P352+ P312–P304+P340+P312– P308+P313
Nitromethan	02, 06, 08	H226–H302–H331– H351	P210–P261–P280– P304+P340+P312– P370+P378–P403+P233
Nitromethan-d ₃	02, 06, 08	H226–H302–H331– H351	P210–P261–P280– P304+P340+P312– P370+P378–P403+P233
<i>n</i> -Pentan	02, 07, 08, 09	H225–H304–H336– H411	P210–P261–P273–P301+ P310–P331
1,2,3,4,5-Penta- methylcyclo- pentadien	02	H226	
<i>tert</i> -Butyllithium (1.7 M in <i>n</i> -Pentan)	02, 05, 07, 08, 09	H225–H250–H260– H304–H314–H336– H411	P210–P222–P223–P231+ P232–P370+P378–P422
Tetrabutyl- ammonium- hexafluorido- phosphat	05	H314	P280–P305+P351+P338– P310
Tetrahydrofuran	02, 07, 08	H225–H319–H335– H351	P210–P261–P281–P305+ P351+P338
Tetrahydrofuran- d ₈	02, 07, 08	H225–H315–H319– H351	P210–P281–P305+P351+ P338

Tabelle 41 – Fortsetzung: Liste verwendeter Chemikalien

Substanz	GHS-Symbol	H-Sätze	P-Sätze
Toluol	02, 07, 08	H225–H304–H315– H336–H361d–H373	P210–P261–P281–P301+ P310–P331
Toluol-d ₈	02, 07, 08, 09	H225–H304–H315– H319–H332–H336– H361d–H371– H373– H411	P210–P260–P280–P301+ P310–P370+P378–P403+ P235
Triethylamin	02, 05, 06	H225–H302– H311+H331– H314–H335	P210–P261–P280–P303+ P361+P353–P305+P351+ P338–P370+P378
Tritylium- hexafluorido- phosphat	05	H314	P280–P305+P351+P338– P310
Trityliumtetra- fluoridoborat	05	H314	P280–P305+P351+P338– P310
Zink(II)chlorid	05, 07, 09	H302–H314–H410	P260–P280–P301+P312+ P330–P303+P361+P353- P304+P340+P310–P305+ P351+P338

Literatur

- [1] S. Sanvito, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3336–3355.
- [2] L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nat. Mat.* **2008**, *7*, 179–186.
- [3] *Molecular Materials*, (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare, R. I. Walton), Wiley, **2010**.
- [4] X. Zhang, Z. Tian, S.-W. Yang, J. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 2948–2953.
- [5] H. Xiang, J. Yang, J. G. Hou, Q. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2310–2314.
- [6] P. Parida, A. Kundu, S. K. Pati, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 6924–6927.
- [7] Y. Ma, Y. Dai, Z. Zhang, L. Yu, B. Huang, *App. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 0624051–0624054.
- [8] *Metallocenes, Synthesis Reactivity Applications*, (Hrsg.: A. Togni, R. L. Halterman), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**.
- [9] S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 637–670.
- [10] A. Escribano, T. Steenbock, C. Herrmann, J. Heck, *Chem. Phys. Chem* **2016**, *17*, 1881–1894.
- [11] A. Escribano, T. Steenbock, C. Stork, C. Herrmann, J. Heck, *Chem. Phys. Chem* **2017**, *18*, 596–609.
- [12] J. Kondo, *Prog. Theor. Phys.* **1964**, *32*, 37–49.
- [13] G. D. Mahan, *Condensed Matter in a Nutshell*, Princeton University Press, **2010**.
- [14] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, **1993**.
- [15] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532–536.
- [16] S. Foner, *Review of Scientific Instruments* **1959**, *30*, 548–557.
- [17] *The SQUID Handbook, Vol. I Fundamentals and Technology of SQUIDS and SQUID Systems*, (Hrsg.: J. Clarke, A. I. Braginski), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**.
- [18] B. L. Morris, A. Wold, *Review of Scientific Instruments* **1968**, *39*, 1937–1941.
- [19] B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. Lond.* **1952**, *A214*.
- [20] A. F. Orchard, *Magnetochemistry*, (Hrsg.: R. G. Compton), Oxford University Press, **2003**.
- [21] J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 385–415.
- [22] W. E. Estes, D. P. Gavel, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1415–1421.
- [23] I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi, *Solution NMR of Paramagnetic Molecules - Applications to Metallobiomolecules and Models*, Elsevier, **2001**.

- [24] M. Enders, *Modeling of Molecular Properties, Assigning and Understanding NMR Shifts of Paramagnetic Metal Complexes*, (Hrsg.: P. Comba), Wiley-VCH, **2011**.
- [25] P. Zanello, *Inorganic Electrochemistry, Theory, Practice and Application*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2003**.
- [26] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, 247.
- [27] R. F. Winter, *Organometallics* **2014**, 33, 4517–4536.
- [28] H. C. Schmidt, M. Spulber, M. Neuburger, C. G. Palivan, M. Meuwly, *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 595–602.
- [29] J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1882–1893.
- [30] W. Kläui, L. Ramacher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 97.
- [31] R. S. Stojanovic, A. M. Bond, *Anal. Chem.* **1993**, 65, 56–64.
- [32] A. J. Bard, E. Garcia, S. Kukharenko, V. V. Strelets, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3528.
- [33] M. P. Castellani, S. J. Geib, A. L. Rheingold, W. C. Trogler, *Organometallics* **1987**, 6, 1703–1712.
- [34] G. E. Herberich, E. Bauer, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 16, 301–307.
- [35] G. E. Herberich, E. Bauer, J. S. Schwarzer, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 17, 445–452.
- [36] G. E. Herberich, J. Schwarzer, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 34, C43–C47.
- [37] J. M. O'Connor, J. A. Johnson, *Synlett* **1989**, 57–59.
- [38] W. Beck, K. Suenkel, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1405–1421.
- [39] U. Kölle, F. Khouzami, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 2929–2937.
- [40] E. V. Leonova, N. S. Kochetkova, *Russian Chem. Rev.* **1973**, 42, 278–292.
- [41] H. Lehmkuhl, H. F. Nehl, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 3443–3456.
- [42] J. P. Tane, P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 642–643.
- [43] E. König, R. Schnakig, S. Kremer, B. Kanellakopoulos, R. Klenze, *Chem. Phys.* **1978**, 27, 331–344.
- [44] E. König, V. P. Desai, B. Kanellakopoulos, F. H. Köhler, *Chem. Phys.* **1983**, 80, 263–272.
- [45] F. Engelmann, *Z. Naturforschung* **1953**, 8 b, 775–776.
- [46] J. H. Ammeter, J. D. Swalen, *J. Chem. Phys.* **1972**, 57, 678–698.
- [47] J. H. Ammeter, *J. Mag. Res.* **1978**, 30, 299–325.
- [48] H. Braunschweig, F. Breher, M. Kaupp, M. Gross, T. Kupfer, D. Nied, K. Radacki, S. Schinzel, *Organometallics* **2008**, 27, 6427–6433.
- [49] N. Pagels, M. H. Prosenc, J. Heck, *Organometallics* **2011**, 30, 1968–1974.
- [50] F. H. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 160, 299–306.
- [51] F. H. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 110, 235–246.
- [52] F. H. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 121, C61–C62.

- [53] S. Altmannshofer, E. Herdtweck, F. H. Köhler, R. Miller, R. Mölle, E.-W. Scheidt, W. Scherer, C. Train, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8013–8024.
- [54] Y. Baskin, L. Meyer, *Phys. Rev.* **1955**, *100*, 544.
- [55] C. Elschenbroich, M. Wolf, O. Schiemann, K. Harms, O. Burghaus, J. Pebler, *Organometallics* **2002**, *21*, 5810–5819.
- [56] R. M. Pagni, M. N. Burnett, J. R. Dodd, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1972–1973.
- [57] N. Pagels, O. Albrecht, D. Görlitz, A. Y. Rogachev, M. H. Prosenc, J. Heck, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4166–4176.
- [58] S. Trtica, M. H. Prosenc, M. Schmidt, J. Heck, O. Albrecht, D. Görlitz, F. Reuter, E. Rentschler, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1667–1673.
- [59] T. Steenbock, *Dissertation, Understanding and Controlling Exchange Spin Coupling: Insights from First-Principles Calculations*, Universität Hamburg, **2016**.
- [60] N. Pagels, J. Heck, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 241–246.
- [61] J. Beckmann, T. G. Do, S. Grabowsky, E. Hupf, E. Lork, S. Mebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2233–2249.
- [62] J. Beckmann, E. Hupf, E. Lork, S. Mebs, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11881–11888.
- [63] H. Kawai, T. Takeda, K. Fujiwara, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, T. Suzuki, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5780–5793.
- [64] S. Puhl, *Diplomarbeit, Synthesestrategien für mehrkernige, Kopf-an-Kopf gestapelte Cobaltocene*, Universität Hamburg, **2012**.
- [65] T. Knaak, M. Gruber, S. Puhl, F. Benner, A. Escibano, J. Heck, R. Berndt, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 26777–26784.
- [66] S. Trtica, *Dissertation, Synthese, Struktur, Redox- und magnetisches Verhalten Naphthalin-modifizierter Nickelocene*, Universität Hamburg, **2011**.
- [67] M. Malessa, *Disseration, Through-space-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen in perisubstituierten Naphthalinderivaten und die Hyper-Rayleigh-Streuung als Methode zur Untersuchung der NLO-Eigenschaften*, Universität Hamburg, **2001**.
- [68] B. M. Foxman, D. A. Gronbeck, N. Khrushova, M. Rosenblum, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4078–4082.
- [69] K. Brandenburg, Diamond, Crystal Impact GbR, Bonn, **1997–2005**.
- [70] B. M. Foxman, D. A. Gronbeck, M. Rosenblum, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, 287.
- [71] E. A. Ziemann, N. Freudenreich, N. Speil, T. Stein, N. Van Steerteghem, K. Clays, J. Heck, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *820*, 125–129.
- [72] H. Wadepohl, F.-J. Paffen, H. Pritzkow, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *579*, 391–403.
- [73] H. Schottenberger, K. Wurst, R. H. Herber, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *625*, 200–207.
- [74] M. Erben, Z. Padelkova, P. Stepnicka, D. Vesely, M. Dusek, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 3365.

- [75] A. L. Rheingold, J. Sheats, *CSD Communication* **2015**, CCDC 1441387.
- [76] J. K. Paganoa, E. C. Sylvester, E. P. Warnick, W. G. Dougherty, N. A. Piro, W. Scott Kassel, C. Nataro, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *750*, 107.
- [77] O. Koch, F. Edelmann, U. Behrens, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1305.
- [78] A. L. Rheingold, J. Sheats, *CSD Communication* **2015**, CCDC 1441309.
- [79] M. F. Rettig, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1361–1370.
- [80] M. Rudin, J. M. Fauth, A. Schweiger, R. R. Ernst, *Molecular Physics* **1983**, *49*, 1257–1275.
- [81] J. H. Ammeter, N. Oswald, R. Bucher, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 671–682.
- [82] E. Bill, julX simulation of molecular magnetic data, Max-Planck Institut for Bioorganic Chemistry, **2008**.
- [83] J. C. Bonner, M. E. Fisher, *Physical Review* **1964**, *135*, A640–A658.
- [84] L. Noodleman, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737–5743.
- [85] T. Steenbock, C. Herrmann, *J. Comput. Chem.* **2018**, *39*, 81–92.
- [86] T. Steenbock, J. Tasche, A. Lichtenstein, C. Herrmann, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 5651–5664.
- [87] T. Knaak, M. Gruber, C. Lindström, J. Heck, R. Berndt, *Nano Lett.* **2017**, *17*, 7146–7151.
- [88] C. Hamann, R. Woltmann, I.-P. Hong, N. Hauptmann, S. Karan, R. Berndt, *Rev. Sci. Instrum.* **2011**, *82*, 033903.
- [89] T. Jasper-Tönnies, M. Gruber, S. Karan, H. Jacob, F. Tuczek, R. Berndt, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 1569–1573.
- [90] M. Ormaza, P. Abufager, N. Bachellier, R. Robles, M. Verot, T. Le Bahers, M.-L. Bocquet, N. Lorente, L. Limot, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 395–400.
- [91] N. Bachellier, M. Ormaza, M. Faraggi, B. Verlhac, M. Vérot, T. Le Bahers, M.-L. Bocquet, L. Limot, *Phys. Rev. B* **2016**, *93*, 195403.
- [92] T. Knaak, “persönliche Mitteilung”.
- [93] A. D. Schlüter, W. D. Neudorff, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2745–2757.
- [94] R. H. Mitchell, M. Chaudhary, R. Williams, R. Fyles, J. Gibson, M. J. Ashwood-Smith, A. J. Fry, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 1015–1021.
- [95] F. Rebiere, O. Samuel, H. Kagan, *Tetrahedron Letters* **1990**, *31*, 3121–3124.
- [96] U. Anders, J. O. Krause, D. Wang, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Designed Monomers and Polymers* **2004**, *7*, 151–163.
- [97] S.-i. Kato, S. Kuwako, N. Takahashi, T. Kijima, Y. Nakamura, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 7700–7710.
- [98] L. Canovese, F. Visentin, G. Chessa, P. Uguagliati, C. Santo, L. Maini, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2342–2345.
- [99] R. Umeda, T. Namba, Y. Shimizu, Y. Nishiyama, *Synth. Commun.* **2016**, *46*, 546–550.

- [100] E. A. Ziemann, *Dissertation, Synthese und Charakterisierung mehrkerniger Organometallkomplexe mit nichtlinear optischen Eigenschaften*, Universität Hamburg, **2015**.
- [101] M. Wildschek, C. Rieker, P. Jaitner, H. Schottenberger, K. E. Schwarzthans, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *396*, 355–361.
- [102] L. Li, X. Shen, Q.-H. Xu, S. Q. Yao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *52*, 424–428.
- [103] F. R. Leroux, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2705–2713.
- [104] S. M. Kilyanek, X. Fang, R. F. Jordan, *Organometallics* **2009**, *28*, 300–305.
- [105] S. M. H. Kabir, M. Iyoda, *Synthese* **2000**, *13*, 1839–1842.
- [106] M. Enders, G. Kohl, H. Pritzkow, *Organometallics* **2004**, *23*, 3832–3839.
- [107] L. Lunazzi, M. Mancinelli, A. Mazzanti, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2198.
- [108] J. M. Breunig, P. Gupta, A. Das, S. Tussupbayev, M. Diefenbach, M. Bolte, M. Wagner, M. C. Holthausen, H.-W. Lerner, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 3163.
- [109] F. Cozzi, R. Annunziata, M. Benaglia, K. K. Baldrige, G. Aguirre, J. Estrada, Y. Sritana-Anant, J. S. Siegel, *Phys. Chem. Chem. Phys. (PCCP)* **2008**, *10*, 2686–2694.
- [110] M.-T. Lee, B. M. Foxman, M. Rosenblum, *Organometallics* **1985**, *4*, 539–547.
- [111] N. G. Tsierkezos, *J. Sol. Chem.* **2007**, *36*, 289–302.
- [112] I. Noviadri, K. N. Brown, D. S. Fleming, P. T. Gulyas, P. A. Lay, A. F. Masters, L. Phillips, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6713–6722.
- [113] R. Arnold, S. A. Matchett, M. Rosenblum, *Organometallics* **1988**, *7*, 2261–2266.
- [114] C. J. McAdam, J. J. Brunton, B. H. Robinson, J. Simpson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2487–2495.
- [115] R. R. Gagne, C. A. Koval, G. C. Lisensky, *Inorganic Chemistry* **1980**, *19*, 2854–2855.
- [116] C. S. Kim, S. Lee, L. L. Tinker, S. Bernhard, Y.-L. Loo, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4583–4588.
- [117] G. Richer, C. Sandorfy, *J. Mol. Struct.* **1985**, *123*, 317–327.
- [118] Y. S. Sohn, D. N. Hendrickson, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3603–3612.
- [119] *NMR of Paramagnetic Molecules*, (Hrsg.: G. N. La Mar, W. D. Horrocks, R. H. Holm), Academic Press, **1973**.
- [120] A. Asokan, B. Varghese, P. T. Manoharan, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4393–4399.
- [121] M. Maekawa, S. Kitagawa, M. Munakata, H. Masuda, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1904–1909.
- [122] H. Hilbig, F. H. Köhler, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 1152–1162.
- [123] N. Hebandanz, F. H. Köhler, F. Scherbaum, B. Schlesinger, *Magn. Res. Chem.* **1989**, *27*, 798–802.
- [124] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, *0*, 2003–2005.

- [125] H. Schottenberger, G. Ingram, D. Obendorf, *Journal of Organometallic Chemistry* **1992**, *426*, 109–119.
- [126] C. Rieker, G. Ingram, P. Jaitner, H. Schottenberger, K. E. Schwarzthans, *Journal of Organometallic Chemistry* **1990**, *381*, 127–133.
- [127] E. O. Fischer, W. Fellmann, G. E. Herberich, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 2254–2258.
- [128] S. Harder, M. H. Prosenc, U. Rief, *Organometallics* **1996**, *15*, 118–122.
- [129] S. Harder, *Coordin. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 17–66.
- [130] R. D. Moulton, R. Farid, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *256*, 309–326.
- [131] K. Jonas, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 292–307.
- [132] S. Puhl, T. Steenbock, R. Harms, C. Herrmann, J. Heck, *Dalton Trans.* **2017**, 15494–15502.
- [133] F. H. Köhler, X. Xie, *Magn. Res. Chem.* **1997**, *35*, 487–492.
- [134] H. Eicher, F. H. Köhler, R.-d. Cao, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 1829–1835.
- [135] P. Hudeczek, F. H. Köhler, *Organometallics* **1992**, *11*, 1773–1775.
- [136] H. Hilbig, P. Hudeczek, F. H. Köhler, X. Xie, P. Bergerat, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4246–4257.
- [137] R. Arnold, B. M. Foxman, M. Rosenblum, W. Euler, *Organometallics* **1988**, *7*, 1253–1259.
- [138] M. Y. Antipin, E. B. Lobkovskii, K. N. Semenenko, G. L. Soloveichik, Y. T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim. (J. Struct. Chem.)* **1979**, *20*, 942–944.
- [139] H. Atzkern, P. Bergerat, H. Beruda, M. Fritz, J. Hiermeier, P. Hudeczek, O. Kahn, F. H. Köhler, M. Paul, B. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 997–1011.
- [140] Y. Derraz, O. Cyr-Athis, R. Choukroun, L. Valade, P. Cassoux, F. Dahan, F. Teyssandier, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1775–1778.
- [141] J. S. Overby, K. C. Jayaratne, N. J. Schoell, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1999**, *18*, 1663–1668.
- [142] T. A. Jackson, J. Krzystek, A. Ozarowski, G. B. Wijeratne, B. F. Wicker, D. J. Mindiola, J. Telser, *Organometallics* **2012**, *31*, 8265–8274.
- [143] R. Prins, J. D. W. van Voorst, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 4665.
- [144] R. Prins, P. Biloen, J. D. W. van Voorst, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 1216–1217.
- [145] H. H. Dearman, W. W. Porterfield, H. M. McConnell, *The Journal of Chemical Physics* **1961**, *34*, 696–697.
- [146] R. J. Kurland, B. R. McGarvey, *J. Magn. Reson.* **1970**, *2*, 286–301.
- [147] F. H. Köhler, W. Prössdorf, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5970–5972.
- [148] E. O. Fischer, H. Leipfinger, *Z. Naturforsch. B* **1955**, *10*, 353–355.
- [149] Wagenknecht, Juza, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, (Hrsg.: Brauer), Academic Press, **1965**.
- [150] R. T. Weberg, R. C. Haltiwanger, J. C. V. Laurie, M. Rakowski. DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6242.

-
- [151] T. M. Bockmann, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4669–4683.
- [152] H. O. House, D. G. Koepsell, W. J. Campbell, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1003–1011.
- [153] H. Schaltegger, *Helv. Chim. Acta* **1962**, *45*, 1368–1375.
- [154] L. Bonnafoux, F. Colobert, F. R. Leroux, *Synlett* **2010**, *19*, 2953–2955.
- [155] Metrohm Autolab, NOVA 1.6, Advanced Electrochemical Software.
- [156] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [157] G. Sheldrick, SHELXTL-NT V 5.1, Bruker Crystallographic Research Systems, Bruker Analytical X-Ray Instruments Inc., **1997**.
- [158] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339–341.
- [159] G. Sheldrick, Program for crystal structure solution by Patterson and direct methods, Universität Göttingen, **1997**.
- [160] G. Sheldrick, Program for crystal structure refinement, Universität Göttingen, **1997**.
- [161] H. A. Staab, J. Ipaktschi, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1170–1181.
- [162] Sigma-Aldrich ®, <http://www.sigmaaldrich.com/germany.html>, **2018**.
- [163] Fisher Scientific, <https://ch.fishersci.com/chde>, **2018**.

Veröffentlichungen

S. Puhl, T. Steenbock, R. Harms, C. Herrmann, J. Heck, *Synthesis, Characterization and Magnetic Properties of Head-to-Head Stacked Vanadocenes*, *Dalton Transactions* **2017**, *46*, 15494–15502.

T. Knaak, M. Gruber, S. Puhl, F. Benner, A. Escribano, J. Heck, R. Berndt, *Interconnected cobaltocene complexes on metal surfaces*, *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 26777–26784.

Konferenzbeiträge

Vorträge

Sarah Puhl, Jürgen Heck, *Interactions between Head-to-Head Stacked, Paramagnetic Metallocenes*, SFB 668 workshop, **2016**, Damp, DE.

Sarah Puhl, Jürgen Heck, *Communication between Cobaltocenes*, SFB 668 workshop, **2015**, Satow, DE.

Sarah Puhl, Jürgen Heck, *Cobaltocene as building block for spin-chains*, summer school “Magnetism on a Molecular Scale: Experiment and Theory”, **2014**, Hamburg, DE.

Sarah Puhl, Jürgen Heck, *Cobaltocene as building block for spin-chains*, 17. NDDK, **2014**, Rostock, DE.

Sarah Puhl, Jürgen Heck, *Cobaltocene as building-block for 1-D spin-chains*, SFB 668 workshop, **2014**, Wittenbeck, DE.

Poster

Sarah Puhl, Jürgen Heck, *Cobaltocene as building block for spin-chains*, 21th EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry, **2015**, Bratislava, SK.

Sarah Puhl, Jürgen Heck, *Intermetallic communication in stacked metallocenes*, 20th EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry, **2013**, St Andrews, UK.

Sarah Puhl, Jürgen Heck, *Cobaltocene as building block for 1-D spin chains*, 11th Ferrocene Colloquium, **2013**, Hannover, DE.

Sarah Puhl, Jürgen Heck, *Towards paramagnetic, head-to-head stacked metallocenes*, 10th Ferrocene Colloquium, **2012**, Braunschweig, DE.

Danksagung

An erster Stelle gilt mein besonderer Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Jürgen Heck für die Überlassung dieses spannenden Forschungsthemas, die kreative Freiheit bei der Bearbeitung sowie das beständige Interesse und die zahlreichen kritischen Diskussionen.

Ich danke Prof. Dr. Carmen Herrmann für die Übernahme des schriftlichen Zweitgutachtens.

Ein großer Dank geht an Florian Benner, Prof. Dr. Richard Berndt, Dr. Alejandra Escribano, Dr. Manuel Gruber, Dr. Reentje Harms, Prof. Dr. Carmen Herrmann, Dr. Thomas Knaak und Dr. Torben Steenbock für die zahlreichen fachlichen Diskussionen und die erfolgreiche kooperative Zusammenarbeit im Rahmen des SFB 668.

Dem Arbeitskreis von Prof. Dr. K. Nielsch, insbesondere Dr. Philip Sergelius, danke ich für die großzügige Überlassung von Messzeit und die Unterstützung bei den VSM-Messungen.

Bei der Röntgenservice-, der NMR- und der MS-Abteilung sowie der Zentralen Elementanalytik möchte ich mich für die vielfältige Analytik zahlreicher Proben bedanken.

Den Glasbläsern danke ich, dass sie das ein oder andere „gute Stück“ doch nochmal gerettet haben.

Für die schöne gemeinsame Zeit im Arbeitskreis Heck möchte ich mich bei den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern Alejandra Escribano, Anne Ladisch, Anne Wolter-Steingrube, Anne-Kathrin Baum, Christoph und Nadine Lindström, Christian Lukaschek, Christian Wittenburg, Dirk Schwidom, Elisabeth Ziemann, Florian Benner, Katrin Brüggmann, Marie Wolff, Marina Büchert, Markus Dede, Matthias Böge, Michael Schmidt, Nils Pagels, Philip Saul, Reentje Harms, Sebastian Triller, Sebastian Tscherich, Sabrina Diercks, Thomas Rutkowski und Thomas Schuld bedanken. Ein ganz besonderer Dank gilt meinem langjährigen Laborkollegen „Stroh“ – wenn es mal nicht weiterging warst du immer ein Quell neuer Ideen – und natürlich den „letzten Hecksen“ aus dem Exil – mit euch hat mir die turbulente Zeit am Ende trotzdem Spaß gemacht.

Dem Arbeitskreis Burger, insbesondere Bernhard, Sven und Tabea, danke ich nicht nur für die häufige Duldung an der Glovebox.

Ich bedanke mich bei meinen Forschungspraktikanten Arne Voet, Florian Benner, Jan Schönfelder, Timo Allen und Vadim Maier für euren Beitrag zu dieser Arbeit und die lustige Zeit im Labor. Arne danke ich außerdem für die gemeinsame Zeit ab Tag eins (!) unseres Studiums.

Meinen „ältesten“ Freunden Ada, Friede, Henry und Kadda danke ich für all die schönen Stunden, die ich mit euch, ganz weit weg von Chemie, verbringen darf. Schön, dass es euch gibt!

Björn danke ich für die erholsame Zeit außerhalb des Unilebens. Ich hoffe unsere gemeinsamen Wege führen uns noch viel weiter. . . vorerst auf weitere 2635 km!

Zu guter Letzt gilt mein besonderer Dank meiner Familie – Sabine, Wolfgang, Gerda und Eberhard – dafür, dass ihr immer an mich geglaubt habt und mich in jeglicher Form unterstützt habt. Ohne euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Vielen Dank!

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Ort, Datum

Unterschrift (Sarah Puhl)