

**Synthese, Struktur, Redox- und
magnetisches Verhalten
Naphthalin-modifizierter Nickelocene**

Dissertation

**Zur Erlangung des Doktorgrades
am Institut für Anorganische und
Angewandte Chemie
der Universität Hamburg**

Sabrina Trtica

Oktober 2011

„Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig:
Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft,
etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat,
wieder wegzuwerfen.“ *Albert Einstein*

Die hier vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum zwischen Oktober 2006 und Oktober 2011 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. Jürgen Heck angefertigt.

Gutachter

Prof. Dr. Jürgen Heck

Prof. Dr. Michael Fröba

Datum der Disputation 25.11.2011

Danksagung

Bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Jürgen Heck möchte ich mich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die Überlassung der spannenden Aufgabenstellung, die zahlreichen Möglichkeiten meine Ergebnisse auf Tagungen zu präsentieren, die angeregten Diskussionen und die exzellente Betreuung sehr herzlich bedanken.

Herrn Prof. Dr. Michael Fröba danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens, Herrn Prof. Dr. Julien Bachmann und Herrn Dr. Thomas Hackl danke ich für die Teilnahme am Dissertationskolloquium.

Für die angenehme Atmosphäre, die stete Hilfsbereitschaft und die schöne Zeit möchte ich allen derzeitigen und ehemaligen Arbeitskreismitgliedern danken: Sladjana Baljak, Anne-Kathrin Baum, Matthias Böge, Katrin Brüggemann, Marina Büchert, Dr. Markus Dede, Alejandra Escibano, Reentje Harms, Dr. Jan Holtmann, Jasmin Jacob-Funck, Dr. Peter Kitaev, Anna Lubinus, Enno Meyer, Dr. Nils Pagels, Sarah Puhl, Anne Sachs, Dr. Michael Schmidt, Tiago Silva, Dr. Sonja Schörshusen, Thomas Schuld, Dirk Schwidom, Christoph Strohecker, Sebastian Tschersich, Henning Winkler, Dr. Christian Wittenburg, Dr. Jörn Wochnowski, Anne Wolter, Dr. Daniela Zeysing und Elizabeth Ziemann.

Besonderer Dank geht an Dr. Nils Pagels für die fachlichen Diskussionen sowie die Aufmunterungen, wenn es mal nicht so gut lief. Meiner Laborkollegin Marina Büchert danke ich für die tolle Zeit und die große Unterstützung.

Für die zahlreichen SQUID-Messungen bedanke ich mich bei Dr. Ole Albrecht und Tim Böhnert. Prof. Dr. Marc Prosenc möchte ich für die theoretische Unterstützung der experimentellen Daten danken. Ein großer Dank gilt auch Dr. Michael Schmidt und Enno Meyer für das Lösen der Strukturen der Röntgenstrukturanalyse sowie Hendrik Heyenn für das Messen der ESR-Spektren.

Dank gilt auch meinen Praktikanten: Doreen Alisch, Tristan Gollnest, Aaron G. Green, Christian Lukaschek, Andreas Nielsen, Crystal Nyitray, Sarah Puhl, Julian Ramke, Jan Schönfelder, Corinna Stegelmeier, Jan W. Vogel und Sara Wolf.

Allen Mitarbeitern der Service-Abteilungen, namentlich der NMR-Abteilung (Dr. Erhard Haupt, Gabriele Eggers, Ute Gralla und Claudia Wontorra), sowie dem Röntgen-Service (Prof. Dr. Ulrich Behrens, Dr. Frank Hoffmann und Isabelle Nevoigt), möchte ich für die gute Zusammenarbeit herzlich danken. Erwähnt seien auch die Glasbläser Jens Köster und Thorsten Roth, die einfach alles aus Glas bauen können und mir dadurch erlaubt haben meine Kreativität im Bezug auf das Entwickeln neuer Laborgeräte voll auszuleben.

Dr. Nils Pagels und Malte Diercks danke ich für die intensive und kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Ganz herzlicher Dank gilt meinen Eltern und Malte, für die große Unterstützung, für ihre Geduld und das klaglose Ertragen vieler Entbehrungen. Ohne sie wäre diese Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen. Vielen Dank!

Für Malte und meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Hintergrund	3
2.1	Magnetismus	3
2.1.1	Kooperativer Magnetismus	5
2.1.2	Die <i>van-Vleck</i> -Gleichung	8
2.1.3	Die Auslöschung des Bahndrehimpulses	9
2.1.4	Magnetische Anisotropie	12
2.1.5	Wechselwirkung in zweikernigen Komplexen	12
2.1.6	Wechselwirkung in magnetischen Ketten	13
2.2	Molekulare Materialien	14
2.2.1	Molekulare Magnetische Materialien	15
2.3	Magnetische Austauschwechselwirkung	20
2.3.1	„Through-Bond“ Wechselwirkung	20
2.3.2	Dipolare Wechselwirkung	22
3	Analytische Methoden	23
3.1	NMR-Spektroskopie	23
3.1.1	Die <i>Evans</i> -Methode	25
3.2	SQUID Magnetometrie	27
3.2.1	Berechnung der magnetischen Messungen	27
3.3	Cyclovoltammetrie	28
4	Kenntnisstand	35
4.1	Nickelocen	35
4.2	Verbrückte Sandwich-Komplexe	41
4.2.1	Fulvalen-verbrückte Metallocene	43
4.2.2	Pentalen- und Indacen-verbrückte Metallocene	45
4.2.3	Acetylen-verbrückte Metallocene	45

4.2.4	Phenylene-verbrückte Metallocene	46
4.2.5	Metallocene mit gesättigten Kohlenwasserstoffbrücken	48
4.3	Metallocene mit einer Kopf-an-Kopf-Anordnung	48
4.3.1	Naphthalin verbrückte Metallocene	49
4.3.2	Azoferrocen	54
4.4	<i>ansa</i> -Metallocene	55
5	Zielsetzung	57
6	Ergebnisse und Diskussion	59
6.1	Synthese	59
6.1.1	Synthese der Naphthalin-Verbindungen	59
6.1.2	Synthese der Azo-Verbindungen	74
6.2	Molekülstrukturen	81
6.2.1	Zweikernige Naphthalin-Komplexe	81
6.2.2	Einkernige Naphthalin-Komplexe	88
6.3	Redoxverhalten	96
6.4	Magnetische Messungen	102
6.4.1	Magnetische Austauschwechselwirkung in 1,8-Naphthalin-verbrückten Metallocenen	102
6.4.2	Bisnickelocene	104
6.4.3	<i>ansa</i> -Nickelocene	117
7	Zusammenfassung	131
8	Summary	135
9	Experimenteller Teil	139
9.1	Analytik	140
9.2	Synthese der Naphthalin-Verbindungen	142
9.2.1	Darstellung von 1,8-Diiodnaphthalin (1) in Anlehnung an die Synthese nach <i>House</i>	142
9.2.2	Darstellung von 1,8-(3a,4,7,7a-Tetrahydro-4,7-methanoinden-7a,8a-di- yl)naphthalin (4)	143
9.2.3	Darstellung des THF-Addukt von Dinatrium-1,8-(dicyclopentadiendi- 1'-yl)naphthalen (5) Variante A: mit Natriumhydrid	144

9.2.4	Darstellung des THF-Addukt von Dinatrium-1,8-(dicyclopentadiendi-1'-yl)naphthalen (5) Variante B: mit elementarem Natrium	145
9.2.5	Darstellung von 1,8-Bis[(pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadiendiyl)nickel(II)]naphthalin (6)	145
9.2.6	Darstellung von 1,8-Bis-[(pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadiendiyl)ruthenium(II)]naphthalin (7)	146
9.2.7	Darstellung von 1,8-Bis[(pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadiendiyl)nickel(II)]naphthalin-bistetrafluoridoborat (8)	147
9.2.8	Versuch der Darstellung von 1,8-Bis[(pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadiendiyl)nickel(II)]naphthalin-tetrafluoridoborat (Monokation)	148
9.2.9	Versuch der Darstellung von Natrium-1-[(pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadiendiyl)nickel(II)]-8-(cyclopentadiendiyl)naphthalin (5)	148
9.2.10	Darstellung von 1-(Cyclopentadienyl)-8-iodnaphthalin (2) (und deren Isomere) in Anlehnung an die Synthese von <i>Malessa</i>	148
9.2.11	Darstellung von 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-(ferrocen-1''-yl)naphthalin (10)	149
9.2.12	Darstellung von 1-[(Pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadiendiyl)nickel(II)]-8-ferrocenylnaphthalin (11)	150
9.2.13	Darstellung von 1,1'-Bis(8-ferrocenyl-1-naphthyl)nickelocen (13)	151
9.2.14	Darstellung von 1-Nickelocenyl-8-ferrocenylnaphthalin (12)	152
9.2.15	1,1'-Bis(8''-iodo-1''-naphthyl)ferrocen (15)	152
9.2.16	Darstellung von 1,1'-Bis(8''-cyclopentadienyl-1''-naphthyl)ferrocen (16)	153
9.2.17	Darstellung von 1,1'-Bis[(pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadiendiyl)-nickel(II)-8,8''-naphthyl]ferrocen (14)	154
9.2.18	Versuch der Darstellung von 1-[(Pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadiendiyl)nickel(II)]-8-iodnaphthalin (17)	155
9.3	Synthese der <i>ansa</i> -Metallocen-Komplexe	156
9.3.1	Darstellung von 1,1'-(Naphthalin-1,8-diyl)nickelocen (21) Variante 1 mit Hexaaminnickel(II)chlorid	156
9.3.2	Darstellung von 1,1'-(Naphthalin-1,8-diyl)nickelocen (21) Variante 2 mit $[\text{Cp}_3\text{Ni}_2][\text{BF}_4]$	157
9.3.3	Darstellung von 1,1'-(Naphthalin-1'',8''-diyl)nickeloceniumtetrafluoridoborat (23)	157

9.3.4	Darstellung von 1,1'-(Naphthalin-1'',8''-diyl)ruthenocen (22)	158
9.4	Synthese der Azo-Verbindungen	159
9.4.1	Darstellung von Methylcobaltoceniumhexafluoridophosphat (30) Variante 1	159
9.4.2	Darstellung von Methylcobaltoceniumhexafluoridophosphat (30) Variante 2	160
9.4.3	Versuch der Darstellung von Azocobaltocenium bishexfluoridophosphat (25)	161
10	Anhang	163
10.1	Magnetische Kenngrößen und Kristallographische Daten	163
10.2	Gefahrstoffe	166

Abbildungsverzeichnis

2.1	Paramagnetische Substanz: ohne Magnetfeld, mit angelegtem Magnetfeld bei hoher Temperatur und mit angelegtem Magnetfeld bei tiefer Temperatur . . .	5
2.2	Orientierung der Spins in antiferromagnetischen, ferromagnetischen und ferromagnetischen Substanzen	5
2.3	Suszeptibilität χ als Funktion der Temperatur T und χT als Funktion von T .	6
2.4	Hystereseschleife eines Ferromagneten	7
2.5	Orientierung der Spins und deren Energieniveaus a) ohne Feld mit unendlich vielen Orientierungen der selben Energie; b) mit angelegtem Feld und Energieniveau-Aufspaltung nach <i>Zeemann</i>	8
2.6	Reziproke Suszeptibilität als Funktion der Temperatur	11
2.7	Energieschema eines paramagnetischen Komplexes mit Gesamtspin $S = 1$ bei a) ferromagnetischer und b) antiferromagnetischer Kopplung	12
2.8	Definition konventioneller Materialien	14
2.9	Definition molekularer Materialien	15
2.10	Kristallstruktur von Dekamethylferroceniumtetracyanoethenid	16
2.11	<i>p</i> -Nitrophenyldiphenylverdazyl (links), <i>p</i> -Nitrophenyltriphenylverdazyl (rechts)	17
2.12	Molekülstruktur des Mn_{12} Clusters	18
2.13	Energieniveauschema des Mn_{12} Clusters	18
2.14	Energieniveauschema des Mn_{12} Clusters in einem magnetischen Feld entlang der „leichten Achse“	19
2.15	Spin-Polarisation über zwei und drei Bindungen	21
2.16	Superaustausch über einen diamagnetischen Liganden	21
2.17	Doppelaustausch über einen diamagnetischen Liganden	22
3.1	NMR-Röhrchen für NMR-Evans-Messungen	26
3.2	Cyclovoltammogramm eines reversiblen Ladungstransfers	30
3.3	Cyclovoltammogramm eines reversiblen, quasireversiblen und irreversiblen Ladungstransfers	31

3.4	Robin-Day-Klassifizierung von CV Prozessen	33
4.1	Besetzung der Grenzorbitale im Nickelocen (links); Die beiden entarteten SO-MO (Singly Occupied Molecular Orbital) des Nickelocens nach Berechnungen von <i>Hrobarik</i> (rechts)	35
4.2	Spindichteverteilung im Nickelocen nach Berechnungen von <i>Hrobarik</i>	36
4.3	¹ H-NMR Verschiebung von Nickelocen, Dekamethylnickelocen und 1,1'-Diethyl-2,2',3,3',4,4',5,5'-oktamethylnickelocen	36
4.4	μ -Cp-Nickel-Cluster	38
4.5	Zweikernige Metallocene mit unterschiedlichen Brücken	42
4.6	Phenylen-verbrückte Metallocene: a) in <i>para</i> - und b) in <i>meta</i> -Position	47
4.7	Schematische Darstellung der magnetischen Wechselwirkung über den Phenylring mittels Spinpolarisation	47
4.8	Metallocene mit einer Kopf-an-Kopf-Anordnung: a) Cyclophan, b) Bis-Indenyl-Komplex, c) Naphthalin-Komplex	49
4.9	a) 1,8-Bis([5]-trovacenyl)naphthalin, b) 1,5-Bis([5]-trovacenyl)naphthalin und c) 1,3-Bis([5]-trovacenyl)benzol	52
4.10	<i>ansa</i> -Nickelocene mit unterschiedlichen Brücken	55
5.1	Kopf-an-Kopf gestapelte Metallocene als mögliche molekulare magnetische Materialien	57
6.1	Postulierte Struktur von 5	64
6.2	Mögliche Isomere von 16	67
6.3	Molekülstruktur und Atomnummerierung des Bisnickelocens 6	81
6.4	Molekülstruktur des Bisnickelocens 6 entlang der C(10)-C(9)-Bindung (Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide beträgt 50%)	82
6.5	Säulenförmiger Aufbau der Kristallstruktur des Bisnickelocens	83
6.6	Kristallstruktur des Bisnickelocens 6 (Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen)	83
6.7	Molekülstruktur und Atomnummerierung des Bisruthenocens 7	85
6.8	Molekülstruktur des Bisruthenocens 7 entlang der C(10)-C(9)-Bindung	86
6.9	Kristallstruktur des Bisruthenocens 7 (Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen)	86
6.10	Kristallstruktur des Nickel-Nickel-Dikations 8 (Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen)	87

6.11 Molekülstruktur und Atomnummerierung des <i>ansa</i> -Nickelocens 21 (Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide beträgt 50%)	88
6.12 Strukturparameter von <i>ansa</i> -Metalloenen; Ringverschiebung (links), α - und δ -Winkel (rechts)	89
6.13 Kristallstruktur des <i>ansa</i> -Nickelocens 21 (links), kürzeste Nickel-Nickel-Abstände (rechts) (Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide beträgt 50%)	90
6.14 Molekülstruktur des <i>ansa</i> -Ruthenocens 22 (Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide beträgt 50%)	92
6.15 Molekülstruktur und Atomnummerierung des <i>ansa</i> -Nickelocenium-Kations 23	93
6.16 Elementarzelle der Kristallstruktur des <i>ansa</i> -Nickelocenium-Kations 23 (Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide beträgt 50%)	94
6.17 Kristallstruktur des <i>ansa</i> -Nickelocenium-Kations 23	94
6.18 Cyclovoltammogramm von (6)	96
6.19 Cyclovoltammogramm des <i>ansa</i> -Nickelocens 21	100
6.20 Magnetische Wechselwirkungen	102
6.21 Spin-Polarisation über σ -Bindungen des Naphthalins	103
6.22 Kopplungsmechanismus im 1,8-Bis(trovacenyl)naphthalin nach <i>Elschenbroich</i>	103
6.23 ^1H -NMR-Spektrum des Bisnickelocens 6 in Toluol- d_8 bei 293 K	104
6.24 Spinpolarisation über das Naphthalin-System	105
6.25 ^1H -NMR-Spektrum des Bisnickelocens 6 in Toluol- d_8 bei unterschiedlichen Temperaturen	106
6.26 <i>Curie</i> -Diagramm der chemischen Verschiebung δ als Funktion der reziproken Temperatur	107
6.27 Suszeptibilität χ_m als Funktion der Temperatur T des Bisnickelocens 6	108
6.28 $\mu_{eff}T$ als Funktion der Temperatur des Bisnickelocens 6	109
6.29 Gramm-Suszeptibilität χ_g als Funktion der Temperatur T des dotierten Bisnickelocens 6 mit unterschiedlichen Dotierungsraten ($>20\%$ Ni)	110
6.30 Die vier SOMO (energetisch höchst liegende einfachbesetzte Molekülorbitale) von 6	111
6.31 ^1H -NMR-Spektrum des Bisnickelocen-Dikations 8 in Dichlormethan- d_2 bei 293 K	113

6.32	Curie-Diagramm der chemischen Verschiebung δ als Funktion der reziproken Temperatur	115
6.33	χ_m als Funktion von T für das Dikation 8 : experimentelle Werte (Kreise), simulierte Werte (durchgezogene Linie)	116
6.34	μ_{eff} als Funktion von T für das Dikation 8 : experimentelle Werte (Kreise), simulierte Werte (durchgezogene Linie)	117
6.35	$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des <i>ansa</i> -Nickelocens 21 in Toluol- d_8	118
6.36	Curie-Diagramm des <i>ansa</i> -Nickelocens 21	119
6.37	χ_m als Funktion von T , die Kreise entsprechen den experimentellen Werte, die durchgezogene Linie den berechneten Werten für das <i>ansa</i> -Nickelocens 21	120
6.38	Paarbildung und Atomabstände im Kristall des <i>ansa</i> -Nickelocens 21	121
6.39	Effektives magnetisches Moment μ_{eff} als Funktion von T ; die Kreise entsprechen den experimentellen Werten, die Linie den berechneten Werten des <i>ansa</i> -Nickelocens 21	122
6.40	χ_m als Funktion von T (Kreise) und μ_{eff} als Funktion T (Quadrate) Graphen der dotierten Probe des <i>ansa</i> -Nickelocens 21 im <i>ansa</i> -Ruthenocens 22	122
6.41	Grenzorbitale des <i>ansa</i> -Nickelocens 21	123
6.42	$^1\text{H-NMR}$ Spektrum des <i>ansa</i> -Nickeloceniumtetrafluoridoborats 23 in Dichlormethan- d_2	125
6.43	$^1\text{H-NMR}$ Spektrum des <i>ansa</i> -Nickeloceniumtetrafluoridoborats 23 in Dichlormethan- d_2	126
6.44	ESR Spektrum des <i>ansa</i> -Nickeloceniums 23 in einer gefrorenen Mischung aus 2-Methyl-THF und Aceton	126
6.45	χ als Funktion von T des <i>ansa</i> -Nickeloceniumtetrafluoridoborats 23	128
6.46	Effektives magnetisches Moment μ_{eff} als Funktion von T des <i>ansa</i> -Nickeloceniumtetrafluoridoborats 23	129

Verzeichnis der Schemata

3.1	Oxidation und Reduktion eines Metallions	30
3.2	Erste und zweite Oxidation und Reduktion eines zweikernigen Metall-Komplexes	32
4.1	Redoxkaskade von Nickelocen	37
4.2	Mechanismus der <i>cis</i> Addition von D ₂ an Nickelocen nach <i>Barnett</i>	39
4.3	Radikalischer Mechanismus der Additionsreaktion von Alkylhalogeniden an Dekamethylnickelocen nach <i>Kölle</i>	40
4.4	Mechanismus der Ni-Tripledecker Bildung	41
4.5	Umlagerung des Binickelocens und dem dreikernigen Komplex Fv ₂ (NiCp) ₂ Ni zu Bis(fulvalen)dinickel Fv ₂ Ni ₂ und Nickelocen nach <i>Köhler</i>	44
4.6	Postulierte Struktur des Acetylen-verbrückten Bisnickelocens nach <i>Bunel</i> . . .	46
4.7	Synthese von 1,8-Bismetallocenylnaphthalin und oligomere Derivate	49
4.8	Synthese homo- und heteronukleare Eisen-Komplexe	50
4.9	Synthese des <i>ansa</i> -Ferrocens	51
4.10	Synthese des 1,8-Biscobaltocenylnaphthalins nach <i>Pagels</i>	53
4.11	Switching des Azoferrocens	54
5.1	Mögliche Photoisomerisierung von Azocobaltocen	58
6.1	Mechanismus der Synthese des Diels-Alder-Produktes 4	60
6.2	Synthese des Dinatrium-Salzes 5	61
6.3	Synthese des Bis-Nickelocen-Komplexes 6 und der Bis-Ruthenocen-Verbindung 7 ; a) Cp*Ni(acac), b) [Cp*Ru(NCCH ₃) ₃]PF ₆	62
6.4	Synthese des Transferreagenzes Cp*Ni(acac) nach <i>Manriquez</i>	62
6.5	Synthese des Cp*-Ru-Transferreagenzes nach <i>Oshima</i> und <i>Steinmetz</i>	62
6.6	Oxidation von 6 zum Dikation 8	62
6.7	Versuch der Monosubstitution von 5	63
6.8	Synthese von 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnaphthalin 2 in Anlehnung an <i>Marella</i>	64

6.9	Synthese der Ferrocen-Nickelocen Verbindungen, a) Cp*Ni(acac) b) [Cp ₃ Ni ₂][BF ₄]	65
6.10	Versuch der Synthese des Di-Cp-Ferrocen-Komplexes 16	66
6.11	Synthese der Ferrocen-Nickelocen Verbindung 14	66
6.12	Versuch des sukzessiven Aufbaus von Nickelocenen am Naphthalin	69
6.13	Postulierter radikalischer Mechanismus für die Bildung der Verbindung 19	69
6.14	Versuch der Addition von Nickelocen an Diiodnaphthalin 1	70
6.15	Versuch der Synthese des Bisnickelocens 17	71
6.16	Möglicher Mechanismus der Ligandtransferreaktion von Bisnickelocen 17 unter Bildung des <i>ansa</i> -Nickelocen-Komplexes 21	71
6.17	Untersuchung von Ligandtransferreaktionen mit Nickelocen	73
6.18	Synthese der <i>ansa</i> -metallocene	73
6.19	Oxidation von 21 zum <i>ansa</i> -Nickelocenium 23	74
6.20	Retrosynthese der Azoverbindung	75
6.21	Keine Umsetzung des Cobaltoceniums zum Nitro-Derivat 27 , mit a) Salpetersäure und Schwefelsäure und b) Salpetersäure in Essigsäureanhydrid	76
6.22	Synthese des Methylcobaltoceniumhexafluorophosphats 30 nach <i>Sheats</i> und <i>Rausch</i>	76
6.23	Synthese des Methylcobaltoceniumhexafluorophosphats 26 über das Iodid 34	77
6.24	Synthese des Aminocobaltoceniumhexafluoridophosphats 26 nach <i>Sheats</i> und <i>Rausch</i>	77
6.25	Versuch der Darstellung des Azo-Cobaltocenium-Komplexes 25 a) mit Braunstein, b) mit Kupfersulfat-Pentahydrat und Kaliumpermanganat, c) mit Wasserstoffperoxid und Trifluoressigsäure	78
6.26	Synthese des Diazocyclopentadiens 29	79
6.27	Darstellung des <i>p</i> -Toluolsulfonsäureazides in Anlehnung an die Synthese von <i>McElwee-White</i>	79
6.28	Versuch der Darstellung des Azocyclopentadiens 28	79
6.29	Versuch der Darstellung von Azocyclopentadien 28	80
6.30	Redox-Kaskade des Bisnickelocens 6	97

Tabellenverzeichnis

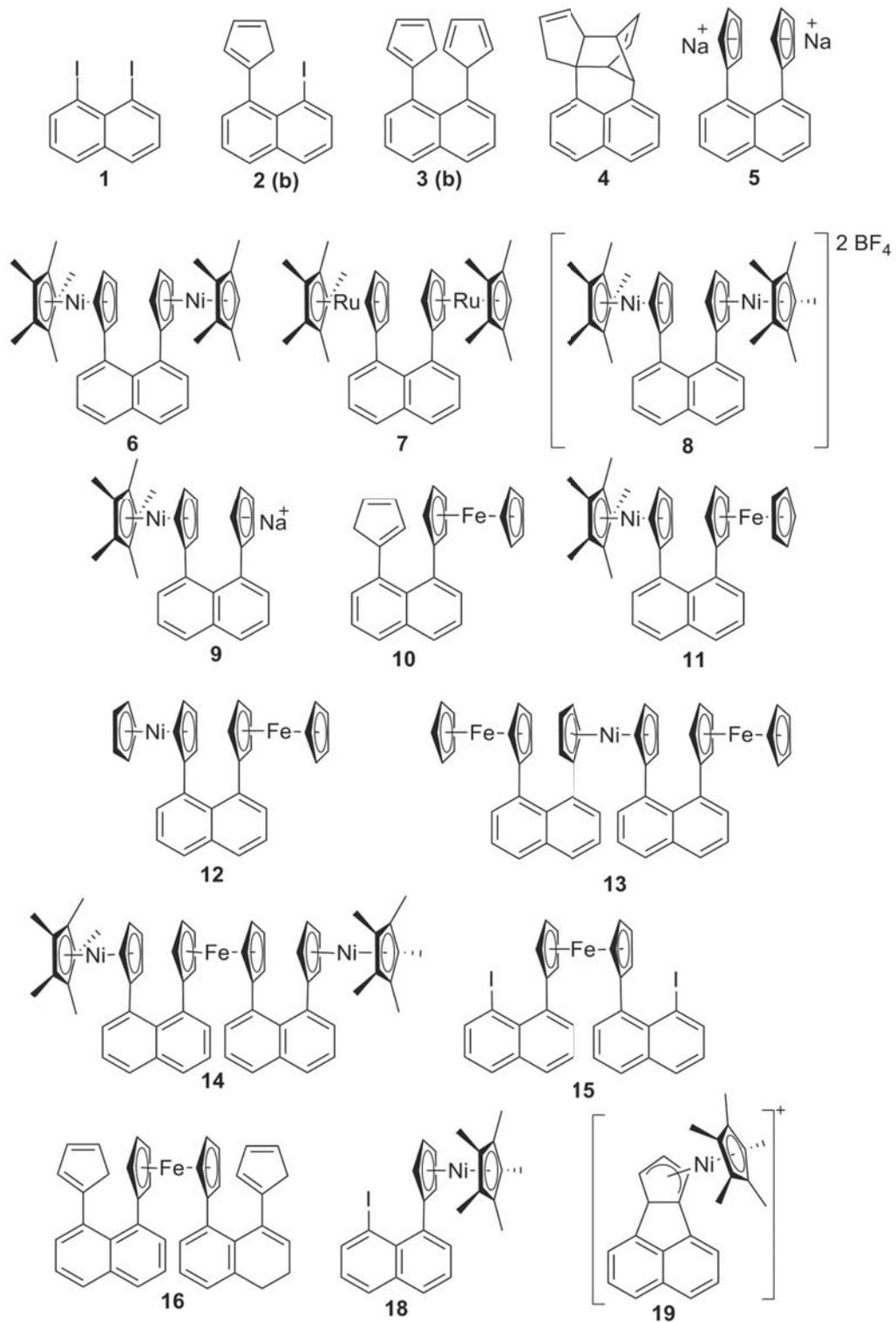
6.1	Ausgewählte Winkel und interatomare Abstände des Bisnickelocen- 6 und Bisruthenocen-Komplexes 7	84
6.2	Kristallstrukturdaten der <i>ansa</i> -Metallozene	91
6.3	Elektrochemische Daten von 6	97
6.4	Vergleich der Peakseparationen der ersten und zweiten Oxidation	98
6.5	Elektrochemische Daten von 21	100
6.6	Signalverschiebung im ^1H -NMR-Spektrum	105
6.7	Signalverschiebung im ^1H -NMR-Spektrum	114
6.8	Signalverschiebung im ^1H -NMR-Spektrum der <i>ansa</i> -Metallozene	119
6.9	ESR Parameter	127
10.1	Physikalische Kenngrößen und Konstanten ^[7]	163
10.2	Kristalldaten der Bismetallocen-Komplexe	164
10.3	Kristalldaten der <i>ansa</i> -Metalloccen-Komplexe	165

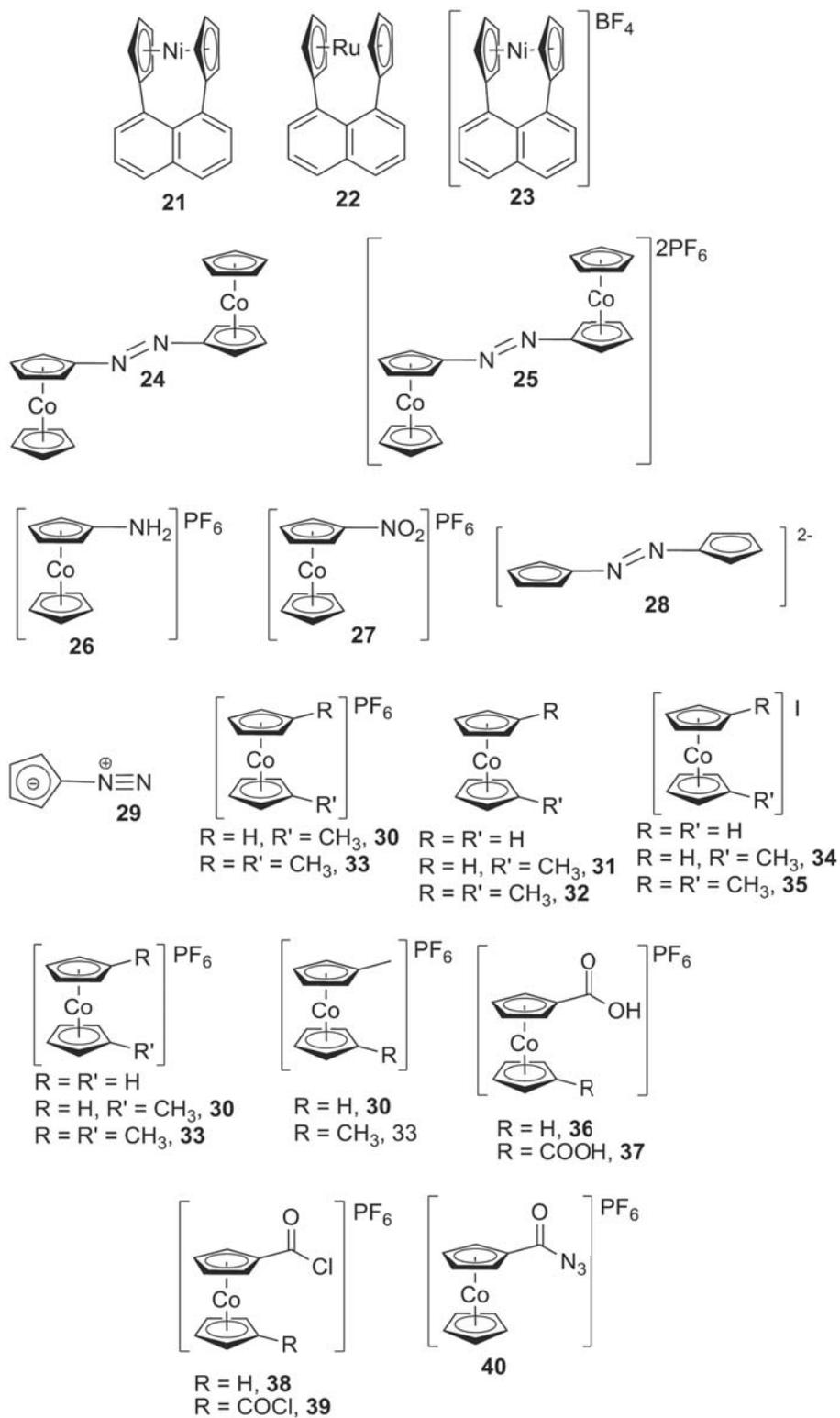
Abkürzungsverzeichnis

AN	Acetonitril
acac	Acetylacetonato ($C_5H_7O_2$)
C	<i>Curie</i> -Konstante
χ_m	molare magnetische Suszeptibilität
χ_V	Volumensuszeptibilität
Cp	Cyclopentadien (C_5H_6), Cyclopentadienyl (C_5H_5), Cyclopentadiendiyl (C_5H_4-R)
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien (C_5Me_5H), 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl (C_5Me_5)
Cp'	3,4-Dimethylcyclopentadiendiyl ($C_5Me_2H_2-R$)
Cp''	2,3,4,5-Tetramethylcyclopentadiendiyl (C_5Me_4-R)
CV	Cyclovoltammetry
d	Dublett
D	Anisotropie
DCM	Dichlormethan
δ^{dia}	diamagnetische Signalverschiebung (NMR)
δ_T^{exp}	experimentelle Signalverschiebung (NMR)
DME	Dichlorethan
δ_T^{para}	paramagnetische Signalverschiebung (NMR)
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
ET	Elektronentransfer
Et ₂ O	Diethylether
F	Faradaykonstante
FAB	Fast Atom Bombardement
<i>g</i>	g-Faktor
<i>H</i>	magnetische Feld
<i>H_c</i>	Koerzitivfeldstärke

HMDS	Bis(trimethylsilyl)amid
Hz	Hertz
IVCT	„Intervalence-Charge-Transfer“
J	isotrope Kopplungskonstante
k	Bolzmannkonstante
m	Multipllett
M	Magnetisierung
Me	Methyl
M_R	Remanenz
MS	Massenspektrometrie
μ_B	Bohrsches Magneton
μ_{eff}	effektives magnetisches Moment
μ_{so}	Erwartungswert für μ_{eff} nach der Spin-only-Formel
N	Avogadro-Konstante
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PE	Petrolether
ppm	parts per milion
R	Gaskonstante
s	Singulett
S	Gesamtspinquantenzahl
SMM	„Single Molecular magnets“
SQUID	„Superconducting Quantum Interface Device“
T	Temperatur
T_c	<i>Curie</i> -Temperatur
T_N	<i>Néel</i> -Temperatur
TCNE	Tetracyanoethylen
θ	<i>Weiss</i> -Konstante im <i>Curie-Weiss</i> -Gesetz, Winkel zwischen ungepaartem Elektron und betrachteter Kern in der dipolaren Signalverschiebung (NMR)
THF	Tetrahydrofuran
U	Umkehrbarriere bei SMM
UV-vis	Ultraviolett-visible
VT	Variable Temperatur

Verbindungsverzeichnis





1 Einleitung

Die Menschheit ist seit jeher fasziniert vom Magnetismus. Bereits im Altertum beobachteten die Griechen unerklärliche Kräfte zwischen bestimmten Erzen. Sie benannten dieses Erz nach der Stadt Magnesia in Thessalien (Griechenland), in dessen Nähe es gefunden wurde. Noch heute wird es als Magnetit bezeichnet.^[1]

Die Chinesen erkannten das große Potential des magnetischen Phänomens und entwickelten die erste technische Anwendung, den Kompass (Südkompass).^[1]

Seither hat der Magnetismus eine zentrale Rolle in einer Vielzahl technischer Entdeckungen gespielt. Magnete sind zu allgegenwärtigen Bestandteilen in fast allen Bereichen des täglichen Lebens geworden, die aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken sind. In der medizinischen Diagnostik werden Kernspintomographen, sowie SQUID-Magnetometer zur Messung von Gehirn- oder Herzströmen eingesetzt. Magnetismus steckt auch in akustischen Bauelementen wie Lautsprechern und Mikrofonen oder in Generatoren und Elektromotoren.

Eine essentielle Bedeutung für die technische Entwicklung unserer Gesellschaft spielt die Informationstechnologie, die in den letzten Jahrzehnten enorme Fortschritte gemacht hat. Das Volumen der hierbei anfallenden Daten, wie beispielsweise Bild-, Audio- und Videodateien, wächst dabei beständig. Zur dauerhaften Speicherung dieser immer größer werdenden Datenmengen werden seit über 50 Jahren Festplatten eingesetzt, welche Daten magnetisch speichern. Um die immer größeren Datenmengen speichern zu können, musste auch die Speicherkapazität der Festplatten permanent vergrößert werden. So hatte eine Festplatte 1956 noch eine maximale Kapazität von 5 Megabyte. Heutzutage sind Festplatten mit einer Kapazität bis zu 4 Terabyte erhältlich.

Um die Speicherdichte zu erhöhen, werden die Magnetisierungsträger immer weiter verkleinert. Nach dem heutigen Stand der Technik ist diese Reduktion der Domänengröße nicht unendlich möglich, da es durch thermische Instabilität eine Grenze der Aufzeichnungsdichte gibt, die als superparamagnetisches Limit bezeichnet wird.

Molekulare magnetische Materialien bieten möglicherweise mit ihrem „Bottom-up“-Ansatz einen alternativen Lösungsweg für dieses Problem, da sie nicht dem superparamagnetischen Limit unterliegen.

Die Erforschung neuartiger magnetischer Materialien auf molekularer Basis wird seit einigen Jahren von einer Vielzahl von Wissenschaftlern intensiv verfolgt.^[2]

Für die gezielte Entwicklung neuer Verbindungen ist die genaue Kenntnis über die magnetischen Wechselwirkungen absolut essentiell. Wir untersuchen daher an kleinen Modellverbindungen die magnetischen Wechselwirkungen, um diese auf andere Systeme übertragen zu können. Als spintragende Gruppe verwenden wir paramagnetische Metallocene, da diese zum Einen relativ stabil sind und zum Anderen die Synthese recht gut erforscht ist.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Magnetismus

Ein kreisförmiger, stromdurchflossener Leiter erzeugt ein magnetisches Moment μ . Dieses aus der klassischen Physik bekannte Phänomen ist auf die molekulare Ebene übertragbar. Auch Elektronen in Atom- oder Molekülorbitalen erzeugen ein magnetisches Moment, das sich aus dem Elektronenspin und (bei p-, d- und f-Elektronen zusätzlich) aus einem Bahndrehimpuls zusammensetzt. Wird eine Substanz in ein äußeres Magnetfeld H gebracht, wechselwirken die magnetischen Momente der Elektronen mit dem Feld und die Substanz wird magnetisiert. Um Werte besser vergleichen zu können, wurde ein Parameter definiert, der die Magnetisierung M auf das angelegte magnetische Feld H normiert: die Suszeptibilität χ .

$$\chi_V = \frac{M}{H} \quad (2.1)$$

Die dabei zunächst erhaltene magnetische Volumensuszeptibilität χ_V wird in der Regel nicht verwendet, sondern die molare Suszeptibilität χ_m , die über die Einwaage der Probe und dessen Molekulargewicht berechnet werden kann.

In der Magnetochemie werden zwei Einheitensysteme verwendet. Aus historischen Gründen werden magnetische Daten in der Literatur hauptsächlich im CGS-System anstelle des SI-Systems angegeben. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit ebenfalls das CGS-System verwendet. Eine Tabelle mit Umrechnungsfaktoren befindet sich im Anhang (Seite 163). Die molare Suszeptibilität χ_m hat danach die Einheit:

$$[\chi_m] = \frac{\text{emu}}{\text{Oe} \cdot \text{mol}}$$

Diamagnetismus

Diamagnetismus ist eine universelle Eigenschaft der Materie. Charakteristisch für dieses Verhalten ist die Abstoßung aus einem angelegten magnetischen Feld. Molekül- oder Atomorbitale, die gepaarte Elektronen enthalten, erzeugen ein magnetisches Feld, das dem extern angelegten magnetischen Feld entgegen gerichtet ist und den abstoßenden Effekt verur-

sacht. Der Effekt ist additiv. Jedes Atom liefert einen konstanten Beitrag, sodass der Diamagnetismus berechnet werden kann, wenn die empirische Formel einer Substanz bekannt ist.^[3,4] Alternativ kann der Diamagnetismus über die Molmasse (M_M) der Verbindung mit $\chi_m = FM_M \cdot 10^{-6} \text{emuOe}^{-1} \text{mol}^{-1}$ abgeschätzt werden (mit einem Faktor $F = 0.4$ bis 0.5).^[5] Diese Methode ist allerdings nicht sehr genau.

Die diamagnetische Suszeptibilität χ_m^D ist temperaturunabhängig und als Konsequenz aus der *Lenzschen* Regel negativ. Sie ist im Betrag sehr viel kleiner als die paramagnetische Suszeptibilität χ_m^P von Verbindungen mit ungepaarten Elektronen. Insbesondere bei höheren Temperaturen spielt χ_m^D allerdings eine große Rolle und muss daher bei der Berechnung berücksichtigt werden. Die experimentell bestimmte molare Suszeptibilität χ_m^{Exp} setzt sich somit aus einem diamagnetischen und einem paramagnetischen Beitrag zusammen.

$$\chi_m^{Exp} = \chi_m^D + \chi_m^P \quad (2.2)$$

Im Folgenden wird die paramagnetische, molare Suszeptibilität nur noch als χ_m bezeichnet.

Paramagnetismus

Die essentielle Komponente für das Auftreten von Paramagnetismus ist die Anwesenheit ungepaarter Elektronen. Charakteristisch für paramagnetisches Verhalten ist die Anziehung in ein angelegtes magnetisches Feld H , hervorgerufen durch die Wechselwirkung zwischen den ungepaarten Elektronen in den Molekül- oder Atomorbitalen und dem Feld H .

Die Elektronenspins in paramagnetischen Materialien lassen sich durch ein angelegtes magnetisches Feld ausrichten. Diesem Effekt wirkt jedoch die thermische Bewegung der Atome entgegen. Bei hoher Temperatur führt dies auch in einem magnetischen Feld zu einer willkürlichen Orientierung der Elektronenspins (Abbildung 2.1 Mitte). Je tiefer die Temperatur wird, desto größer wird der Anteil ausgerichteter Spins (Abbildung 2.1 rechts).

Die Suszeptibilität χ_m steigt somit proportional zur sinkenden Temperatur und folgt dem *Curie*-Gesetz, wenn keine kooperative Wechselwirkung zwischen den Spins stattfindet.

$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad (2.3)$$

C ist die *Curie*-Konstante.

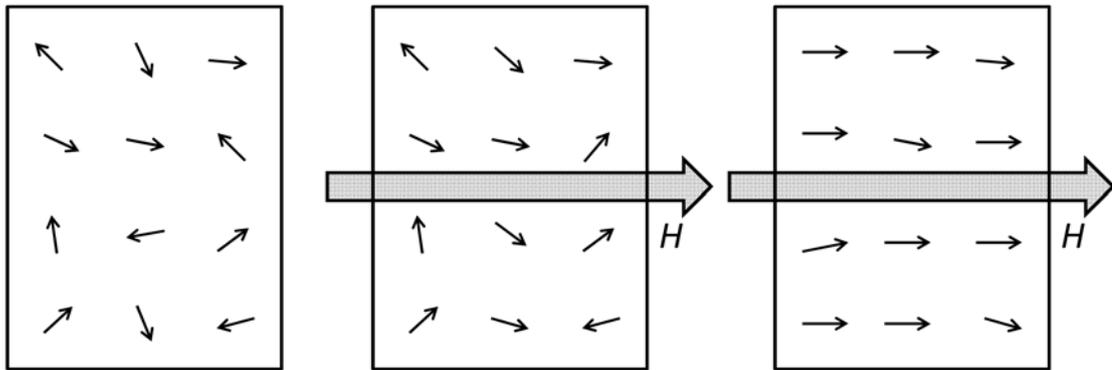


Abbildung 2.1: Paramagnetische Substanz: ohne Magnetfeld (links), mit angelegtem Magnetfeld bei hoher Temperatur (Mitte), mit angelegtem Magnetfeld bei tiefer Temperatur (rechts)

2.1.1 Kooperativer Magnetismus

Die magnetischen Momente in einer Substanz können nicht nur isoliert vorliegen, sondern auch miteinander wechselwirken. Kooperativer Magnetismus tritt auf, wenn bei ausreichend tiefer Temperatur diese Kopplung zwischen den einzelnen Elektronenspins die thermische Energie überwiegt und eine spontane Ordnung der Spins resultiert. Die kooperativen Effekte können in drei Hauptklassen unterteilt werden: Antiferromagnetismus, Ferromagnetismus und Ferrimagnetismus.

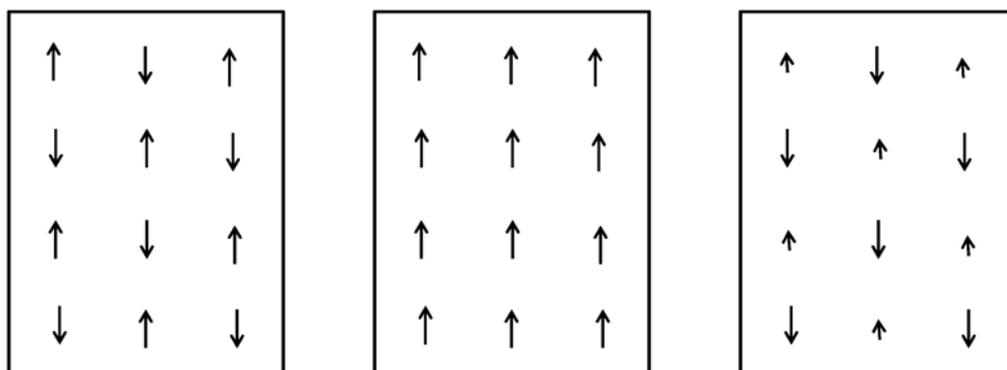


Abbildung 2.2: Orientierung der Spins in antiferromagnetischen (links), ferromagnetischen (Mitte) und ferrimagnetischen Substanzen (rechts)

Der einfachste Fall für eine kooperative Wechselwirkung ist die Kopplung zwischen zwei Zentren mit je einem ungepaarten Elektron. Beide Zentren besitzen einen Spin $S_A = S_B = 1/2$. Die beiden Spins können sich entweder antiparallel ausrichten, sodass der Gesamtspin

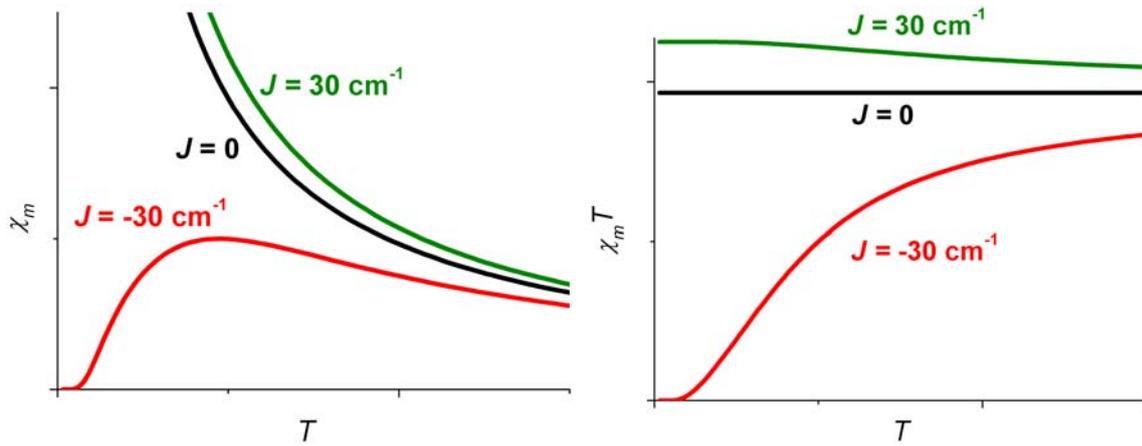


Abbildung 2.3: Suszeptibilität χ als Funktion der Temperatur T (links) und χT als Funktion von T (rechts) für Stoffe mit antiferromagnetischer Kopplung $J = -30 \text{ cm}^{-1}$ (rot), ferromagnetischer Kopplung $J = 30 \text{ cm}^{-1}$ (grün) und ohne Kopplung (schwarz)

$S = 0$ ist oder sie richten sich parallel aus zu $S = 1$. Die Energien der zwei Zustände $E_{(S=0)}$ und $E_{(S=1)}$ sind nicht gleich, sondern durch die Energiedifferenz $2J$ voneinander getrennt. Die als isotrope Kopplungskonstante J bezeichnete Größe ist definiert durch:

$$J = \frac{E_{(S=0)} - E_{(S=1)}}{2} \quad (2.4)$$

Antiferromagnetismus

In den meisten paramagnetischen Substanzen nehmen benachbarte ungepaarte Elektronen in einem angelegten magnetischen Feld unterhalb einer charakteristischen Temperatur eine antiparallele Konfiguration ein. Jeder zweite Elektronenspin ist in Feldrichtung orientiert, während der andere entgegengesetzt orientiert ist (Abbildung 2.2 links). Beim absoluten Nullpunkt (also bei 0 K, meistens jedoch deutlich früher) sind alle Spins antiparallel zueinander angeordnet und die Suszeptibilität wird null. Eine Temperaturerhöhung führt zu einer Störung der antiparallelen Anordnung der Spins, hervorgerufen durch thermische Fluktuation und führt somit zu einem Anstieg der Suszeptibilität (Abbildung 2.3 links, roter Graph). Wenn die thermische Energie die Energie der Kopplung überschreitet, findet ein magnetischer Phasenübergang statt. Die Ordnung bricht zusammen, die Orientierung der Elektronenspins ist nun willkürlich und die Substanz verhält sich paramagnetisch; mit steigender Temperatur wird die Suszeptibilität kleiner. Die charakteristische Temperatur, bei der die Suszeptibilität durch ein Maximum läuft, wird Néel-Temperatur T_N genannt. Die Austauschwechselwirkung J hat definitionsgemäß bei antiferromagnetischen Verbindungen ein negatives Vorzeichen.

Ferromagnetismus

Wenn in einer Substanz die ungepaarten Elektronen unterhalb einer charakteristischen Temperatur in kleinen Domänen, den sogenannten *Weisschen* Bezirken eine parallele Konfiguration einnehmen, spricht man von einem ferromagnetischen Stoff (Abbildung 2.2 Mitte). Oberhalb dieser charakteristischen Temperatur, die *Curie*-Temperatur T_C genannt wird, wird die Spinordnung durch Wärmebewegung zerstört und der Stoff verhält sich paramagnetisch. Unterhalb der *Curie*-Temperatur ist die Magnetisierung feldabhängig. Ein ferromagnetischer Stoff erscheint jedoch auch unterhalb der *Curie*-Temperatur T_C diamagnetisch, da die Magnetisierungsrichtungen der *Weisschen* Bezirke statistisch verteilt sind und somit ein Gesamtmoment von null resultiert.

In der Auftragung der Suszeptibilität χ als Funktion von T steigt der Graph mit sinkender Temperatur (Abbildung 2.3 links). Der Unterschied zu Paramagneten ist in dieser Darstellung nur sehr gering und die *Curie*-Temperatur lässt sich meist nicht genau bestimmen.

In der Auftragung von χT als Funktion von T (2.3 rechts) steigt im Gegensatz zum Paramagneten die Kurve mit sinkender Temperatur an. Einen hinreichenden Beweis für eine ferromagnetische Kopplung liefert das Auftreten einer Remanenz bei feldabhängigen Messungen der Magnetisierung, wobei eine Hysterese beobachtet werden kann.

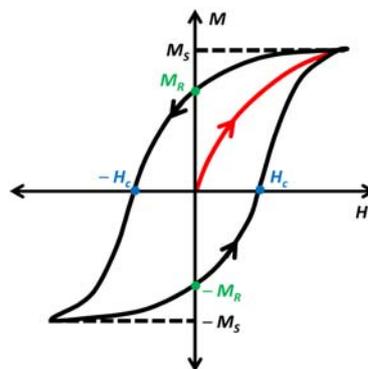


Abbildung 2.4: Hystereseschleife eines Ferromagneten; Neukurve (rot), Remanenzmagnetisierung (grün) und Koerzitivfeldstärke (blau)

In einem Magnetfeld richten sich die magnetischen Momente der *Weisschen* Bezirke in Feldrichtung aus. Die Magnetisierung M wächst in der sogenannten Neukurve (Abbildung 2.4 roter Graph) mit steigender Feldstärke H , bis eine vollständige Spinausrichtung erfolgt ist und die Sättigungsmagnetisierung M_S erreicht ist. Wird nun die Feldstärke verringert, entsteht die sogenannte Hystereseschleife (Abbildung 2.4).^[6] Ist das magnetische Feld null,

verbleibt eine Restmagnetisierung, die als magnetische Remanenz M_R bezeichnet wird. Erst bei einem Feld $-H_c$, der Koerzitivfeldstärke erreicht die Magnetisierung wieder den Wert null. Wird das Feld weiter erhöht erfolgt erneut eine Sättigung der Magnetisierung $-M_S$. Wird die Feldstärke verringert und die Richtung erneut umgekehrt, verläuft die Kurve über $-M_R$, H_c zu M_S .

Ferrimagnetismus

Der Ferrimagnetismus ist ein Spezialfall der antiferromagnetischen Kopplung. Die ungepaarten Elektronen nehmen unterhalb einer charakteristischen Temperatur (T_C) eine antiparallele Konfiguration ein (Abbildung 2.2 rechts). Allerdings ist der Betrag der Spins nicht gleich groß, sodass sich die magnetischen Momente nicht vollständig aufheben und ein Gesamtmoment resultiert.

2.1.2 Die *van-Vleck*-Gleichung

Die einzelnen Energieniveaus eines Paramagneten sind entartet. Wenn die Substanz in ein magnetisches Feld gebracht wird, wird diese Entartung der Energieniveaus aufgehoben. Die Besetzung der energetisch tiefer liegenden Energieniveaus führt zu einem Energiegewinn, der umso größer ist, je stärker das angelegte magnetische Feld und damit die Aufspaltung der Energieniveaus ist (Abbildung 2.5).

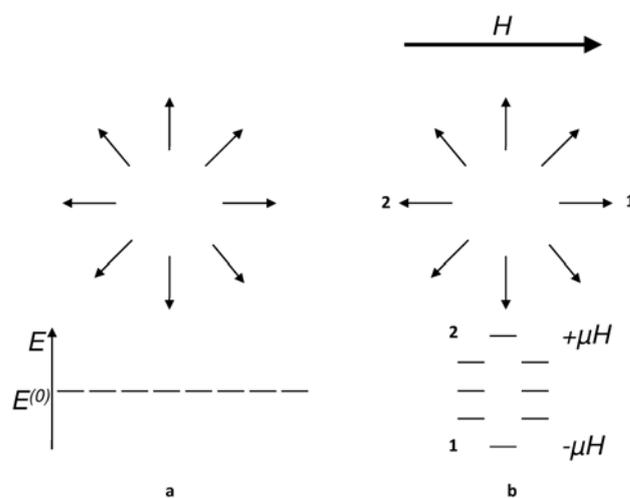


Abbildung 2.5: Orientierung der Spins und deren Energieniveaus a) ohne Feld mit unendlich vielen Orientierungen der selben Energie; b) mit angelegtem Feld und Energieniveau-Aufspaltung nach *Zeemann*^[7]

Für ein einzelnes paramagnetisches Molekül mit den Energieniveaus $E_n (n = 1, 2, 3, \dots)$ ist die mikroskopische Magnetisierung μ_n des Moleküls genauso wie die makroskopische Magnetisierung definiert als:

$$\mu_n = -\frac{\partial E_n}{\partial H} \quad (2.5)$$

Über die gewichtete Aufsummierung von μ_n nach *Boltzmann* kann durch einige Umformungsschritte und Vereinfachungen die von *van Vleck* im Jahr 1932 hergeleitete Formel erhalten werden^[8]:

$$\chi_m = \frac{N_A \sum_n \left(\frac{E_n^{(1)2}}{kT} - 2E_n^{(2)} \right) e^{\left(\frac{-E_n^{(0)}}{kT} \right)}}{\sum_n e^{\left(\frac{-E_n^{(0)}}{kT} \right)}} \quad (2.6)$$

$E_n^{(0)}$ entspricht der Energie ohne magnetisches Feld, $E_n^{(1)}$ und $E_n^{(2)}$ entsprechen den Energien nach Zeemannaufspaltung erster und zweiter Ordnung.^[9]

2.1.3 Die Auslöschung des Bahndrehimpulses

In einem freien Metallion liefern sowohl die Spindrehimpulse als auch die Bahndrehimpulse einen Beitrag zum magnetischen Moment.^[10]

$$\mu = g \sqrt{S(S+1)} \mu_B \quad (2.7)$$

Dies kann über den *Landé*-Faktor g mit Hilfe der Quantenzahlen J , S und L ausgedrückt werden:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (2.8)$$

Wobei S der Spindrehimpuls-Quantenzahl, L der Bahndrehimpuls-Quantenzahl und J der Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl entspricht.^[11]

Durch Wechselwirkung der Elektronen mit ihrer Umgebung, kann in einem Komplex der Beitrag des Bahndrehimpulses ganz oder nur teilweise verschwinden. Dies wird als „Orbital Quenching“ bezeichnet.

In einem Orbital besitzt ein Elektron ein Bahnmoment, wenn es in der Lage ist, durch Rotation in ein identisches, entartetes Orbital überführt zu werden. In einem freien Metallion kann z. B. das d_{yz} Orbital durch eine Rotation um 90° entlang der z -Achse in das d_{xz} Orbital überführt werden.

Ein Metallion in einem oktaedrischen Ligandenfeld besitzt dagegen zwei Orbitalsätze mit t_{2g} und e_g Symmetrie, die nicht mehr entartet sind. Somit verschwindet ein Teil des Beitrages

des Bahndrehimpulses. Wenn das Bahnmoment nur noch eine untergeordnete Rolle spielt, kann die Formel 2.7 vereinfacht werden. Da der Bahndrehimpuls „ausgelöscht“ ist, wird L gleich null und der Gesamtdrehimpuls entspricht dem Spindrehimpuls ($J = S$). Daraus ergibt sich aus der Gleichung 2.8 für g ein Wert von 2 und die Formel 2.7 vereinfacht sich zu:

$$\mu_{so} = \sqrt{4S(S+1)}\mu_B = \sqrt{2n(n+1)}\mu_B \quad (2.9)$$

n entspricht der Anzahl ungepaarter Elektronen. Dieser Ausdruck wird als „Spin-only-Formel“ bezeichnet und ist für die meisten Komplexe in erster Näherung gültig. Genaue Aussagen werden durch die Anwendung der *van-Vleck*-Gleichung getroffen. Im Spin-only-Fall kann diese noch weiter vereinfacht werden. Mit der Annahme, dass nur ein thermisch erreichbares Energieniveau existiert ($E_n^{(2)}$ wird also formal null) und $E_n^{(0)}$ als Nullpunkt definiert ist ($E_n^{(0)} = 0$), kann mit $E_n^{(1)} = M_S\mu_B g$ und $M_S = -S, -S+1, \dots, +S$ über verschiedene Umformungsschritte das *Curie*-Gesetz hergeleitet werden.

$$\chi_m = \frac{N\mu_B^2 g^2 S(S+1)}{3kT} = \frac{C}{T} \quad (2.10)$$

Pierre Curie stellte den rechten Teil der Formel schon im Jahre 1895 anhand rein experimenteller Daten und ohne Kenntnisse der Quantentheorie auf.^[12]

Das *Curie*-Gesetz gilt nur für isolierte magnetische Momente. Substanzen, in denen eine gewisse Wechselwirkung zwischen den Spins stattfindet oder die thermisch erreichbare angeregte Zustände besitzen, können phänomenologisch mit dem *Curie-Weiss*-Gesetz beschrieben werden.

$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.11)$$

Dabei ist θ die *Weiss*-Konstante, die im Allgemeinen bei ferromagnetischer Wechselwirkung ein positives und bei antiferromagnetischer Wechselwirkung ein negatives Vorzeichen besitzt. Sowohl θ als auch die *Curie*-Konstante C lassen sich aus der Auftragung der reziproken Suszeptibilität χ^{-1} gegen T graphisch bestimmen. θ kann aus dem x-Achsenabschnitt des verlaufenden Graphen und C aus der reziproken Steigung ermittelt werden (Abbildung 2.6).

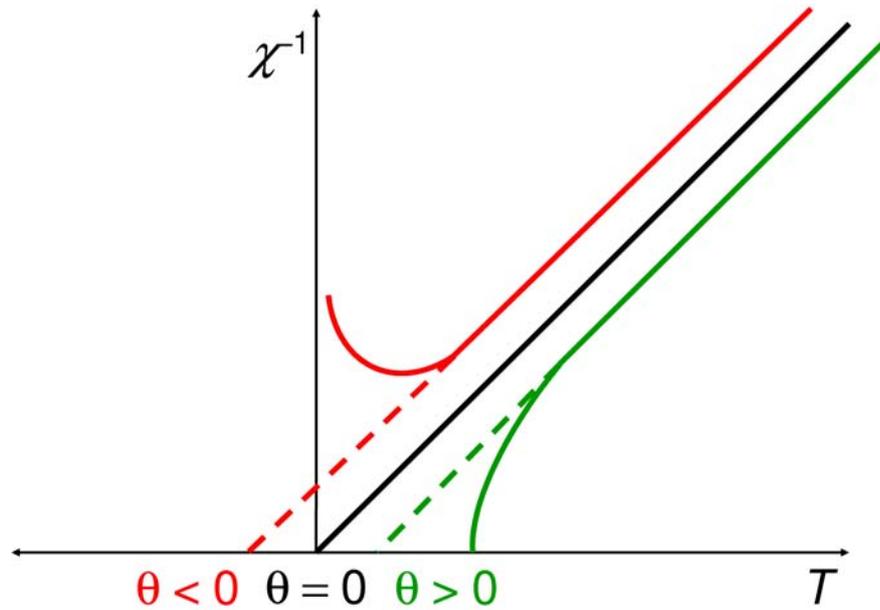


Abbildung 2.6: Reziproke Suszeptibilität als Funktion der Temperatur: für negative θ -Werte (rot), positive θ -Werte (grün) und für $\theta = 0$ (schwarz)

Der θ -Wert beschreibt die intermolekulare Wechselwirkung des betrachteten Systems und kann als Funktion der Anzahl der nächsten Nachbarn im Festkörper z , der Kopplungskonstante J und dem Gesamtspin S ausgedrückt werden:^[5]

$$\theta = \frac{zJS(S+1)}{3k} \quad (2.12)$$

Es sollten allerdings nicht zu viel in das Auftreten eines θ -Wertes interpretiert werden, da ein messbarer θ -Wert nicht zwangsläufig bedeutet, dass eine intermolekulare magnetische Wechselwirkung in einer Substanz vorhanden ist. Die Beziehungen in Gleichung 2.11 und 2.12 sind von rein phänomenologischer Natur und daher kein Beweis für den Mechanismus einer magnetischen Wechselwirkung.^[7,9]

In der Literatur wird häufig das effektive magnetische Moment μ_{eff} angegeben, das die Einheit Bohrsches Magneton μ_B besitzt und unabhängig vom Einheitensystem ist.

$$\mu_{eff} = \sqrt{8\chi_m T} \mu_B \quad (2.13)$$

Außerdem lassen sich die erhaltenen Werte mit dem Erwartungswert der spin-only-Formel vergleichen.

2.1.4 Magnetische Anisotropie

Als magnetische Anisotropie wird im Allgemeinen eine Vorzugsrichtung der Magnetisierung bezeichnet. Wenn der Grundzustand eines Komplexes mit orthorhombischer Struktur über Spin-Bahn-Kopplung mit angeregten Zuständen wechselwirken kann, führt dies zu einer Anisotropie des g -Faktors und somit zu unterschiedlichen Werten in x-, y- und z-Richtung.^[5] Die unterschiedlichen g -Faktoren können mittels ESR-Spektroskopie oder winkelabhängigen SQUID-Messungen am Einkristall ermittelt werden.

Für polykristalline Proben, wie sie im Rahmen dieser Arbeit vermessen wurden, wird ein isotroper g -Faktor bestimmt, der sich aus den drei g -Faktoren zusammensetzt:

$$\langle g \rangle = \frac{g_x + g_y + g_z}{3} \quad (2.14)$$

In paramagnetischen Verbindungen mit axialer Symmetrie, wie z. B. Metallocenen entspricht $g_x = g_y$ und wird als g_{\perp} und g_z als g_{\parallel} bezeichnet.

2.1.5 Wechselwirkung in zweikernigen Komplexen

Um die Wechselwirkung zwischen zwei paramagnetischen Zentren zu bestimmen, kann die isotrope Kopplungskonstante J berechnet werden.

Die Wechselwirkung zwischen zwei Kupfer(II)-Ionen mit je einem ungepaarten Elektron ($S_A = S_B = 1/2$) kann entweder antiferromagnetischer Natur sein (mit einem Gesamtspin $S = 0$) oder es kommt zu einer ferromagnetischen Kopplung (mit $S = 1$). Die Energiediagramme sind in Abbildung 2.7 dargestellt.

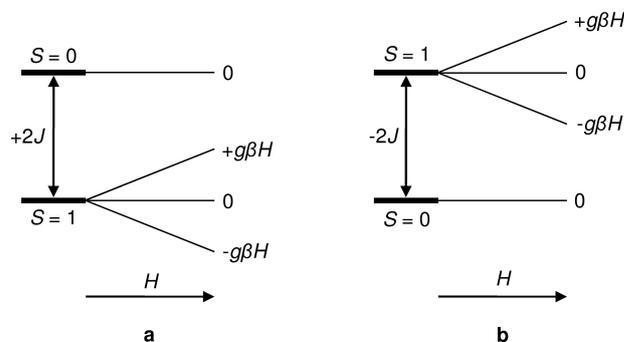


Abbildung 2.7: Energieschema eines paramagnetischen Komplexes mit Gesamtspin $S = 1$ bei a) ferromagnetischer und b) antiferromagnetischer Kopplung^[7]

Werden nun die entsprechenden Energien in die *van-Vleck*-Gleichung eingesetzt, erhält man für den Fall $S_A = S_B = 1/2$ den Ausdruck^[4]:

$$\chi_m = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{kT} \frac{1}{3 + e^{(-\frac{2J}{kT})}} \quad (2.15)$$

Bleany und *Bowers* haben diese Gleichung im Jahre 1952 erstmals hergeleitet. Sie wird deshalb auch als *Bleany-Bowers*-Gleichung bezeichnet.^[13]

Wie schon in Kapitel 2.1.1 auf Seite 6 erwähnt wurde, ist das charakteristische Merkmal für eine antiferromagnetische Wechselwirkung ein Maximum in der Auftragung von χ als Funktion von T . Die isotrope Austauschwechselwirkung J kann für zweikernige Komplexe mit $S_A = S_B = 1/2$ aus dem Maximum über die Beziehung in Gleichung 2.16 abgeschätzt werden.^[5]

$$\frac{2|J|}{kT_N} \approx 1.599 \quad (2.16)$$

Für den Fall, dass zwei Zentren mit je zwei ungepaarten Elektronen, also $S_A = S_B = 1$ miteinander wechselwirken, ergibt sich der Ausdruck^[4]:

$$\chi_m = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{kT} \frac{30 + 6e^{(-\frac{4J}{kT})}}{5 + 3e^{(-\frac{4J}{kT})} + e^{(-\frac{6J}{kT})}} \quad (2.17)$$

Für die Abschätzung der Kopplungskonstante J mit Hilfe der Gleichung 2.16 für zweikernige Komplexe mit je zwei ungepaarten Elektronen ergibt sich der Zahlenwert 0.976.^[5]

Die isotrope Kopplung zwischen zwei Zentren kann mit dem Hamilton Operator beschrieben werden:

$$\hat{H}_{HDvV} = -2J\hat{S}_A\hat{S}_B \quad (2.18)$$

Eingeführt wurde der Operator von *Heisenberg* und später von *Dirac* und *van Vleck* diskutiert. Er wird daher in der Literatur als *Heisenberg-Dirac-van-Vleck* Operator bezeichnet.

2.1.6 Wechselwirkung in magnetischen Ketten

Liegt der Komplex im Festkörper nicht als Dimer vor, sondern als eindimensionale Kette, können die magnetischen Eigenschaften nicht mehr mit der *Bleany-Bowers*-Gleichung beschrieben werden. Für den einfachsten Fall, einer Aufreihung identischer $S = 1/2$ -Komplexe mit identischen Abständen zwischen beiden Nachbarn, wurde von *Fischer*, *Bonner* und *Estes*, eine isotrope Beschreibung der Wechselwirkung formuliert, die als „isotropic-*Heisenberg*-chain“ bezeichnet wird.^[14–16]

$$\chi_{ic} = \frac{Ng^2\mu_B^2}{kT} \frac{0.25 + 0.14995\left(\frac{|J|}{kT}\right) + 0.30094\left(\frac{|J|}{kT}\right)^2}{1 + 1.9862\left(\frac{|J|}{kT}\right) + 0.68854\left(\frac{|J|}{kT}\right)^2 + 6.0626\left(\frac{|J|}{kT}\right)^3} \quad (2.19)$$

Um den Fit über den gesamten Temperaturbereich an die experimentellen Daten anzupassen, muss der paramagnetische Anteil (χ_{CW}) in Form des *Curie-Weiss*-Gesetzes berücksichtigt werden.

$$\chi_{cw} = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3k(T-\theta)} \quad (2.20)$$

Für die Berechnung der molaren Suszeptibilität ergibt sich daraus:

$$\chi_m = \chi_{ic}(1-f) + \chi_{cw}f \quad (2.21)$$

Aus dem Parameter f kann die Kettenlänge bestimmt werden.

2.2 Molekulare Materialien

Der Ausdruck molekulare Materialien ist etwas verwirrend, da viele Materialien aus Molekülen aufgebaut sind. Eine allgemein akzeptierte Definition zu molekularen Materialien gab *Radhakrishnan*.^[17] Er grenzte konventionelle Materialien klar von molekularen Materialien ab. Konventionelle Materialien sind durch nur eine Handvoll Klassen von Materialien dominiert wie Metalle, Metalllegierungen, Keramiken, Gläser und den ersten synthetischen Polymeren. All diese konventionellen Materialien durchlaufen in ihrem Fabrikationsprozess eine komplette Veränderung ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften (Abbildung 2.8).

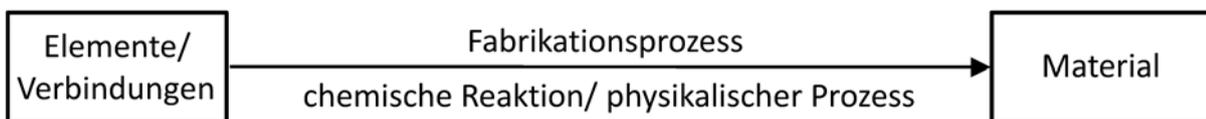


Abbildung 2.8: Definition konventioneller Materialien

Die großen wissenschaftlichen und technologischen Fortschritte, wie z. B. die Entwicklung der Quantentheorie, führten zu einem tieferen Verständnis der Materie. Der Beginn einer neu-

en Ära in der Materialkunde wurde beispielsweise durch die Herstellung des ersten Transistors oder der Entdeckung der Supraleitung eingeläutet. Die neuen Materialien, die Moleküle oder Molekülonen als Bausteine enthalten, wurden als *molekulare Materialien* bezeichnet.^[17] Der fundamentale Unterschied zu konventionellen Materialien ist der zweistufige Syntheseprozess, der effektiv die chemischen Reaktionen zur Synthese der molekularen Bausteine vom Fabrikationsprozess des Materials trennt (Abbildung 2.9). Diese Separation hat enorme Vorteile für die „Feinabstimmung“ der Materialeigenschaften.

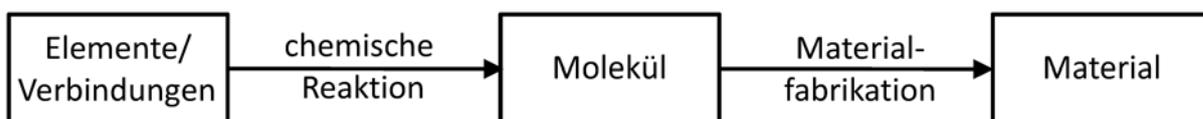


Abbildung 2.9: Definition molekularer Materialien

2.2.1 Molekulare Magnetische Materialien

Die meisten konventionellen magnetischen Materialien sind ferromagnetischer Natur wie Eisen, Kobalt, Nickel und einige f-Elemente. Die Idee, mit einfachen paramagnetischen Einheiten, den so genannten „Spin-Containing Units“ molekulare magnetische Materialien zu entwerfen und durch kleine synthetische Manipulation die magnetischen Eigenschaften des Materials zu kontrollieren, entwickelte sich zu einem stark kompetitiven Forschungsgebiet.^[18–24]

Die großen Klassen molekularer Materialien^[23,25] sind Organometall-Verbindungen,^[26–31] anorganische Komplexe des Typs „Berliner-Blau“,^[32,33] organische Verbindungen und sogenannte Single-Molecule-Magnets,^[23,34,35] die eine Sonderrolle einnehmen, auf die später noch eingegangen wird.

Die Kontrolle der magnetischen Eigenschaften von Festkörpern hat sich aufgrund der Vielzahl verschiedener Spin-Spin-Wechselwirkungen als sehr schwierig erwiesen.^[36] Um die magnetischen Eigenschaften eines Materials steuern zu können, ist die Kontrolle der räumlichen Anordnung der „Spin-Containing Units“ essentiell.^[37]

Der erste molekulare Ferromagnet ist das linear angeordnete „Charge-Transfer“-Salz Dekamethylferroceniumtetracyanoethenid ($\text{FeCp}_2^*\text{TCNE}$), das durch Zugabe einer TCNE-Lösung zu FeCp_2^* dargestellt werden kann.^[19,21,38] Dabei findet ein Elektronen-Transfer von der Donor-Einheit FeCp_2^* zur Akzeptor-Einheit TCNE statt und beide Einheiten besitzen ein

ungepaartes Elektron. Im Festkörper stapeln sich die Donor-Akzeptor-Einheiten eindimensional, sodass ein säulenförmiger Aufbau entsteht (Abbildung 2.10).^[39,40]



Abbildung 2.10: Kristallstruktur von Decamethylferroceniumtetracyanoethenid.^[38]

Unterhalb von 4.8 K findet eine spontane Magnetisierung statt, die Donor-Akzeptor-Einheiten koppeln ferromagnetisch miteinander und es kann eine Hysterese beobachtet werden.^[18] Dieses Phänomen wurde von vielen Gruppen untersucht und diskutiert.^[22,24,41-43]

Wird eine TCNE-Lösung zu einer Ferrocen-Lösung Cp_2Fe gegeben, kann nach Entfernen des Lösungsmittels ein Festkörper isoliert werden, der ebenso alternierende Donor-Akzeptor-Einheiten aufweist. Allerdings sind die Einheiten neutral und diamagnetisch.^[9] Es findet kein Elektronentransfer statt wie beim FeCp_2^* , denn durch die zehn Methylgruppen ist FeCp_2^* elektronenreicher und gibt somit bereitwilliger ein Elektron ab.

Der Nickel-Komplex $\text{NiCp}_2^*\text{TCNE}$ besitzt paramagnetische NiCp_2^{*+} -Donor und TCNE^- -Akzeptor-Einheiten und einen ähnlichen säulenförmigen Aufbau des Festkörpers, zeigt jedoch antiferromagnetisches Verhalten.^[44]

Im Gegensatz zu metallorganischen Verbindungen, in denen der Elektronenspin hauptsächlich am Zentralmetall lokalisiert ist, kann der Spin in organischen molekularen Materialien über eine Vielzahl von Atomen delokalisiert sein.^[22]

p-Nitrophenyldiphenylverdazyl ist ein stabiles Radikal, das im Festkörper bei tiefer Temperatur antiferromagnetische Spin-Spin-Wechselwirkung zeigt. *p*-Nitrophenyltriphenylverdazyl, das einen zusätzlichen Phenylsubstituenten am Verdazylgerüst trägt, zeigt bei tiefen Temperaturen ferromagnetisches Verhalten. Dies kann über die Spindichte-Austauschwech-

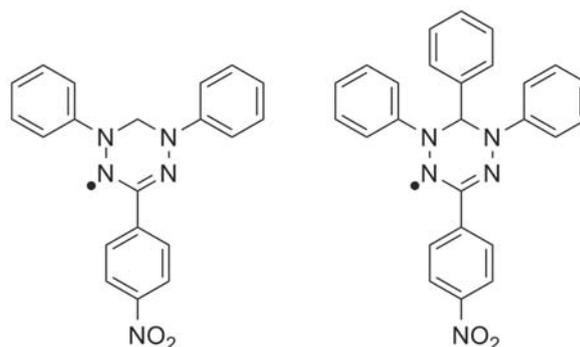


Abbildung 2.11: *p*-Nitrophenyldiphenylverdazyl (links), *p*-Nitrophenyltriphenylverdazyl (rechts)

selwirkung erklärt werden. Im Kristall befinden sich Bereiche von einem Molekül mit positiver Spindichte räumlich dicht an Bereichen des Nachbarmoleküls mit negativer Spindichte, die miteinander wechselwirken können.^[45,46] Die räumliche Ausrichtung der Moleküle im Kristall spielt dabei eine entscheidende Rolle.

Die Voraussage der Anordnung von Molekülen im Festkörper und deren Beeinflussung durch kleine Variationen am Molekül sowie die gezielte Synthese sind ein hochaktuelles Forschungsgebiet, das als „Crystal-Engineering“ bezeichnet wird.^[47]

Einzelmolekülmagnete

Dieses noch recht junge Forschungsgebiet nimmt eine Sonderrolle im Bereich molekularer Materialien ein. Moleküle dieser Gruppe besitzen neben einem hohen Spingrundzustand S eine große magnetische Anisotropie D im Grundzustand, was zu einer magnetischen Bistabilität führt. Unterhalb der Blockingtemperatur T_B ist die Relaxation der Magnetisierung sehr langsam und es kann eine Hysterese beobachtet werden. Der fundamentale Unterschied zu anderen magnetischen Substanzen ist die Tatsache, dass dieses magnetische Verhalten nicht auf einen kooperativen Effekt im Festkörper zurückzuführen ist, sondern einen molekularen Ursprung besitzt. Damit verhält sich ein einzelnes Molekül wie ein makroskopischer Magnet, wodurch der Name *Einzelmolekülmagnet* (englisch Single-Molecule-Magnet SMM) geprägt wurde.

Der erste Komplex, der dieses Verhalten zeigte, ist der 1980 von *Lis* synthetisierte Cluster $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (Mn_{12}).^[48] Erst 1991 zeigte *Gatteschi* die langsame Relaxation der Magnetisierung dieser Verbindung^[49] und konnte dieses Verhalten 1993 auf einen molekularen Ursprung zurückführen.^[50]

Der Komplex besteht aus vier Mn^{IV} -Zentren, die cubanartig über vier Sauerstoffatome verbrückt sind (Abbildung 2.12 orange) und von acht über Carboxylatbrücken verknüpften

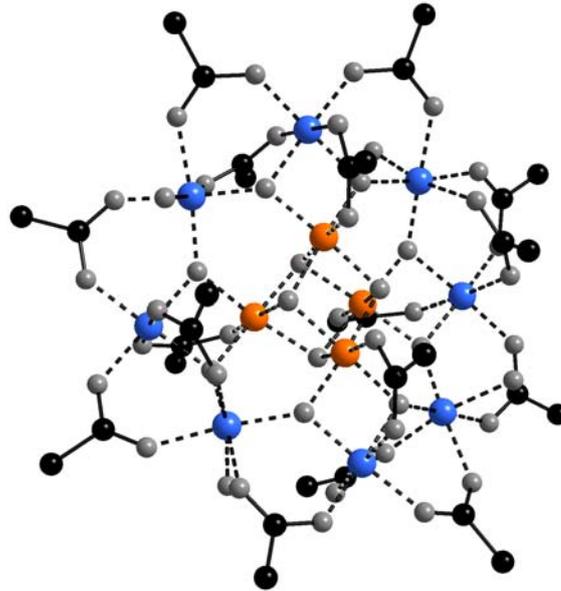


Abbildung 2.12: Molekülstruktur des Mn_{12} Clusters^[48], Mn^{IV} -Ionen sind orange, Mn^{II} -Ionen blau, Sauerstoffionen und -atome grau und Kohlenstoffatome schwarz. Die Wasserstoffatome und Wassermoleküle wurden für eine bessere Übersichtlichkeit weggelassen.

Mn^{II} -Zentren umgeben sind (Abbildung 2.12 blau). Durch antiferromagnetische Kopplung der Mn-Zentren unterschiedlicher Oxidationsstufen ergibt sich der Spingrundzustand $S = |(4 \cdot (-3/2)) + (8 \cdot 2)| = 10$. Sie können somit $2S + 1$, also 21 magnetische Unterzustände M_S einnehmen (mit $M_S = -S, -S + 1, \dots, S$).

Die große negative Nullfeldaufspaltung und damit verbundene magnetische Bistabilität macht sich im Energieniveauschema als Doppelmuldenpotential bemerkbar (Abbildung 2.13).

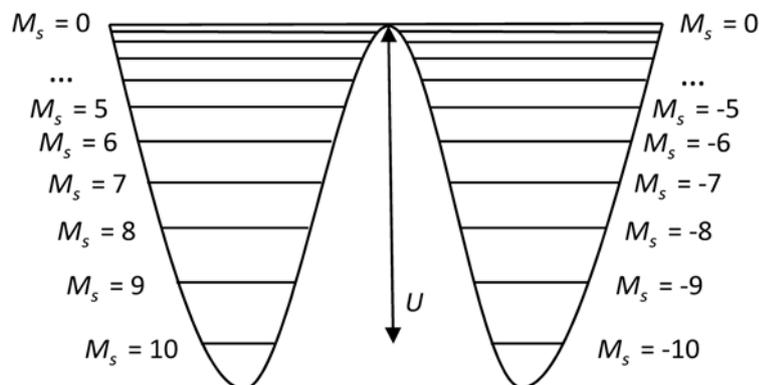


Abbildung 2.13: Energieniveauschema des Mn_{12} Clusters^[25]

Durch die Vorzugsrichtung der Magnetisierung wird die Entartung der M_S -Unterzustände aufgehoben. Zustände mit hohen M_S -Werten, werden energetisch abgesenkt, die mit niedrigen M_S -Werten energetisch angehoben. Zustände mit positiven M_S -Werten befinden sich in der einen Mulde (hier der linken), Zustände mit negativen M_S -Werten in der anderen Mulde (hier der rechten). Man spricht bei einem solchen Verhalten auch von einer Anisotropie entlang der „leichten Achse“ („Easy-Axis“). Ohne äußeres Feld sind alle Zustände außer $M_S = 0$ zweifach entartet ($E_{S=10} = E_{S=-10}, \dots, E_{S=1} = E_{S=-1}$). Die Spinumkehrbarriere U beschreibt die Energiedifferenz zwischen dem Zustand $M_S = -10$ (bzw. $M_S = 10$) und $M_S = 0$ und wird beschrieben durch:

$$U = -DS^2 \quad (2.22)$$

In einem magnetischen Feld (entlang der z -Achse) entsprechen die positiven M_S -Werte einer Magnetisierung antiparallel zum Feld, die negativen richten sich parallel zum Feld aus. Dadurch werden die Zustände mit positiven M_S -Werten durch die ungünstigere antiparallele Orientierung energetisch angehoben, die mit negativen Werten energetisch abgesenkt (Abbildung 2.14).

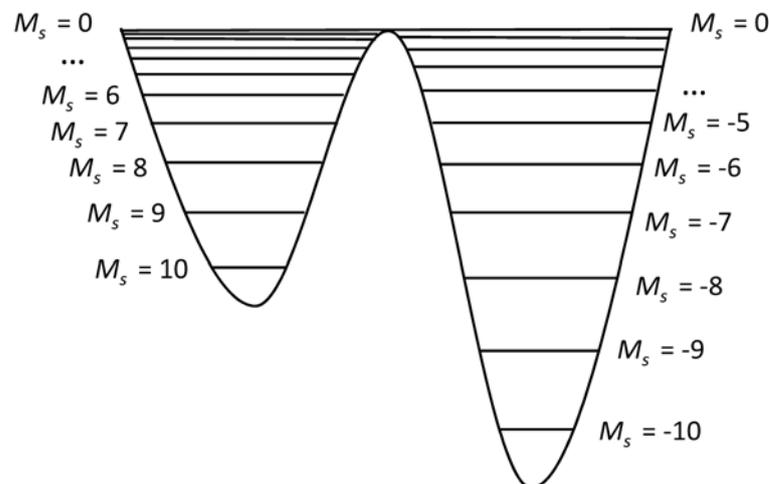


Abbildung 2.14: Energieniveauschema des Mn_{12} Clusters in einem magnetischen Feld entlang der „leichten Achse“^[25]

Bei sehr niedriger Temperatur und hohem Feld H ist ausschließlich der Zustand $M_S = -10$ besetzt und die Magnetisierung erreicht ihre Sättigung. Nach Abschalten des Feldes sind die

Zustände wieder zweifach entartet (wie in Abbildung 2.13) und das Molekül gelangt über drei mögliche Relaxationsmechanismen in den Grundzustand zurück; dem Quantentunneln aus dem Grundzustand, dem Quantentunneln aus thermisch angeregten Zuständen und durch thermische Relaxation. Beim Quantentunneln handelt es sich um einen Quanteneffekt, bei dem ohne die Potenzialbarriere zu überqueren durch diese hindurch ein Tunneln möglich ist. Im ersten Fall wird aus dem Grundzustand $M_S = -10$ in den Zustand $M_S = 10$ getunnelt. Ein solcher Quanteneffekt ist aber auch bei thermisch angeregten Zuständen möglich. Dazu werden unter Einhaltung der Auswahlregeln $\Delta M_S = \pm 1$ schrittweise höhere Zustände besetzt und von dort aus kann ein Tunneln zu einem Zustand gleicher Energie (z.B. von $M_S = -8$ zu $M_S = 8$) stattfinden.

Bei der thermischen Relaxation werden schrittweise alle Zustände von $M_S = -10$ bis $M_S = 10$ besetzt, wobei die Potenzialbarriere bei $M_S = 0$ überquert wird.

Wird im magnetisch gesättigten Fall (niedrige Temperatur, hohes Feld und Besetzung des Zustand $M_S = -10$) bei konstantem Feld die Temperatur erhöht, kann neben thermischer Relaxation ein thermisch angeregtes Quantentunneln in einen Zustand gleicher Energie erfolgen (in Abbildung 2.14 z.B. von $M_S = -7$ zu $M_S = 9$).

2.3 Magnetische Austauschwechselwirkung

Es gibt eine ganze Reihe magnetischer Austauschwechselwirkungen, die in zwei Klassen unterteilt werden können: die „Through-Bond“ Kopplung und die „Through-Space“ Kopplung.^[51]

2.3.1 „Through-Bond“ Wechselwirkung

Spinpolarisation

Die Spinpolarisation ist eine magnetische Wechselwirkung über das σ -Bindungssystem. Das ungepaarte Elektron in einem Orbital polarisiert ein Nachbarelektron und gemäß der *Hundschen* Regel wird dieses parallel orientiert. Das zweite Elektron der Bindung muss gemäß dem Pauli-Prinzip antiparallel orientiert sein und polarisiert wiederum das nächste Nachbarelektron usw. Über zwei Bindungen führt dies zu einer ferromagnetischen Kopplung (Abbildung 2.15 oben), bei drei Bindungen zu einer antiferromagnetischen Wechselwirkung (Abbildung 2.15 unten).^[22] Diese Wechselwirkung spielt eine große Rolle bei organischen Radikalen.

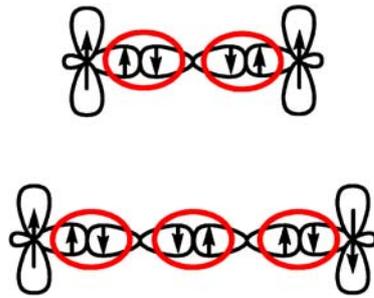


Abbildung 2.15: Spin-Polarisation: über zwei Bindungen (oben), über drei Bindungen (unten), die Bindungen sind rot hervorgehoben

Superaustausch

Als Superaustausch wird eine indirekte, antiferromagnetische Spinkopplung zwischen zwei Metallzentren bezeichnet, die durch Spinpolarisation über einen diamagnetischen Liganden vermittelt wird.

Der Spin eines halbbesetzten Metallorbitals induziert eine Spinpolarisation im benachbarten, vollbesetzten (meist) p-Orbital des Liganden. Gemäß dem *Pauli*-Prinzip und der *Hundschen* Regel kommt es zu einer antiferromagnetischen Kopplung.^[52] Im Vergleich zur oben

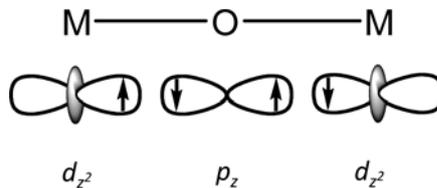


Abbildung 2.16: Superaustausch über einen diamagnetischen Liganden^[52]

erwähnten Spinpolarisation erfolgt die Kopplung über ein vollbesetztes Orbital des Liganden und nicht über das σ -Bindungssystem.

Doppelaustausch

Zwischen Metallzentren mit gemischter Valenz kann ein Austausch mit Ladungstransfer stattfinden, der als Doppelaustausch bezeichnet wird. Dabei kann das Elektron hier als Beispiel von einem Mn^{3+} -Ion über einen Sauerstoff-Liganden hinweg in ein leeres Orbital des Mn^{4+} -Ion wechseln (Abbildung 2.17). Die Valenz der beiden Metallzentren wechselt dabei und eine ferromagnetische Kopplung wird induziert. Die Dreier-Pfeilgruppe symbolisiert den Rumpfs spin der drei nicht dargestellten d_{xy} , d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale, der unverändert bleibt.

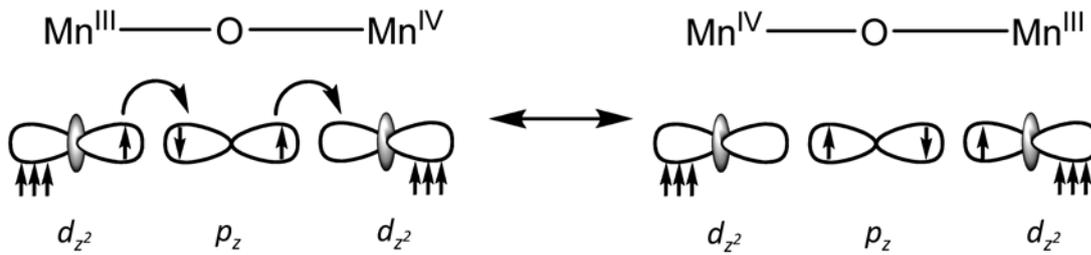


Abbildung 2.17: Doppelaustausch über einen diamagnetischen Liganden^[53]

Der Doppelaustausch führt in dotierten Kristallgittern zu einer guten elektrischen Leitfähigkeit.

Direkte Wechselwirkung

Eine direkte Wechselwirkung ist bestimmt durch eine Überlappung der Orbitale der beteiligten magnetischen Ionen. Durch die sehr kurze Reichweite spielt sie in den meisten magnetischen Komplexen wenn überhaupt nur eine untergeordnete Rolle.

2.3.2 Dipolare Wechselwirkung

Die dritte und meist schwächste Kopplung ist die dipolare Wechselwirkung durch den Raum. Bei größeren Abständen r zwischen den paramagnetischen Zentren wird sie sehr klein, da sie proportional zu r^{-3} ist und nimmt mit steigendem r stark abnimmt. Bei tiefen Temperaturen kann die Kopplung dennoch eine wichtige Rolle spielen.

3 Analytische Methoden

3.1 NMR-Spektroskopie

Diamagnetische und paramagnetische Signalverschiebung

Die NMR-Spektren paramagnetischer Verbindungen unterscheiden sich maßgeblich von denen diamagnetischer. Der Grund dafür ist die Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen mit dem angelegten Magnetfeld. Als Folge davon sind zum Einen die Signale deutlich stärker hoch- und tieffeldverschoben, was in ^1H -NMR Spektren zu Verschiebungen einiger hundert ppm führen kann. Zum Anderen ist die Signalbreite aufgrund veränderter Relaxationszeiten in der Regel deutlich größer, sodass ^1H - ^1H -Kopplungen meist nicht detektiert werden können.^[54,55]

Im Gegensatz zur diamagnetischen Verschiebung δ^{dia} ist die paramagnetische Verschiebung δ_T^{para} temperaturabhängig. Sie lässt sich aus der experimentell ermittelten Verschiebung δ_T^{exp} berechnen durch:^[54]

$$\delta_T^{para} = \delta_T^{exp} - \delta^{dia} \quad (3.1)$$

Der diamagnetische Anteil δ^{dia} kann durch eine strukturähnlichen, diamagnetische Verbindung abgeschätzt werden.^[54]

Die paramagnetische Signalverschiebung setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: der Kontaktverschiebung δ_T^{con} (auch Fermi-Kontakt genannt) und der dipolaren Signalverschiebung δ_T^{dip} .^[54]

$$\delta_T^{para} = \delta_T^{con} + \delta_T^{dip} \quad (3.2)$$

Die Kontaktverschiebung beschreibt die Hyperfeinwechselwirkung des jeweiligen Kerns mit den ungepaarten Elektronen über die Bindungen und ist gegeben durch:^[54]

$$\delta_T^{con} = A_N \frac{g\mu_B S(S+1)}{3\gamma_N kT} \quad (3.3)$$

γ_N ist das gyromagnetische Verhältnis des betrachteten Kerns und A_N die Hyperfeinkopplungskonstante in Tesla. Im Gegensatz zu den magnetischen Messungen werden hier in der

Literatur SI-Einheiten verwendet.

Die Hyperfeinkopplungskonstante ist proportional zur Spindichte am betrachteten Kern und daher eine nützliche Größe bei der Betrachtung der elektronischen Struktur der Verbindung.^[56]

Die dipolare Signalverschiebung beschreibt die abstandsabhängige Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem betrachteten Kern durch den Raum und ist gegeben durch:^[54]

$$\delta_T^{dip} = \frac{\mu_0 \mu_B S(S+1)}{4\pi \cdot 9kT} \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{r^3} \frac{f(g)D}{kT} \quad (3.4)$$

Der dritte Term ist der geometrische Faktor und beinhaltet die räumliche Anordnung des betrachteten Kerns zum spintragenden Orbital. Der Abstand r und der Winkel θ können aus Kristallstrukturdaten oder theoretischen Rechnungen entnommen werden.

Der letzte Term der Gleichung 3.4 ist eine Funktion des g -Faktors und der Nullfeldaufspaltung D und ein Maß für die Anisotropie. Ist das Molekül kugelsymmetrisch wird die dipolare Signalverschiebung null. Häufig haben die g -Faktoren einen ähnlichen Wert, sodass die dipolare Signalverschiebung vernachlässigt werden kann.

VT-¹H-NMR Experimente

Auch wenn paramagnetische NMR-Spektren durch die Signalbreite und die dadurch fehlende Aufspaltung der Signale durch die ¹H-¹H-Kopplung nicht sonderlich gut zur Strukturaufklärung geeignet sind, können jedoch aus der Temperaturabhängigkeit der Signale Aussagen über das magnetische Verhalten der Verbindung gemacht werden.^[54] Dazu werden NMR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. Generell ist es auch möglich ¹³C-NMR-Spektren von paramagnetischen Substanzen zu messen. Dazu ist jedoch ein spezieller Aufbau nötig wie er von *Köhler* und *Blümel* entwickelt wurde.^[57,58] In dieser Arbeit wurden ausschließlich ¹H-NMR Experimente an paramagnetischen Verbindungen in Lösung durchgeführt.

Die Auftragung der paramagnetischen Verschiebung (δ_T^{para}) gegen die reziproke Temperatur T^{-1} gibt Aufschluss über die magnetische Wechselwirkung in der Probe. Stellt der Graph eine Gerade dar, so verhält sich die Verbindung im gemessenen Temperaturbereich paramagnetisch. Über die Steigung der Geraden kann die Hyperfeinkopplungskonstante A_N bestimmt werden und somit sind Aussagen zur Spindichte am betrachteten Kern möglich.^[54,59]

Ist der Graph jedoch eine Kurve, können mehrere Spinzustände thermisch populiert werden. Hat die Verbindung ein Singulett-Grundzustand ($S = 0$) und steht in einem thermischen Gleichgewicht mit einem Triplett-Zustand ($S = 1$), dann gilt:^[60]

$$-\ln K = \frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{RT} \quad (3.5)$$

Über die Gleichung 3.6 ist es möglich die Energiedifferenz zwischen den beteiligten Spin-zuständen zu ermitteln:[55,61,62]

$$\delta_T^{para} = A_N \frac{\gamma_e}{\gamma_H} \frac{g\mu_B S(S+1)}{6SkT} \frac{1}{1 + e^{\frac{\Delta G}{RT}}} \quad (3.6)$$

Häufig wird jedoch anstelle der paramagnetischen Verschiebung δ_T^{para} , die reduzierte paramagnetische Verschiebung ϑ_T verwendet:

$$\vartheta_T = \delta_T^{para} \frac{T}{298[\text{K}]} \quad (3.7)$$

Die reduzierte Signalverschiebung ϑ_T ist proportional zu $\chi_m T$ und damit konstant, also unabhängig von der Temperatur, wenn paramagnetisches Verhalten vorliegt. Ist jedoch ϑ_T temperaturabhängig, werden zwei Zustände populiert und über die magnetische Suszeptibilität kann die Kopplungskonstante J bestimmt werden:[63-66]

$$\vartheta_T = \delta_T^{para} T = A_N \frac{g^2 \mu_B^2}{\gamma_H h k} \frac{3e^{\frac{J}{kT}} + 5e^{\frac{3J}{kT}}}{1 + 3e^{\frac{J}{kT}} + 5e^{\frac{3J}{kT}}} \quad (3.8)$$

3.1.1 Die *Evans*-Methode

Mit der sogenannten „*Evans*-Methode“ kann mittels NMR-Spektroskopie die magnetische Suszeptibilität einer Probe bestimmt werden; ein Verfahren das auch heute noch von vielen Gruppen genutzt wird.[67,68]

Die von *Evans* entwickelte Methode^[69] beruht auf dem Prinzip, dass die Signalverschiebung in ¹H-NMR-Spektren nicht nur auf die elektronische Struktur des betrachteten Protons beruht, sondern auch auf die magnetische Suszeptibilität des umgebenden Mediums. Dieser Shift ist proportional zur magnetischen Suszeptibilität der magnetischen Substanz.^[70-72] Diese Beziehung kann beschrieben werden durch:

$$\chi_V = \frac{3\Delta\delta}{4\pi\nu c} + \chi_V^0 \quad (3.9)$$

$\Delta\delta$ ist der Unterschied der Signalverschiebung, ν die Messfrequenz, c die Konzentration der paramagnetischen Probe und χ_V^0 die Suszeptibilität der Lösung. Über die Stoffmenge n kann die molare Suszeptibilität χ_m ermittelt werden und mit der Gleichung 3.10 kann das effektive

magnetische Moment berechnet werden.

$$\mu_{eff} = \sqrt{8\chi_m T} = \sqrt{8 \left(\frac{3\Delta\delta n}{4\pi\nu c} + \chi_V^0 \right) T} \quad (3.10)$$

Nun können alle Konstanten zusammengefasst werden und es ergibt sich der Ausdruck:

$$\mu_{eff} = A_G \sqrt{\frac{T\Delta\delta}{c}} \quad (3.11)$$

Um die Konstante A_G zu ermitteln wurde die Messanordnung mit einem bekannten paramagnetischen Standard kalibriert. Bei den Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurde dazu Nickelocen verwendet.^[72]

$$A_G = \mu_{eff} \sqrt{\frac{c}{T\Delta\delta}} \quad (3.12)$$

Im Anschluss wurde die Probe auf die selbe Art vermessen und μ_{eff} konnte mit Gleichung 3.11 bestimmt werden.

Der Aufbau des Messröhrchens ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Es besteht aus einem äußeren Röhrchen mit exakt bestimmter Konzentration an paramagnetischer Substanz sowie einem inerten Standard und einem inneren Röhrchen, das nur den Standard enthält.

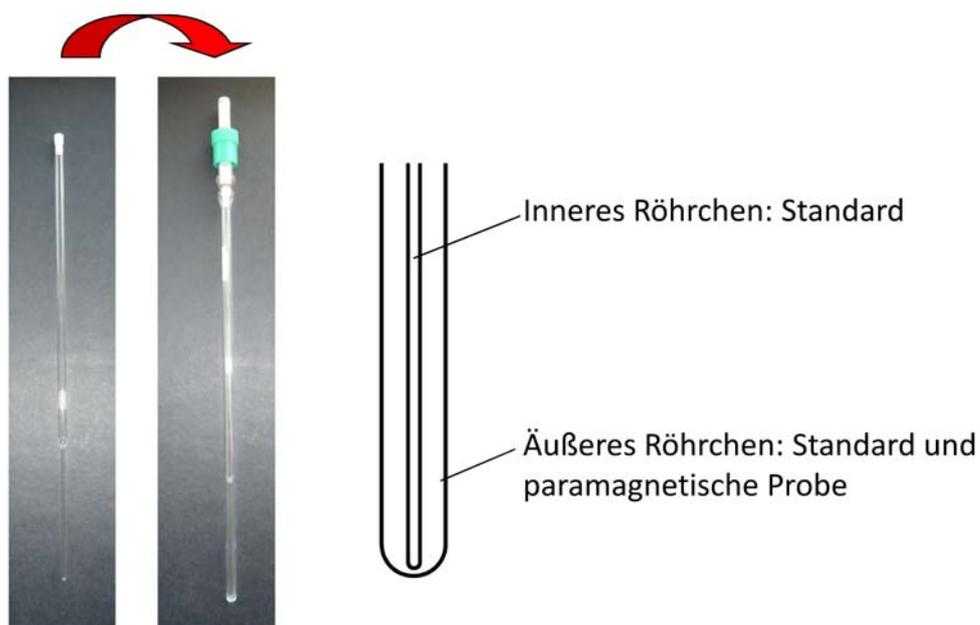


Abbildung 3.1: NMR-Röhrchen für NMR-Evans-Messungen

Im Gegensatz zu anderen NMR-Methoden werden nicht die Signale der paramagnetischen Probe selbst vermessen, sondern ausschließlich die des Standards. Im Prinzip werden bei der Messung zwei Spektren des Standards gleichzeitig gemessen, einmal mit und einmal ohne paramagnetische Probe. Als Standard wurde in dieser Arbeit das Lösungsmittel selbst (Benzol-d₆) verwendet.

3.2 SQUID Magnetometrie

Durch die Bewegung eines Magneten in einer Spule wird ein Stromfluss in dieser Spule induziert. Diesen Induktionseffekt nutzt die SQUID-Magnetometrie. Die durch Induktion erzeugten Spannungsänderungen sind proportional zu den Änderungen der magnetischen Flussdichte $\Delta\phi$, die wiederum proportional zum magnetischen Moment der Probe sind.

Ein SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) besteht aus einem supraleitenden Ring, der durch einen oder zwei *Josephson*-Kontakten unterbrochen ist, zwischen denen sich eine supraleitende Aufnehmer- und Detektorspule befindet. Die *Josephson*-Kontakte sind wenige Nanometer dicke nicht-supraleitende Schichten, die von Cooper-Paaren durchtunnelt werden können. Die zylinderförmige Probe wird während der Messung in der Aufnahmeschleife, die sich in einem homogenen Magnetfeld befindet, hin und her bewegt.

Die Funktionsweise basiert auf der Flussquantisierung in supraleitenden Ringen und dem *Josephson*-Effekt. Ein SQUID kann kleinste Änderungen des magnetischen Flusses in messbare Spannungsänderungen umwandeln. Diese hohe Empfänglichkeit wird bislang von keiner anderen Methode erreicht.

Da die Probe während der Messung bewegt wird, werden Probenhalter verwendet, die die Messsubstanz „in Form halten“ und sie gegebenenfalls vor Luft und Wasser schützen. Im Normalfall werden Gelatinekapseln verwendet. In dieser Arbeit wurden die sehr empfindlichen Proben in einem Quarzrohr mit 4 mm Durchmesser (das üblicherweise auch für ESR-Messungen verwendet wird) unter Vakuum eingeschmolzen. Zum Befüllen des Röhrchens wurde ein eigens dafür gebautes Schlenkgefäß verwendet, das über einen ca. 1 cm langen Silikonschlauch mit dem Quarzröhrchen verbunden war. Die Messsubstanz sollte ca. 0.5-1 cm hoch im Röhrchen sein. Nach Evakuierung der Apparatur wurde das Röhrchen mit einer Länge von 6-10 cm abgeschmolzen.

3.2.1 Berechnung der magnetischen Messungen

Zunächst werden die Werte für die Magnetisierung M auf das Feld normiert (vgl. Formel 2.1). Man erhält dabei die Volumenssuszeptibilität χ_V . Die diamagnetische Korrektur des Proben-

halters wurde experimentell ermittelt ($\chi_V = 4.8 \cdot 10^{-8}$ emu) und wird von den Messwerten abgezogen. Aus der Probenpräparation wird die Masse der Messsubstanz m , sowie dessen Molekularmasse M_M benötigt.

$$\chi_m = \frac{\chi_V M_M}{m} \quad (3.13)$$

Die erhaltene molare Suszeptibilität χ_m wurde noch um den diamagnetischen Anteil korrigiert. Die Bestimmung der diamagnetischen Korrektur erfolgte mit den *Pascalschen*-Konstanten, sie kann aber in erster Näherung auch gut über die Gleichung 3.14 abgeschätzt werden.

$$\chi_m^D = -0.5 \cdot M_M \cdot 10^{-6} \quad (3.14)$$

Die korrigierten Daten von χ_m und χT wurden graphisch als Funktion von T aufgetragen. IUPAC empfiehlt für letzteres die Auftragung des effektiven magnetischen Momentes gegen die Temperatur, da in dieser Darstellung die Zahlenwerte von den Einheitensystemen unabhängig sind. Die Werte bei hoher Temperatur wurden mit dem Erwartungswert der Spin-only-Formel verglichen (Gleichung 3.15). Für zweikernige Komplexe gilt:

$$\mu_{so} = \sqrt{4S_1(S_1 + 1) + 4S_2(S_2 + 1)} \mu_B \quad (3.15)$$

Bestimmung der isotropen Kopplungskonstante J mit dem Programm *JulX*

Im Programm *JulX* werden die experimentell bestimmten Werte für die Magnetisierung M^{Exp} , die dazugehörigen Temperaturen sowie das magnetische Feld direkt eingelesen und die diamagnetische Korrektur angegeben. Über die Einwaage und das Molekulargewicht wird χ_m berechnet. Die Daten werden nach dem *Heisenberg-Dirac-vanVleck*-Hamilton Operator (Gleichung 2.18, Seite13) simuliert.

Neben der Kopplungskonstante J , kann der Theta-*Weiss*-Wert θ , der g -Wert sowie eine mögliche Verunreinigung berechnet werden.

3.3 Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammetrie (CV) ist eine der am häufigsten genutzten elektrochemischen Techniken. Die Untersuchung der Metall-Metall-Wechselwirkung in Metall-Komplexen mittels CV hat im Vergleich zu anderen Techniken große Vorteile:^[73]

- Das Experiment an sich ist relativ einfach und kann ohne großen Aufwand auch unter Inertgasatmosphäre oder bei tiefer Temperatur durchgeführt werden.

- Die Technik kann für jeden löslichen, redoxaktiven Komplex angewendet werden.
- Die stabilste Form der Redoxkaskade kann verwendet werden; die Herstellung und Isolierung von instabilen, oxidierten oder reduzierten Spezies ist nicht erforderlich.
- Die Technik wird auch bei Spektroelektrochemischen Untersuchungen angewendet. Dabei werden die „in-situ“ gebildeten Spezies direkt spektroskopisch untersucht, z. B. mit UV-vis-Spektroskopie.

Der instrumentelle Aufbau der CV-Apparatur besteht aus einer Arbeitselektrode, einer Gegenelektrode und einer Referenzelektrode.^[74] An der Arbeitselektrode wird ausgehend von einem Anfangspotential E_i ein sich zeitlich linear änderndes Potential $E(t)$ angelegt, das nach Erreichen eines Umkehrpotentials E_λ wieder zum Ausgangswert zurückgeführt wird. Die Vorschubgeschwindigkeit $v = dE/dt$ [V/s] beträgt dabei im Normalfall 20-500 mV/s und ist eine wichtige Variable in der CV.

Da der Transport der aktiven Spezies an die Elektroden, die dort oxidiert oder reduziert werden, ausschließlich durch Diffusion erfolgt, wird der Probenlösung zur Sicherung der Leitfähigkeit ein Leitsalz beigelegt. Dabei hat sich Tetra-*n*-butylammoniumhexafluoridophosphat durchgesetzt, da es auch in aprotischen Lösungsmitteln verwendbar ist und sich durch eine außerordentlich hohe Zersetzungsspannung auszeichnet.^[75]

Gemessen wird in der CV mit einer Dreielektrodenanordnung. Dabei wird der Strom über die Arbeitselektrode und eine zusätzliche Gegenelektrode geführt. An die Arbeitselektrode wird während der Messung eine Dreiecksspannung angelegt (Abbildung 3.2a) und der Strom, der entsteht wird aufgezeichnet und gegen die vorgegebene Spannung aufgetragen. Sofern im Potentialbereich chemische Reaktionen ablaufen, fließt ein Faradayscher Strom und Stromspitzen werden beobachtet (Abbildung 3.2b). Wird der gemessene Strom gegen die Spannung aufgetragen erhält man ein charakteristisches Cyclovoltammogramm (Abbildung 3.2c).^[74]

An der Arbeitselektrode wird eine redoxaktive Spezies durch Elektronentransfer zur Elektrode oder zur Spezies oxidiert oder reduziert. Bei der Analyse des davon gemessenen Cyclovoltammogramms spielen zwei Prozesse eine wichtige Rolle: der heterogene Ladungstransfer an der Phasengrenze der Elektrode und des Elektrolyts und der diffusionsbedingte Massentransport.

Bei der Oxidation in Schema 3.1 nimmt mit ansteigendem Potential $E(t)$ an der Phasengrenze der Elektrode/Elektrolyt die Konzentration des Eduktes M^{II} ab und die des Produktes M^{III} zu. Durch die Verarmung von M^{II} wächst der Gradient und der Ladungsfluss steigt an. Wenn die Oberflächenkonzentration von M^{II} annähernd null wird, erreicht der Strom ein

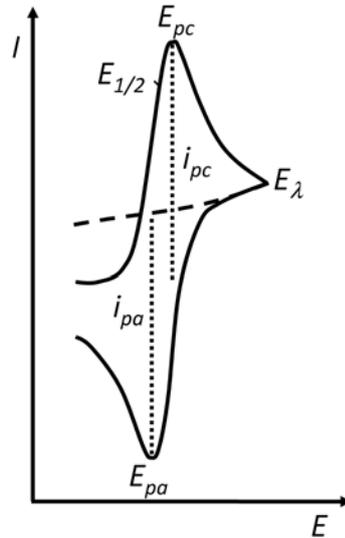
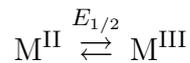


Abbildung 3.2: Cyclovoltammogramm eines reversiblen Ladungstransfers mit kathodischem (E_{pc}) und anodischem (E_{pa}) Spitzenpotential, kathodischem (i_{pc}) und anodischem (i_{pa}) Spitzenstrom, Umkehrpotential (E_{λ}) und Halbstufenpotential ($E_{1/2}$)^[75]



Schema 3.1: Oxidation und Reduktion eines Metallions

Maximum (i_{pc}). Das Potential hat dabei den Wert E_{pc} (Abbildung 3.2). Durch die sich ausbreitende Diffusionsschicht nimmt der Konzentrationsgradient nach dem Überschreiten von E_{pc} unabhängig vom Potential ab und der Strom sinkt.

Analoge Phänomene können bei umgekehrter Flussrichtung beobachtet werden. Die potentialabhängige Reduktion von M^{III} zu M^{II} führt zu einem negativen Strom, der einen Minimalwert erreicht (Abbildung 3.2). Die charakteristische Form des Cyclovoltammogramms kommt durch die potentialabhängige Änderung der Oberflächenkonzentration im Redoxsystem und der damit verbundenen, synchron ablaufenden Diffusionsprozesse zustande (Abbildung 3.2).^[75]

Im Normalfall wird das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ angegeben, das genau zwischen anodischem und kathodischem Spitzenpotential liegt.

$$E_{1/2} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \quad (3.16)$$

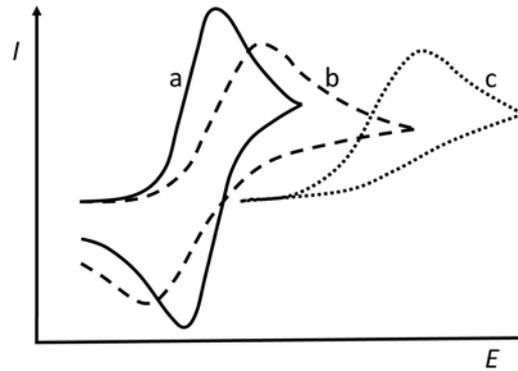


Abbildung 3.3: Cyclovoltammogramm eines a) reversiblen, b) quasireversiblen und c) irreversiblen Ladungstransfers^[75]

Eine weitere wichtige Größe ist die Peakbreite, die aus der Differenz zwischen anodischem und kathodischem Spitzenpotential berechnet wird:

$$\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa} \quad (3.17)$$

Allgemein wird zwischen reversiblen, quasireversiblen und irreversiblen Elektrodenreaktionen unterschieden.^[76] Im reversiblen Fall (Abbildung 3.3a) ist der heterogene Ladungstransfer so groß, dass sich an der Phasengrenze ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. Die Elektrodenreaktion verläuft diffusionskontrolliert und es gilt die *Nernstsche* Gleichung (Gleichung 3.18).

$$E = E^0 \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \quad (3.18)$$

Die quantitativen diagnostischen Kriterien für einen reversiblen Prozess sind:^[75]

- Die Spannungsspitzen E_{pa} und E_{pc} sind unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit v .
- Die Differenz der Peakspannungen ΔE_p ergibt (nach der Formel 3.19) 56.5 mV für eine Ein-Elektronen-Reaktion bei Raumtemperatur.

$$\Delta E_p = \frac{2.3RT}{nF} = \frac{56.5}{n} \text{ mV}(25^\circ\text{C}) \quad (3.19)$$

- Das Verhältnis der Stromspitzen $i_{pa}/i_{pc} \approx 1$.

- Die Stromspitzen i_{pa} und i_{pc} sind proportional zur Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit \sqrt{v} .

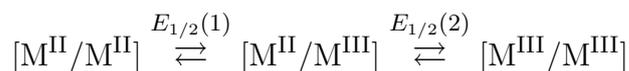
Im quasireversiblen Fall (Abbildung 3.3b) bestimmt sowohl der Massentransport als auch der heterogene Ladungstransfer die Elektrodenreaktion. Durch Änderung der Vorschubgeschwindigkeit v , durch welche die Zeitskala der CV-Messung stark beeinflusst wird, können teilweise sowohl diffusions- als auch durchtrittskontrollierte Elektrodenreaktionen - je nachdem welcher Prozess dominiert - gemessen werden. Die Spitzenpotentiale E_{pc} und E_{pa} ändern sich so mit der Vorschubgeschwindigkeit v und sind nicht mehr konstant. Das Verhältnis der Stromspitzen i_{pa}/i_{pc} bleibt jedoch ungefähr bei eins.

Im irreversiblen Fall (Abbildung 3.3c) ist die Durchtrittsgeschwindigkeit der Elektronen an der Elektrode so klein, dass entweder nur noch der kathodische oder der anodische Ladungstransfer gemessen werden kann. Der Strom ist durchtrittskontrolliert und an der Phasengrenze kann sich kein thermodynamisches Gleichgewicht mehr einstellen.^[75]

Eine sehr wichtige Anwendung der CV-Messungen ist die Untersuchung von Komplexen mit mehr als einem Metallzentrum. Hierbei können wichtige Aussagen zur Kommunikation der Metallzentren untereinander getroffen werden.

Die Robin-Day-Klassifizierung teilt geladene gemischtvalente Metall-Komplexe nach dem Ausmaß der Delokalisierung der Ladung in drei Hauptklassen.^[77] Metall-Komplexe der Klasse I zeigen deutlich lokalisierte M^{II} und M^{III} Zentren und keine elektronische Metall-Metall-Wechselwirkung. In Klasse III Verbindungen dagegen ist die positive Ladung vollständig delokalisiert, sodass zwei äquivalente Metallzentren mit der Oxidationsstufe $+2.5$ resultieren (Abbildung 3.4). Zwischen diesen beiden Extremfällen sind eine Reihe Zwischenklassen bekannt. Die meisten Metalloccen-Komplexe gehören zu den Klassen I und II.

$$\Delta E_{1/2} = E_{1/2}(2) - E_{1/2}(1) \quad (3.20)$$



Schema 3.2: Erste und zweite Oxidation und Reduktion eines zweikernigen Metall-Komplexes

Eine wichtige Größe in der Diskussion um die Wechselwirkung der Metallzentren in zweikernigen Metall-Komplexen ist auch die Separation der Peaks $\Delta E_{1/2}$ und beschreibt die Dif-

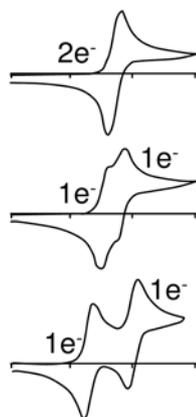


Abbildung 3.4: Robin-Day-Klassifizierung von CV Prozessen; oben: Klasse I: die Ladung ist auf einem Metallzentrum lokalisiert; Mitte: Klasse II: die Ladung ist leicht auf beide Metallzentren delokalisiert; unten Klasse III: die Ladung ist vollständig auf beide Metallzentren delokalisiert^[78]

ferenz zwischen zwei Redoxwellen. In Gleichung 3.20 beispielsweise den Unterschied zwischen erster und zweiter Oxidation (Schema 3.2).

4 Kenntnisstand

4.1 Nickelocen

Die erstmalige Synthese von Nickelocen gelang *Fischer* und *Wilkinson* 1953 zeitgleich.^[79,80] Nickelocen ist paramagnetisch und mit 20 Valenzelektronen (VE) das valenzelektronenreichste Metallozen.

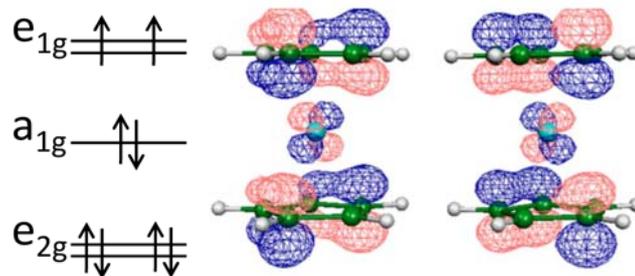


Abbildung 4.1: Besetzung der Grenzorbitale im Nickelocen (links); Die beiden entarteten SO-MO (Singly Occupied Molecular Orbital) des Nickelocens nach Berechnungen von *Hrobarik* (rechts)^[81]

MO-Rechnungen ergaben, dass die beiden ungepaarten Elektronen, ein entartetes Paar antibindender MO (e_{1g}^*), mit hauptsächlich (90%) Nickel-3d Charakter, besetzten.^[82-85]

Die Anwesenheit von zwei ungepaarten Elektronen konnte in magnetischen Messungen mit einem experimentell ermittelten $\mu_{eff} = 2.8(\pm 0.2) \mu_B$ bestätigt werden.^[86-88] Oberhalb von 70 K zeigte Nickelocen paramagnetisches Verhalten und folgte dem *Curie-Weiss*-Gesetz. Unterhalb von 70 K wurde eine starke Abweichung gefunden. Die Ursache dieser Abweichung wurde in der Literatur unterschiedlich interpretiert. *Prins* begründete dies mit einer starken Nullfeldaufspaltung,^[87] während *Baltzer* und *Hulliger* die Abweichung auf eine intermolekulare ferromagnetische Kopplung zu benachbarten Nickelocen-Molekülen im Kristall zurückführten.^[89]

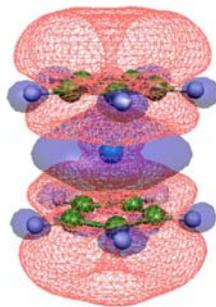


Abbildung 4.2: Spindichteverteilung im Nickelocen nach Berechnungen von *Hrobarik*^[81]

Nussbaum und *Voitländer* scheiterten beim Versuch ein ESR-Signal von Nickelocen aufzunehmen und begründeten das mit der axialen Nullfeldaufspaltung.^[90] *Ammeter* und *Swalen* verwendeten Nickelocen als ESR-stummen Wirt bei ESR-Messungen von Cobaltocen und fanden andere g -Werte als in Ferrocen, was sie auf eine intermolekulare Kopplung des Triplett-Systems des Wirtes mit dem Dublett-System des Cobaltocens zurückführten.^[91]

Eine Konsequenz der ungepaarten Elektronen ist die extrem große chemische Verschiebung der Ringprotonen des Nickelocens im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 4.3).^[92-95] Diverse Studien zeigten, dass dies durch die Delokalisierung der ungepaarten e_{1g} Elektronen in die π -Orbitale der Cp-Ringe (Abbildung 4.2) hervorgerufen wird.^[82,83,96-100]

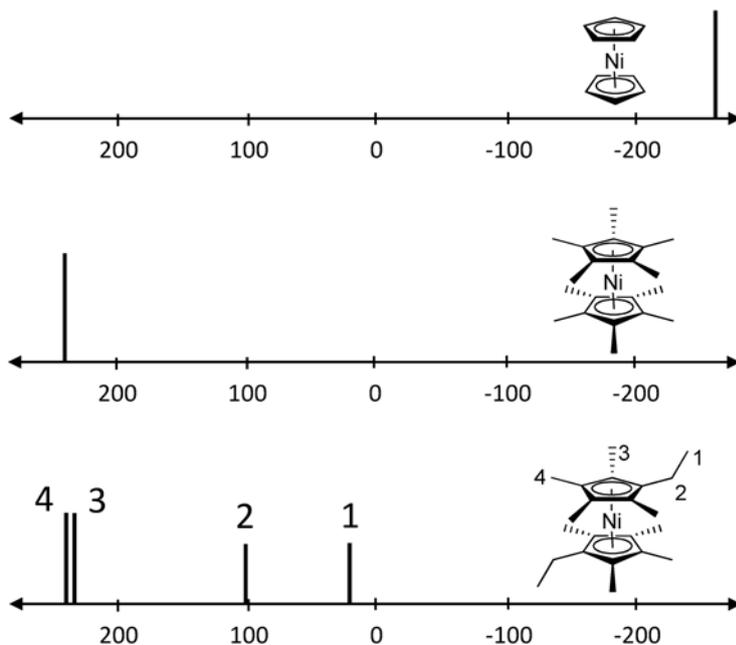


Abbildung 4.3: ^1H -NMR Verschiebung von Nickelocen (oben), Dekamethylnickelocen (mitte) und 1,1'-Diethyl-2,2',3,3',4,4',5,5'-oktamethylnickelocen (unten)^[101]

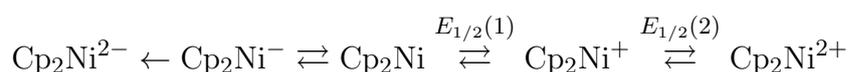
Nickelocen lässt sich chemisch^[102] sowie elektrochemisch^[86,103–107] zum 19-VE-Komplex oxidieren. Diese Spezies ist hochreaktiv und erste Versuche der weiteren Oxidation führten zum Zerfall der Verbindung.^[86] *Wilson* konnte jedoch die Existenz des 18-VE Dikations $\text{Cp}_2\text{Ni}^{2+}$ nachweisen. Das Cyclovoltammogramm in Acetonitril bei -40°C zeigte zwei reversible Ein-Elektronen-Prozesse für die erste und zweite Oxidation.^[108] Das Dikation $\text{Cp}_2\text{Ni}^{2+}$ ist ein extrem starkes Oxidationsmittel und aufgrund diverser Folgereaktionen an der Elektrode oberhalb von 0°C nicht stabil.

Geiger untersuchte den Einfluss des Lösungsmittels auf das Redoxverhalten von Nickelocen und berichtete von der dominanten Rolle der Polarität des Lösungsmittels für die Peakseparation ΔE_p , hervorgerufen durch die Destabilisierung der hoch geladenen Spezies $\text{Cp}_2\text{Ni}^{2+}$ in Lösungsmitteln mit geringerer Polarität. Donor-Lösungsmittel wie THF und Acetonitril gehen bei ausreichend hoher Temperatur eine chemische Reaktion mit $\text{Cp}_2\text{Ni}^{2+}$ ein.^[109]

Obwohl Nickelocen das valenzelektronenreichste Metallocen ist, lässt es sich dennoch am leichtesten reduzieren.^[110] *Gubin* berichtete erstmals über die Reduktion von Nickelocen und postulierte einen Zwei-Elektronen-Mechanismus. In Anwesenheit von Phenol als Protonenquelle konnte der $\eta^5\text{-}\eta^3$ -Komplex CpNiC_5C_7 nachgewiesen werden.^[111]

Holloway und *Geiger* bestätigten die Reduktion von Nickelocen, berichteten jedoch von einer Ein-Elektronen-Reduktion zum 21-VE-Komplex Cp_2Ni^- . Wie das Dikation ist diese Spezies hoch reaktiv und unterliegt Folgereaktionen, die bei tiefen Temperaturen unterdrückt werden können. Der Prozess bleibt jedoch irreversibel. Die große Separation der Oxidations- und Reduktionswellen, bestätigt einen langsamen Elektronen-Transfer mit anschließender Folgereaktion.^[110] *Payne* und *El Murr* untersuchten die Reduktion von Nickelocen unter Kohlenmonoxid-Atmosphäre und bestätigten einen Ein-Elektronen-Prozess.^[112]

Bard konnte bei -80°C in THF eine weitere Reduktion zum 22-VE-Komplex $\text{Cp}_2\text{Ni}^{2-}$ detektieren.^[113] Nickelocen ist damit innerhalb der CV-Zeitskala in fünf Oxidationsstufen stabil (Schema 4.1).



Schema 4.1: Redoxkaskade von Nickelocen

Die Chemie von Nickelocen ist dominiert von Reaktionen, die zu einem Verlust von Elektronen in der Koordinationssphäre des 20 VE-Komplexes und somit meist zu stabilen 18

VE-Komplexen führt. Im Allgemeinen handelt es sich dabei um Cp-Verlust, Ring-Addition und Ligand-Transfer-Reaktionen.^[85]

Die Labilität des ersten Cp-Liganden ist vermutlich auf die elektronische Struktur von Nickelocen zurückzuführen. Die Besetzung der antibindenden e_{1g}^* Orbitale schwächt die Nickel-Kohlenstoff-Bindung.^[114]

Die Reaktion von Nickelocen mit Organolithium- oder Organomagnesium-Verbindungen MR (M = Li, MgX) führt zunächst zu einem Cp-Austausch mit der Gruppe R und somit zu Komplexen der Formel CpNiR. Diese Verbindungen besitzen nur 16-VE, sind extrem instabil und reagieren sofort weiter. Die wichtigste Folgereaktion ist die Hydrid-Eliminierung, die meist mit der Bildung von μ -Cp-verbrückten Nickel-Clustern und zweikernigen Komplexen wie in Abbildung 4.4 einher gehen.^[115–117] Solche μ -Cp-verbrückten Komplexe sind auch von Palladium und Platin bekannt.^[118] Die CpNiR Abbau- oder Folgereaktionen führen im Allgemeinen zu einem Gemisch einer Vielzahl von Verbindungen, wodurch die Isolierung reiner Substanzen sehr schwierig wird.^[114]

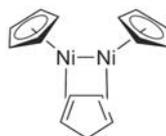
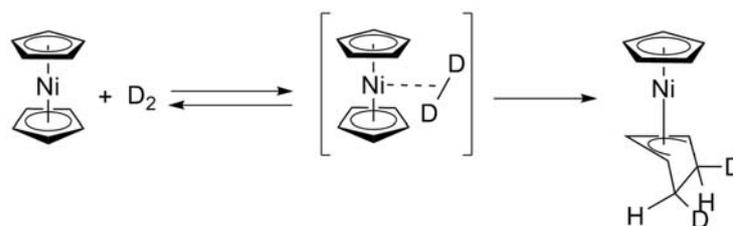


Abbildung 4.4: μ -Cp-Nickel-Cluster

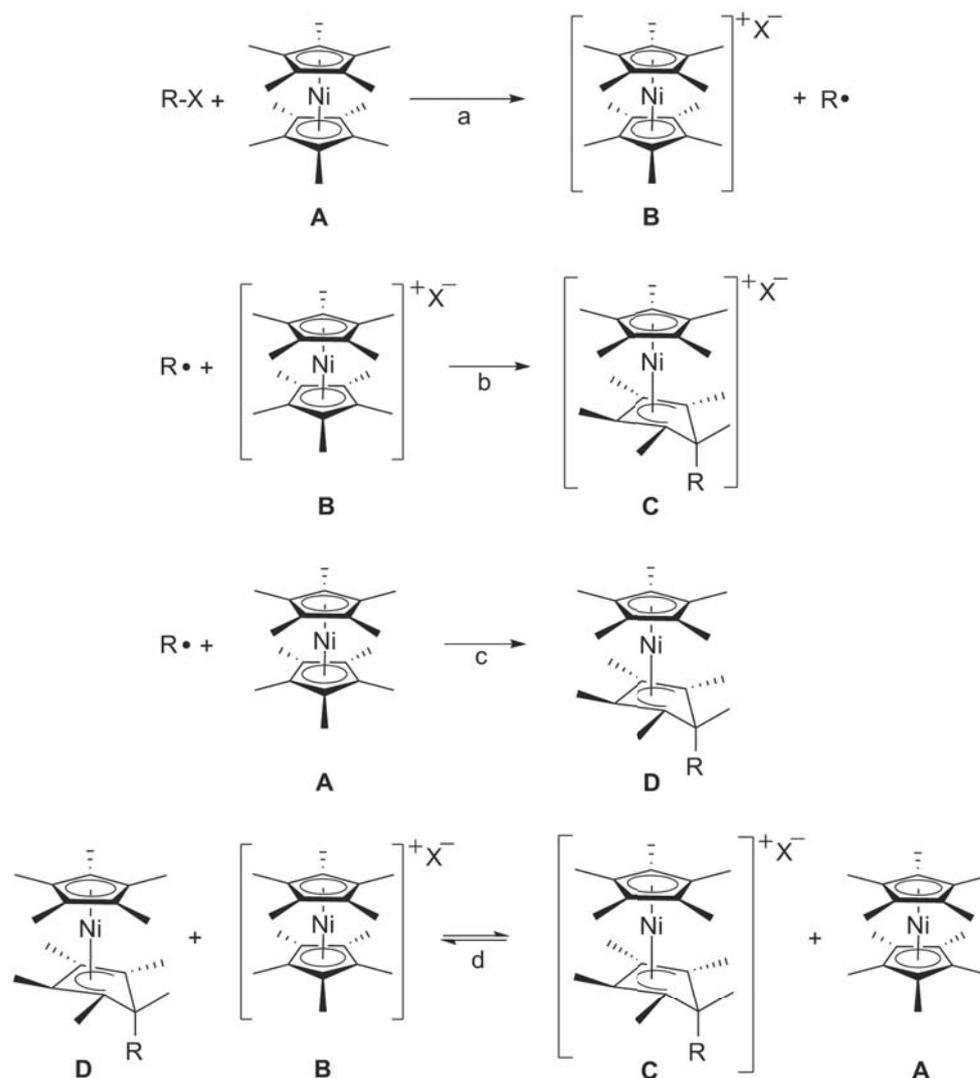
Die Reaktion von Nickelocen mit Wasserstoff führt zu einer Addition des Wasserstoff-Moleküls an einen Cp-Ring. Im gebildeten Komplex CpNiC_5H_7 hat sich die Koordination des Nickels von η^5 auf η^3 am C_5H_7 -Liganden reduziert.^[119] Die *cis*-Addition des H_2 -Moleküls konnte mittels Deuterium-Markierung bewiesen werden (Schema 4.2).^[120] Hierfür wurde ein Übergangszustand postuliert, bei dem das D_2 -Molekül am Nickelzentrum koordiniert wird, wodurch die Addition nur in *cis*-Position des Cp-Liganden möglich ist.

Koelle berichtete von der Reaktion des Dekamethylnickelocens mit Alkylhalogeniden RX, dass unter Addition des Alkylrestes R an einen Cp^* -Liganden zum kationischen Komplex $[\text{Cp}^*\text{NiCp}^*\text{R}]\text{X}$ reagiert (Schema 4.3).^[121,122] Den Autoren zufolge wird die Reaktion durch einen Elektronentransfer eingeleitet, indem der Elektronenüberschusskomplex Dekamethylnickelocen (**A**) ein Elektron auf das Alkylhalogenid R-X überträgt. Dieses spaltet den Alkylrest R radikalisch ab, der in der Folge eine C-C-Verknüpfung eingeht. Das Radikal addiert sich entweder direkt an das entstandene Dekamethylnickelocenium-Kation (**B**) oder an Dekamethyl-



Schema 4.2: Mechanismus der *cis* Addition von D_2 an Nickelocen nach *Barnett*^[120]

nickelocen (**A**), dabei ändert sich beim Cp-Liganden die Haptizität von η^5 auf η^4 . Bei der Addition an das Kation **B** entsteht das stabile, (Pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(pentamethyl- η^4 -cyclopentadienyl)nickel(III)-Kation **C** mit 18 Valenzelektronen (b). Die Radikaladdition an Dekamethylnickelocen (**A**) führt zum neutralen (Pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(pentamethyl- η^4 -cyclopentadienyl)nickel(II)-derivat (**D**) mit 19 VE (c), das mit Dekamethylnickelocenium (**B**) in einem weiteren reversiblen Redoxschritt ebenfalls zum stabilen Kation **C** oxidiert wird (d). Das Dekamethylnickelocenium-Kation (**B**) wird dabei zum Dekamethylnickelocen (**A**) reduziert. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei dieser Reaktion ist die Bildung des Radikals (a).



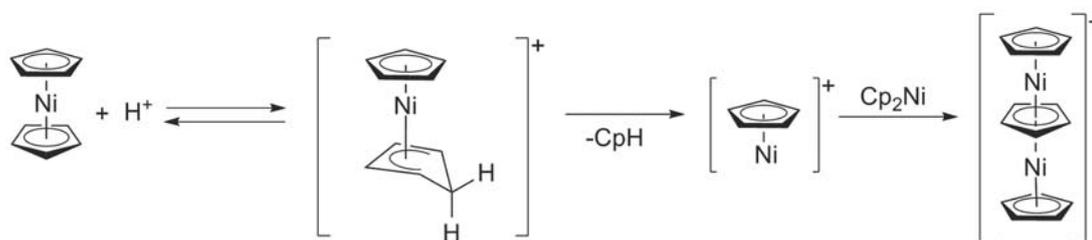
Schema 4.3: Radikalischer Mechanismus der Additionsreaktion von Alkylhalogeniden an Dekamethylnickelocen nach Kölle^[121,122]

Fischer beschrieb einen Ligand-Transfer bei der Reaktion von Nickel-tetracarbonyl mit Nickelocen, der zum dimeren Carbonyl-verbrücktem Komplex $[CpNi(CO)]_2$ führte.^[123]

Ivchenko berichtete von der Verwendung Nickelocens als Cp-Transferreagenz für geminale Halogenide wie Ph_2CCl_2 in Anwesenheit von Triphenylphosphin unter Bildung des Halbsandwichkomplexes $CpNiCl(PPh_3)$.^[124] Derartige Reaktionen sind schon bekannt. Werner und Salzer beschrieben die Reaktion von Nickelocen mit Triphenylmethylchlorid, die zu Triphenylmethylcyclopentadien führte.^[125,126]

Die Reaktion von Triphenylmethylhexafluoridophosphat dagegen führte zum ersten bekannten Tripledecker-Sandwich-Komplex $[Cp_3Ni_2]PF_6$.^[127] Das selbe Produkt wurde bei der Umsetzung mit Tetrafluoridoborsäure BF_4 erhalten.^[128] Der Mechanismus läuft über eine Protonierung des Nickelocens und einem Cp-Ni-Halbsandwich-Komplex, der mit einem

weiteren Nickelocen-Molekül zum Ni-Tripledecker reagiert (Schema 4.4).^[126]



Schema 4.4: Mechanismus der Ni-Tripledecker Bildung

Bei einem halben Äquivalent Tetrafluoridoborsäure wird der Tripledecker $[\text{Cp}_3\text{Ni}_2]\text{BF}_4$ gebildet, bei einem äquivalent der Halbsandwich-Komplex $[\text{CpNi}]\text{BF}_4$. Die revolutionäre Struktur des Tripledeckers konnte später von *Salzer* bestätigt werden.^[129] Der Komplex Cp_3Ni_2^+ besitzt 34-VE und ist somit diamagnetisch.^[126] Sowohl der Tripledecker-Komplex Cp_3Ni_2^+ , als auch der Halbsandwich-Komplex $[\text{CpNi}]\text{BF}_4$ werden als Cp-Ni-Transferreagenzien eingesetzt.^[130]

Nickelocen lässt sich mit Ferroceniumsalsen leicht zum 19-VE-Komplex Nickeloceniumkation oxidieren. Mit starken Oxidationsmitteln wie Iod erfolgt jedoch der Zerfall. Cobaltocen und Ferrocen dagegen bilden mit Iod stabile Salze der Formel $[\text{Cp}_2\text{M}]\text{I}_3$ oder $[\text{Cp}_2\text{M}]\text{I}$.^[131]

Mit Natriumamalgam kann Nickelocen reduziert werden. Das Anion Cp_2Ni^- ist jedoch so reaktiv, dass es sofort protoniert wird. Dabei entsteht der schon bei elektrochemischen Untersuchungen postulierte Komplex η^5 -Cyclopentadienyl- η^3 -cyclopentadienylnickel(II) CpNiC_5H_7 , der von *Dubeck* nachgewiesen werden konnte.^[132]

4.2 Verbrückte Sandwich-Komplexe

Die Metall-Metall-Wechselwirkung wurde in einer ganzen Reihe unterschiedlich verbrückter, zweikerniger Sandwich-Komplexe untersucht.

In einigen dieser Systeme findet eine rein elektrostatische Wechselwirkung statt, bei anderen tritt eine komplette Delokalisierung über beide Metallzentren ein. Generell ist in Komplexen mit kurzem Metall-Metall-Abstand und einer rigiden Anordnung zueinander eine stärkere Kommunikation zwischen den Metallzentren zu erwarten. Sowohl „Through-Bond“ Effekte über die Brücke als auch „Through-Space“ Wechselwirkungen durch den Raum spielen dabei eine wichtige Rolle.^[73]

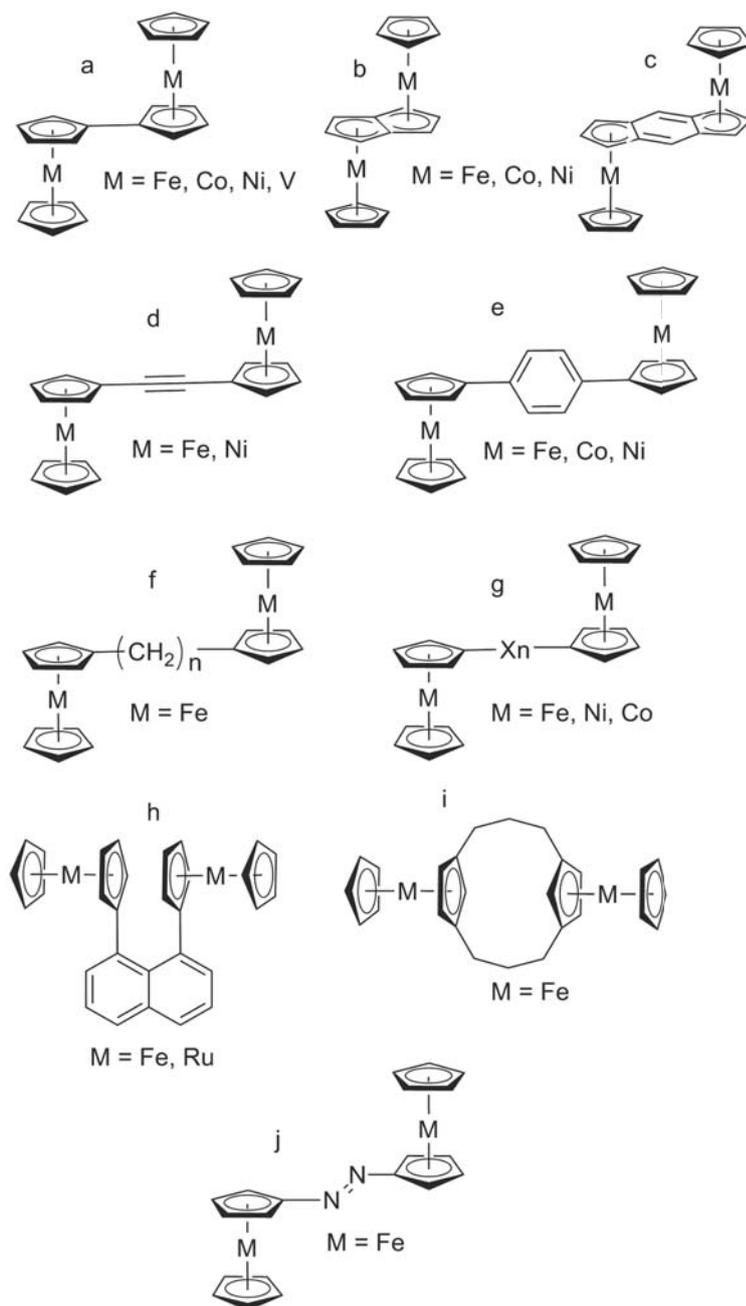


Abbildung 4.5: Zweekernige Metallocene mit unterschiedlichen Brücken: a) Fulvalen, b) Pentalen, c) *s*-Indacen, d) Acetylenbrücke, e) Phenylbrücke, f) gesättigte Kohlenwasserstoffe, g) Heteroatombrücke, h) Naphthalinbrücke, i) Cyclophane, j) photochrome Brücke. Die Substituenten der Cp-Liganden wurden für eine bessere Übersicht weggelassen.

Sandwich-Komplexe mit Fulvalenyl-, Pentalenyl- oder Phenyl-Brücke zeigen aufgrund ihrer planaren, delokalisierten Liganden eine ausgeprägte elektronische Kommunikation zwischen den Metallzentren (Abbildung 4.5).^[133]

4.2.1 Fulvalen-verbrückte Metallocene

Zu den sogenannten Bimetalloenen (Abbildung 4.5a) gehören Bis(cyclopentadienylmetall)-fulvalen-Komplexe ($\text{Fv}(\text{MCp})_2$), in denen zwei Metallocene über eine Einfachbindung miteinander verknüpft sind.^[133]

Bimetalloene gelten als Modellverbindungen für komplexe Fulvalenyl-Polymere und wurden daher ausführlich hinsichtlich ihrer elektronischen und magnetischen Eigenschaften erforscht.^[73] Durch das planare delokalisierte Fulvalen-Gerüst zeigen diese Verbindungen eine exzellente elektronische Wechselwirkung zwischen den Metallzentren. Biferrocen zeigt im Cyclovoltammogramm für die erste und zweite Oxidation je einen Ein-Elektronen-Übergang, dessen Separation 330 mV beträgt.^[134]

Mit geeigneten Gegenionen wie Triiodid ist es möglich, die gemischtvalente Spezies $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ abzufangen und sogar zu kristallisieren.^[135]

Mittels VT ^1H -NMR-Spektroskopie konnte *Köhler* zeigen, dass die magnetische Wechselwirkung zwischen den Metallzentren in $\text{Fv}(\text{VCp}^*)_2$ und $\text{Fv}(\text{CoCp}^*)_2$ sehr klein ist. Die chemische Verschiebung in den ^1H -NMR-Spektren ähnelt denen der entsprechenden Pentamethylmetalloenen. Die graphische Darstellung der chemischen Verschiebung δ als Funktion der reziproken Temperatur T^{-1} zeigt einen linearen Zusammenhang und damit *Curie*-Verhalten der Cobalt und Vanadium-Verbindungen.^[136] Das ^1H -NMR-Spektrum des entsprechenden Nickel-Komplexes $\text{Fv}(\text{NiCp}^*)_2$ dagegen unterschied sich signifikant von dem des Pentamethylnickelocens. Die chemische Verschiebung δ ist nur halb so groß und die Signale sind deutlich schmaler (für $(\text{Fv}(\text{NiCp}^*)_2)$: $\delta_{\text{Fv}298}^{\text{para}} = -122/-100$ ppm, $\delta_{\text{Cp}^*298}^{\text{para}} = 118$ ppm; für CpNiCp^* : $\delta_{\text{Cp}298}^{\text{para}} = -210$ ppm, $\delta_{\text{Cp}^*298}^{\text{para}} = 233$ ppm). Auch das Temperaturverhalten der Signale unterscheidet sich maßgeblich. Es gibt keinen linearen Zusammenhang zwischen der chemischen Verschiebung und der reziproken Temperatur und damit kein *Curie*-Verhalten in $\text{Fv}(\text{NiCp}^*)_2$.^[136]

Die Kopplung kann mit Hilfe der Substituenten noch etwas justiert werden. So ist dieser Effekt beim Binickelocen ($\text{Fv}(\text{NiCp})_2$) nicht so stark ausgeprägt. *Köhler* publizierte ^1H -NMR-Spektren, in denen die chemische Verschiebung der Fulvalenprotonen größer ist als beim methylierten Produkt, jedoch deutlich kleiner als beim Nickelocen selbst ($\text{Fv}(\text{NiCp})_2$: $\delta_{\text{Fv},298}^{\text{para}} = -160/-133$ ppm $\delta_{\text{Cp},298}^{\text{para}} = -140$ ppm; NiCp_2 $\delta_{298}^{\text{para}} = -250$ ppm). Die große chemische Verschiebung weist klar auf ein paramagnetisches Produkt hin.^[63,136]

Zu einem völlig anderen Ergebnis ist *Schottenberger* gekommen. Er postulierte einen diamagnetischen Zustand des Binickelocens und beschrieb völlig andere Werte für die chemische Verschiebung ($\delta^{\text{dia}} = 0.67/0.23/-0.28$ ppm).^[130] Das beschriebene Produkt war extrem luftempfindlich und in den meisten organischen Lösungsmitteln nicht lange stabil. Elektroche-

mische Messungen zeigten keine Wechselwirkung zwischen den Metallzentren.^[130]

Auch über den Magnetismus des Bis(fulvalen)dinickel-Komplexes Fv_2Ni_2 gibt es in der Literatur unterschiedliche Angaben. *Smart* beschreibt einen diamagnetischen Zustand und erklärt dies mit der Bis(η^4 -butadienyl)nickel-Resonanzformel oder einer sehr starken Wechselwirkung.^[137]

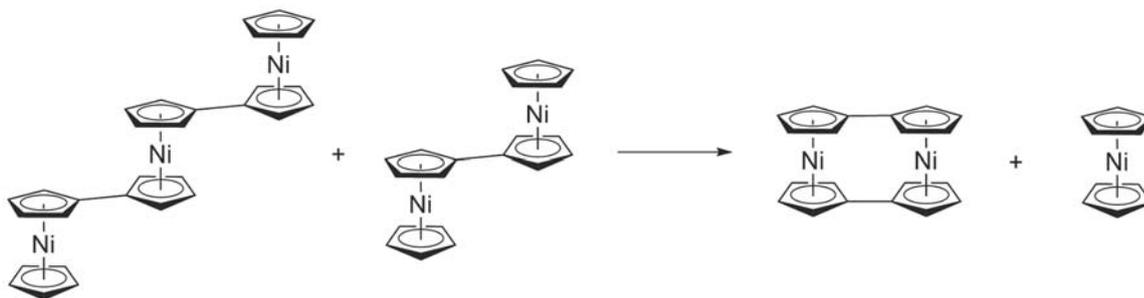
Sharp konnte in der Molekülstruktur des Fv_2Ni_2 signifikant alternierende Nickel-Kohlenstoffbindungs-längenunterschiede feststellen, die auf einen ausgeprägten Anteil der Bis(η^4 -butadienyl)nickel-Koordination hinweisen und somit die Theorie von *Smart* bestätigen würde.^[138]

Köhler dagegen beschrieb ein paramagnetisches Verhalten im 1H -NMR Spektrum der Divanadium-, Dichrom- und Dinickelkomplexe und postulierte einen Singulett-Grundzustand mit thermisch populierte Triplet-Zustand.^[139]

Auch eingehende theoretische Studien von *Müller-Westerhoff* und *Böhm* konnten die Situation nicht eindeutig klären.^[140,141]

Das Bis(fulvalen)dinickel-Monokation $Fv_2Ni_2^+$ zeigt sowohl im Festkörper als auch in Lösung paramagnetisches Verhalten. Das magnetische Moment ist konsistent mit einem ungepaarten Elektronen.^[137]

Eine Besonderheit des Bis(fulvalen)dinickel-Komplexes ist seine Stabilität in Lösung. So konnte *Köhler* nach acht Wochen aus einem Gemisch aus Binickelocen $Fv(NiCp)_2$ und dem dreikernigen Komplex $Fv_2(NiCp)_2Ni$ nur noch Bis(fulvalen)dinickel Fv_2Ni_2 und Nickelocen nachweisen (Schema 4.5).^[63]



Schema 4.5: Umlagerung des Binickelocens und dem dreikernigen Komplex $Fv_2(NiCp)_2Ni$ zu Bis(fulvalen)dinickel Fv_2Ni_2 und Nickelocen nach *Köhler*^[63]

4.2.2 Pentalen- und Indacen-verbrückte Metallocene

Manriquez und *Bunel* synthetisierten die Eisen, Cobalt und Nickelkomplexe des Bis(pentamethylcyclopentadienylmetall)pentalen $\text{Pn}(\text{MCp}^*)_2$ (Abbildung 4.5 b), sowie beide Formen des Bis(pentamethylcyclopentadienylmetall)indacen *as*- $\text{Ic}(\text{MCp}^*)_2$ und *s*- $\text{Ic}(\text{MCp}^*)_2$ (Abbildung 4.5 c) und studierten an ihnen die intermolekulare Wechselwirkungen.^[142,143]

Elektrochemische Messungen ergaben eine sehr große Potentialdifferenz ($\Delta E_{1/2} = 860$ mV für $\text{Pn}(\text{NiCp}^*)_2$) und damit einen Hinweis auf eine extrem große Metall-Metall-Wechselwirkung in den Pentalen Komplexen.^[143]

Ebenfalls starke Metall-Metall-Wechselwirkung wurden für die Indacen-Verbindungen beobachtet. Diese waren jedoch nicht so ausgeprägt wie bei den Pentalen-Komplexen. Für die beiden Nickel-Komplexe wurden Peakseparationen $\Delta E_{1/2} = 570$ mV (*s*- $\text{Ic}(\text{NiCp}^*)_2$) und $\Delta E_{1/2} = 550$ mV (*as*- $\text{Ic}(\text{NiCp}^*)_2$) ermittelt.^[143]

Alle neutralen Pentalen-Komplexe und auch die Diktionen der Cobalt- und Nickel-Verbindung sind diamagnetisch, sodass von einer starken Kopplung zwischen den Metallen auszugehen ist. Eine direkte Metall-Metall-Bindung konnte aufgrund der Strukturdaten der Eisen- und Cobalt-Komplexe ausgeschlossen werden. Stattdessen wurde eine starke „Through-Bond“-Wechselwirkung über die Pentalenbrücke postuliert.^[142]

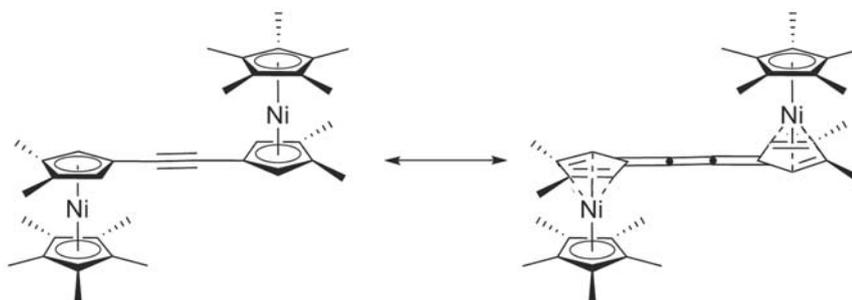
Die Molekülstruktur der Nickel-Indacen-Verbindungen zeigte eine starke Verschiebung des Nickelatoms aus dem Zentrum der Cp-Ringe der Indacenlinker. Im Zusammenhang mit einem nicht mehr planarem Indacen-Systemen, wurde daraus eine η^3 -Allyl-Koordination des Nickels geschlossen. Dies würde zu einem 18-VE für jedes Nickel-Zentrum führen und somit zu einer diamagnetischen Verbindung. Magnetische Messungen konnten dies jedoch nicht bestätigen. Das gemessene magnetische Moment wies auf zwei ungepaarte Elektronen hin, dies würde für eine η^4 -Butadienyl-Koordination des Nickel sprechen, wurde durch die Kristallstruktur jedoch nicht bestätigt und von *Manriquez* nicht weiter diskutiert.^[143]

Katz konnte die Bis(pentalen)dimetall Komplexe von Cobalt und Nickel darstellen.^[144] Der Nickel-Komplex ist diamagnetisch. Da die Kristallstruktur nicht bestimmt werden konnte, sind die geometrischen und elektronischen Strukturen nicht vollständig geklärt.^[73] Es wurde aber eine η^3 -Allyl- η^5 -cyclopentadienyl-Koordination postuliert, die zu einem diamagnetischen Komplex führen würde in dem beide Nickel-Zentren 18-VE besitzen.

4.2.3 Acetylen-verbrückte Metallocene

Die Metall-Metall Wechselwirkung über ungesättigte Kohlenstoffbrücken ist deutlich stärker als über gesättigte Linker und weniger ausgeprägt abstandsabhängig.

Bunel stellte Acetylen-verbrückte Bisferrocen- und Bisnickelocen-Komplexe dar (Abbildung 4.5 d).^[142] Elektrochemische Untersuchungen zeigten eine relativ große Separation der



Schema 4.6: Postulierte Struktur des Acetylen-verbrückten Bisnickelocens nach *Bunel*^[142]

Redoxpotentiale der ersten und zweiten Oxidation des Komplexes $\Delta E_{1/2} = 265$ mV, was für eine relativ große Metall-Metall-Wechselwirkung spricht. In der Molekülstruktur des Nickel-Komplexes konnten zwei kurze und drei lange Nickel-Kohlenstoff Bindungen zum verbrückten Cp-Ring detektiert werden. Dies gab einen Hinweis auf einen Beitrag der η^4 -Koordination des verbrückten Cp-Ringes zur Struktur (Abbildung 4.6).

NMR-*Evans* Messungen des magnetischen Momentes in Lösung konnten jedoch vier ungepaarte Elektronen für diese Verbindung nachweisen, sodass davon auszugehen ist, dass bei Raumtemperatur keine messbare Reduktion des paramagnetischen Verhaltens erfolgt.^[142]

4.2.4 Phenylen-verbrückte Metallocene

Ward, *Manriquez* und *Bunel* synthetisierten eine Reihe Phenylen-verbrückter Metallocene und untersuchten die Metall-Metall-Wechselwirkungen.^[145,146]

Die Wechselwirkungen über den Phenylring zeigten große Unterschiede in *para*- und *meta*-substituierten Ringen. Elektrochemisch konnte im Cyclovoltammogramm für den *meta*-Ni₂-Komplex (Abbildung 4.6 b) nur eine Redoxwelle zum *meta*-Ni₂²⁺ als ein Zwei-Elektronen-Transfer beobachtet werden (Robin-Day Klasse I). Für den *para*-Ni₂-Komplex (Abbildung 4.6 a) konnten dagegen zwei getrennte Ein-Elektronen-Übertragungen für die erste und die zweite Oxidation detektiert werden ($\Delta E_{1/2} = 210$ mV in THF).^[145]

Ähnliche Ergebnisse, jedoch nicht so stark ausgeprägt lieferten die analogen Eisenverbindungen. Die korrespondierenden Cobalt-Komplexe zeigten dagegen weder in den *meta*- noch in den *para*-Komplexen eine Wechselwirkung und es wurden ausschließlich Zwei-Elektronen-Transferwellen beobachtet.^[145]

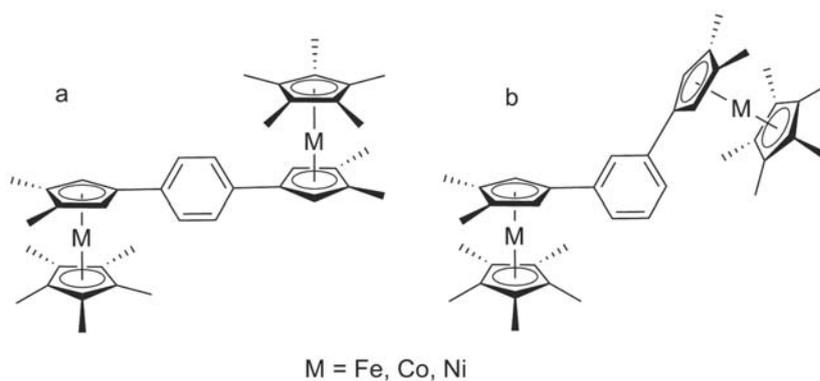


Abbildung 4.6: Phenylen-verbrückte Metallocene: a) in *para*- und b) in *meta*-Position

Die beiden Nickel-Komplexe konnten oxidiert und als Tetrafluoridborat-Salz $meta\text{-Ni}_2^{2+}$ und $para\text{-Ni}_2^{2+}$ erhalten werden. Sowohl die isoelektronischen $d^7\text{-}d^7$ -Komplexe $meta\text{-Co}_2/meta\text{-Ni}_2^{2+}$ und $para\text{-Co}_2/para\text{-Ni}_2^{2+}$ als auch die neutralen Nickel $d^8\text{-}d^8$ -Komplexe zeigten ähnliches magnetisches Verhalten.

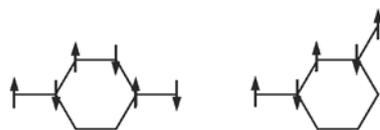


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der magnetischen Wechselwirkung über den Phenyling mittels Spinpolarisation a) *para*-Substitution führt zu antiferromagnetischer Wechselwirkung und b) *meta*-Substitution führt zu ferromagnetischer Wechselwirkung

Die *para*-Komplexe zeigten eine antiferromagnetische Kopplung mit einer Néeltemperatur $T_N \approx 85$ K. Dies kann mit Spinpolarisation über die Bindungen des Phenylinges erklärt werden (Abbildung 4.7 links). Die Messdaten der *meta*-Komplexe dagegen lieferten kein eindeutiges Ergebnis. Für die $d^7\text{-}d^7$ -Komplexe wurde ein antiferromagnetischer Grundzustand mit einem thermisch angeregtem Zustand mit entweder zwei unabhängigen $S = 1/2$ Spins (paramagnetischer Zustand) oder einem Triplett-Zustand mit $S = 1$ (ferromagnetische Kopplung) postuliert. Eine Ursache für den letzten Fall könnte ebenfalls die Spinpolarisation über die Bindungen sein (Abbildung 4.7 rechts).^[145] Für den neutralen Nickel $d^8\text{-}d^8$ -Komplex $meta\text{-Ni}_2$ gibt es noch andere Erklärungen. Im Festkörper sind die intramolekularen und intermolekularen Ni-Ni-Abstände etwa gleich groß. Eine intermolekulare Wechselwirkung könnte hier eine Rolle spielen, die Ursache des magnetischen Verhalten wird aber von *Manriquez*

nicht geklärt.^[145]

Bunel synthetisierte Metallocene mit einem Diphenyllinker. Die Kommunikation über beide Phenylringe war deutlich schwächer. Elektrochemisch konnte im Cyclovoltammogramm eine Peakseparation $\Delta E_{1/2} = 80$ mV zwischen erster und zweiter Oxidation des Eisenkomplexes beobachtet werden, wobei die Peaks nicht vollständig getrennt waren (Robin-Day Klasse II).^[147]

4.2.5 Metallocene mit gesättigten Kohlenwasserstoffbrücken

Eine Metall-Metall-Wechselwirkung über gesättigte Kohlenstoffbrücken (Abbildung 4.5 f) lässt sich nur noch elektrochemisch mittels Cyclovoltammetrie nachweisen. Die meisten dieser Verbindungstypen gehören jedoch zur Klasse I der Robin-Day-Klassifizierung. Messungen der magnetischen Suszeptibilität zeigten keinen Hinweis auf eine intramolekulare Wechselwirkung.^[73,148,149] Aus diesem Grund wird auf diese Systeme nicht weiter eingegangen.

Die Kommunikation über gesättigte Heteroatome (Abbildung 4.5 g) ist zwar größer als bei gesättigten Kohlenwasserstoffen, sie ist aber dennoch relativ gering. *Köhler* stellte dreikernige, meist heteronucleare Eisen, Cobalt, Nickel und Vanadium-Verbindungen mit Bis-Siliziumbrücken dar und untersuchte die magnetischen Eigenschaften. Die Ni-V-Ni-, Ni-Cr-Ni- und Ni-Ni-Ni-Komplexe zeigen alle eine schwache, antiferromagnetische Wechselwirkung.^[150–152]

4.3 Metallocene mit einer Kopf-an-Kopf-Anordnung

Diverse Zweikernkomplexe wurden entwickelt, in denen die Cp-Ringe der Metallocene übereinander mit einer parallelen Anordnung fixiert wurden und die Wechselwirkung somit in erster Linie durch den Raum „Through-Space“ erfolgt.^[153–155]

Für das [3²]-Metallocenophan in Abbildung 4.8a konnten transannulare Wechselwirkungen zwischen den π -Systemen der Ferrocen-Einheiten mittels UV-vis-Spektroskopie nachgewiesen werden.^[156]

Hopf und *Dannheim* publizierten einen verbrückten Bis-Indenyl-Komplex (Abbildung 4.8b), bei dem die Cp-Ringe zwar parallel zueinander, jedoch nicht übereinander gestapelt vorlagen.^[155]

Rosenblum entwickelte das Konzept der 1,8-disubstituierten Naphthalin-Derivate (Abbildung 4.8c), die zwei Metallocen-Komplexe in *peri*-Position tragen und diese somit in einer Kopf-an-Kopf-Anordnung fixieren. Da dieses Strukturprinzip auch für die Metallocen-Komplexe dieser Arbeit verwendet wurde, wird im Folgenden etwas ausführlicher über die

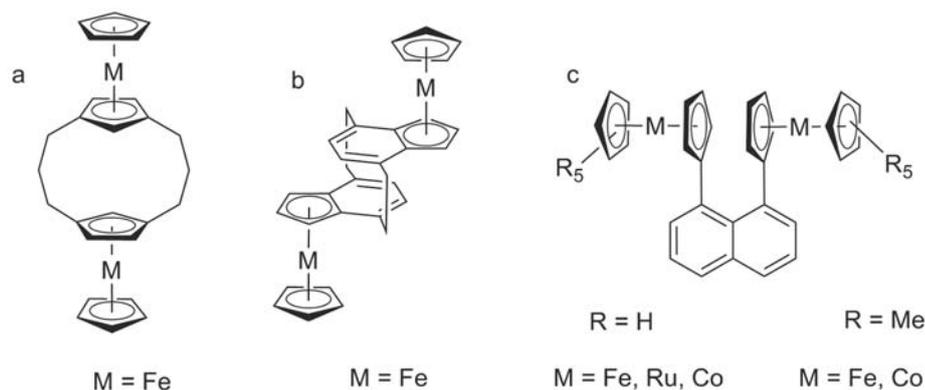


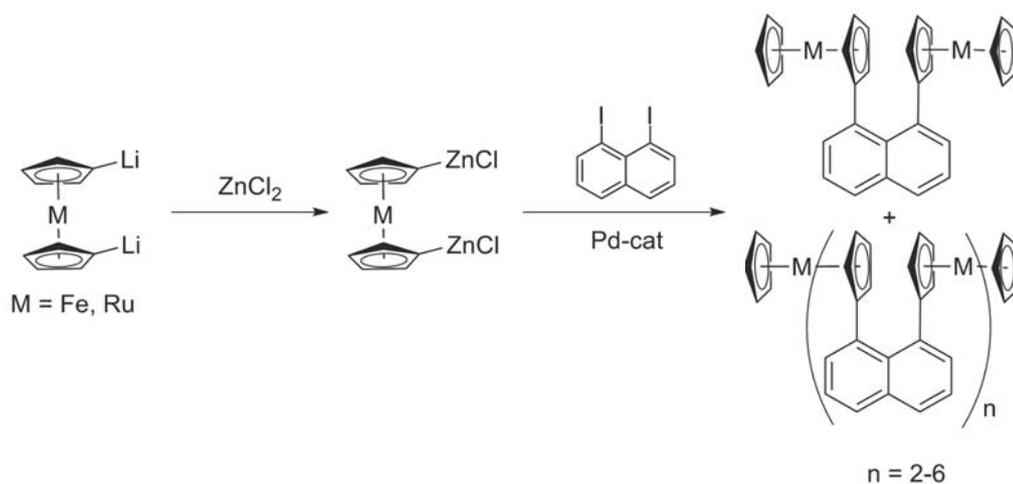
Abbildung 4.8: Metallocene mit einer Kopf-an-Kopf-Anordnung: a) Cyclophan, b) Bis-Indenyl-Komplex, c) Naphthalin-Komplex

Arbeiten von *Rosenblum* berichtet.

4.3.1 Naphthalin verbrückte Metallocene

Eines der Hauptziele von *Rosenblums* Arbeiten war die Entwicklung elektrisch leitender eindimensional-gestapelter organometallischer Polymere. Die Idee war, ein Polymer mit gemischtvalenten Metallocen-Systemen zu schaffen, bei denen die Metallocen-Untereinheiten durch die Kopf-an-Kopf-Anordnung durch den Raum miteinander wechselwirken („Through-Space“).^[157]

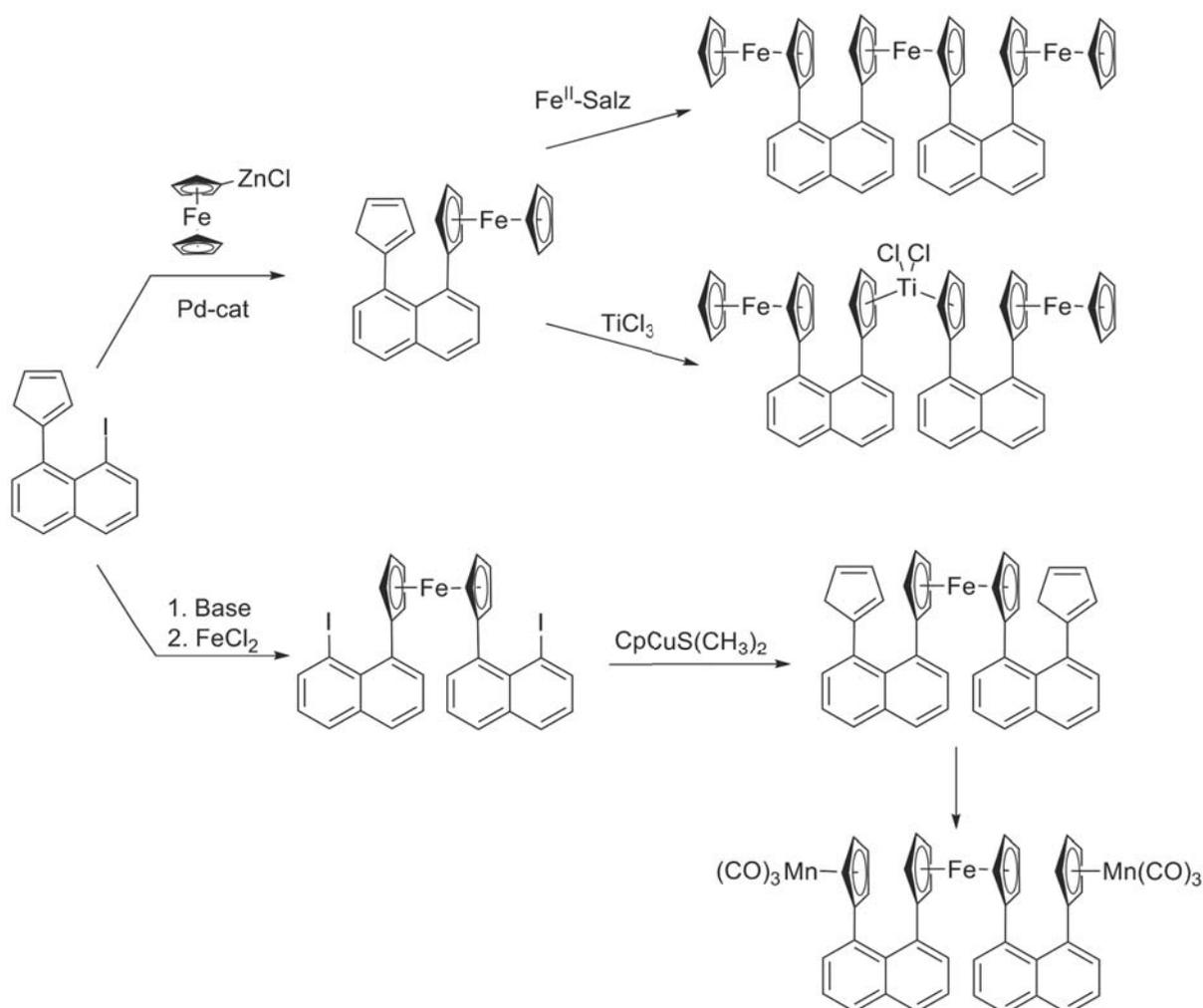
1,8-Bisferrocenylnaphthalin war der erste Bismetallocen-Komplex mit einer Kopf-an-Kopf-Anordnung. Bismetallocene dienten als monomere Modellverbindungen ihrer polymeren Analoga, von denen interessante physikalische und chemische Eigenschaften erwartet wurden.^[158]



Schema 4.7: Synthese von 1,8-Bismetallocenylnaphthalin und oligomere Derivate

Ein Gemisch verschiedener oligomerer Komplexe ($n = 2-6$) der Ferrocen- und Ruthenocen-Derivate sowie die Bismetallocen-Verbindungen konnte mittels einer palladiumkatalysierten *Negishi*-Kreuzkupplungsreaktion aus dem 1,1'-dimetallierten Metallocene ($M = \text{Fe}, \text{Ru}$) und 1,8-Diiodnaphthalin erhalten werden (Schema 4.7). 1,1'-Dilithiometalocen wurde hierzu *in-situ* mit Zinkdichlorid umgesetzt. Entscheidend für das Produktverhältnis bei der Kreuzkupplungsreaktion sind hierbei die Reaktionsbedingungen. Bei einem molaren Verhältnis des Zink(II)chlorides zum 1,1'-Dilithiometalocen von 2:1 war das Hauptprodukt der zweikernige Komplex, während bei einem Verhältnis von 1:1 hauptsächlich oligomere Komplexe gebildet wurden.^[159]

Mit dieser Methode ließen sich aufgrund der schlechten Löslichkeit der favorisierten polymeren Verbindung, nur oligomere Komplexe synthetisieren. Polymere mit höheren Massen konnten nicht erhalten werden.^[160,161]

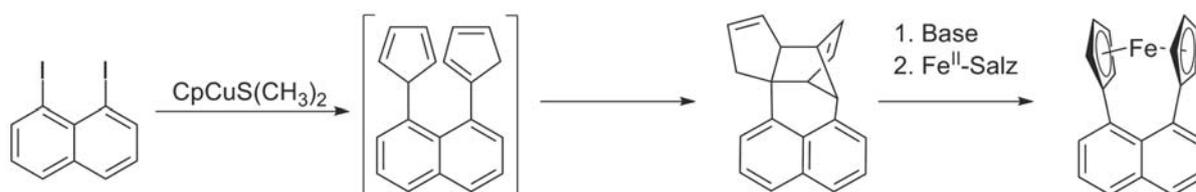


Schema 4.8: Synthese homo- und heteronukleare Eisen-Komplexe

Ein anderer Reaktionsweg, der auch die Synthese von Komplexen mit verschiedenen Metallzentren erlaubte, war die einfache Substitution einer Iod-Funktion im 1,8-Diodnaphthalin zum 1-Cyclopentadienyl-8-iodnaphthalin (Cp-Iod-Naphthalin)^[160] und anschließender *Negishi*-Kupplung mit Ferrocenylzinkchlorid zum 1-Cyclopentadienyl-8-ferrocenyl-naphthalin (Cp-Fc-Naphthalin). Ausgehend von diesem Precursor konnte durch Deprotonierung des Cp-Ringes und anschließender Umsetzung einerseits mit Eisen(II)chlorid die Triade Fe-Fe-Fe und andererseits Titan(III)chlorid der dreikernige Komplex Fe(TiCl₂)Fe synthetisiert werden (Schema 4.8 oben).^[162]

Das 1,1'-Bis(1''-cyclopentadienyl-8''-naphthyl)ferrocen konnte in zwei Stufen dargestellt werden. Ausgehend vom Cp-Iod-Naphthalin wurde zunächst durch Deprotonierung und Umsetzung mit Eisen(II)chlorid in sehr schlechten Ausbeuten 1,1'-Bis(8''-iod-1''-naphthyl)ferrocen erhalten, das durch Substitution beider Iodatome in den Precursor Cp₂Naphthyl₂Ferrocen überführt wurde, aus dem die Triade Mn-Fe-Mn synthetisiert werden konnte (Schema 4.8 unten).^[163] Aus den alkylierten Analoga des Precursors konnten Fe-Co und Fe-Ni Oligomere dargestellt werden. Die Alkylgruppen an den Cp-Ringen sorgten dabei für eine bessere Löslichkeit der Produkte.^[164,165]

Eine Syntheseroute für homonukleare Komplexe war die Darstellung von 1,8-Bis(cyclopentadienyl)naphthalin (Bis-Cp-Naphthalin). Beide Iodatome des 1,8-Diodnaphthalins wurden in einer Kreuzkupplungsreaktion mit Cyclopentadienylkupferdimethylsulfid substituiert. Das erhaltene Bis-Cp-Naphthalin konnte nicht isoliert werden, da sofort eine *Diels-Alder*-Reaktion stattfand (Schema 4.9).^[166] In einer *retro*-Diels-Alder-Reaktion mit *in-situ* Deprotonierung des entstandenen Di-Cp-Naphthalins in Anwesenheit eines Eisen(II)-Salzes wurde das 1,1'-(Naphthalin-1'',8''-diyl)ferrocen und oligomere Produkte erhalten (Schema 4.9).^[166]



Schema 4.9: Synthese des *ansa*-Ferrocens

Um die Löslichkeit zu erhöhen, wurden auch alkylierte Derivate dargestellt, die eine Synthese von Nickel- und Cobalt-Oligomeren (oder „light-weight-Polymeren“) ermöglichte.^[164] Der Nachteil dieser Synthese war die Entstehung eines Oligomer-Gemisches, das aufgrund der Empfindlichkeit der Produkte nicht getrennt werden konnte.

Eine weitere Arbeitsgruppe, die Naphthalin-verbrückte zweikernige Metall-Komplexe untersucht hat, ist die Gruppe um *Elschenbroich*. Ihr Ansatz zur Untersuchung der intramolekularen Wechselwirkungen war ein Vergleich zwischen 1,8-Bis([5]-trovacenyl)naphthalin, 1,5-Bis([5]-trovacenyl)naphthalin und 1,3-Bis([5]-trovacenyl)benzol (Abbildung 4.9).^[167]

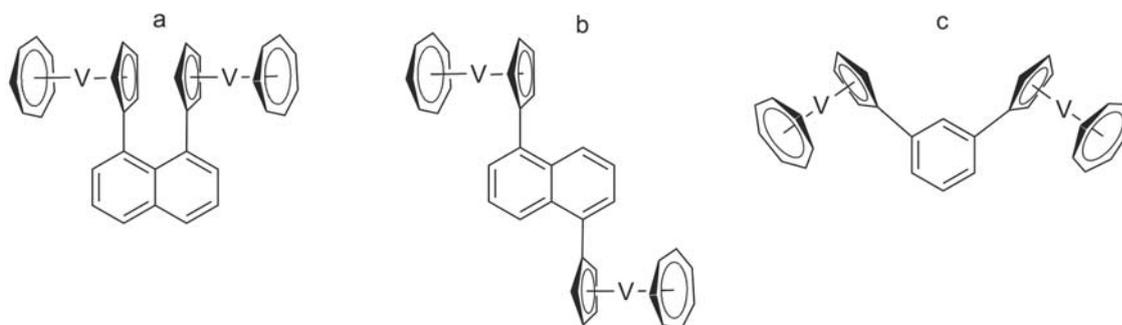


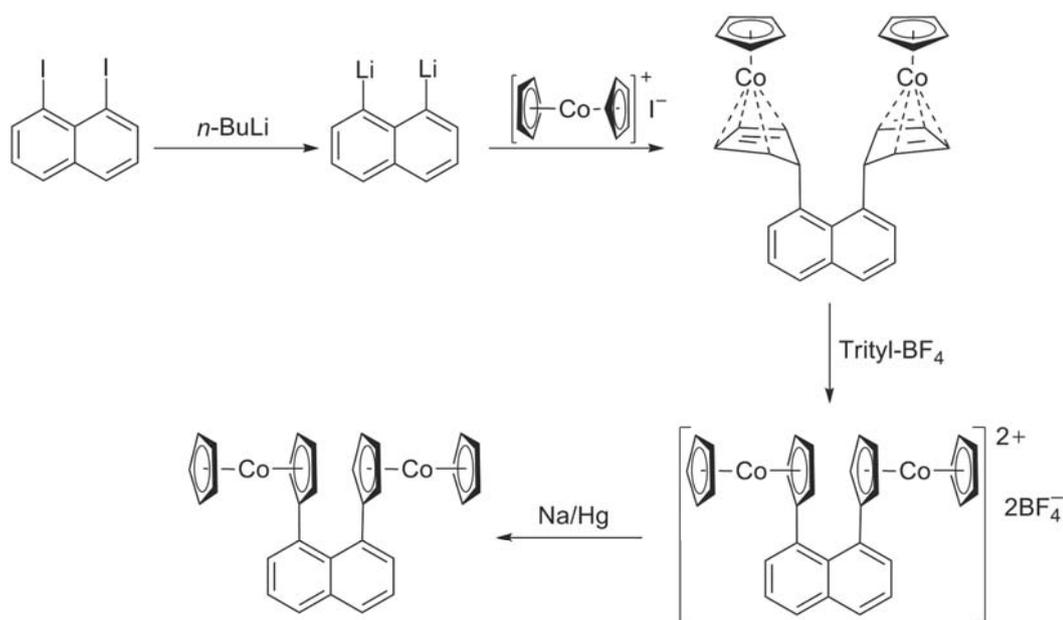
Abbildung 4.9: a) 1,8-Bis([5]-trovacenyl)naphthalin, b) 1,5-Bis([5]-trovacenyl)naphthalin und c) 1,3-Bis([5]-trovacenyl)benzol

Das 1,8-Naphthalin-Derivat (Abbildung 4.9a) zeigte als einziges bei CV-Messungen eine Peakseparation der ersten und zweiten Oxidation ($\Delta E_{1/2} = 60$ mV in DME). Sowohl die 1,5-disubstituierte Naphthalin-Verbindung (Abbildung 4.9b) als auch der Benzol-Komplex (Abbildung 4.9c) durchliefen Redoxwellen mit je Zwei-Elektronen-Übertragungen. Die Wechselwirkung der Trovacenyl-Einheiten ist offensichtlich deutlich geringer als bei der Verbindung mit Kopf-an-Kopf-Anordnung. In den Komplexen a und c sind die Trovacenyl-Einheiten jeweils über drei Kohlenstoffatome verbrückt, die Teile eines π -Bindungssystems sind. Die „Through-Bond“-Wechselwirkung sollte somit etwa gleich sein. Da jedoch nur Verbindung a eine messbare Wechselwirkung im Cyclovoltammogramm zeigt, wurde dies von *Elschenbroich* auf eine „Through-Space“-Wechselwirkung zurückgeführt.

Alle drei Verbindungen verhalten sich antiferromagnetisch. Der Vergleich der magnetischen Eigenschaften ergab, dass die Kopf-an-Kopf-Anordnung der Cp-Ringe der Trovacenyl-Einheiten in dem 1,8-disubstituierten Naphthalinderivat die Austauschwechselwirkung erhöhte.

In unserer Gruppe wurden Naphthalin-verbrückte Bismetallocene schon als potentiell Strukturmotiv für einen Donor-Akzeptor-Komplex mit nichtlinear-optischen Eigenschaften (NLO) verwendet. Im Gegensatz zu den Komplexen von *Rosenblum* enthielten die Zielmoleküle unterschiedliche Metallocen-Einheiten, wobei meist eine Seite oxidiert vorlag. Das dadurch entstandene Dipolmoment ist eine Voraussetzung für den NLO-Effekt.^[168]

Etwa zeitgleich mit dieser Arbeit wurde in unserer Arbeitsgruppe 1,8-Biscobaltocenynaphthalin sowie dessen dekamethyliertes Derivat (Abbildung 4.8 c) dargestellt und die magnetischen Eigenschaften untersucht. Die Syntheseroute in Anlehnung an *Enders*^[169] wurde von *Nils Pagels* modifiziert und ist seither in unserer Arbeitsgruppe etabliert. Ausgehend von 1,8-Diodnaphthalin wurde mittels Lithium-Iod-Austausch und anschließender Umsetzung mit Cobaltoceniumiodid ein Komplex gebildet, in dem die Haptizität jeweils eines Cp-Ringes von η^5 auf η^4 reduziert ist. Hydridabstraktion und anschließende Reduktion lieferten 1,8-Biscobaltocenynaphthalin (Abbildung 4.10). Die Synthesestrategie ist jedoch aufgrund der Instabilität von Nickelocenen gegenüber Lithium-Verbindungen für Nickel-Komplexe nicht anwendbar.

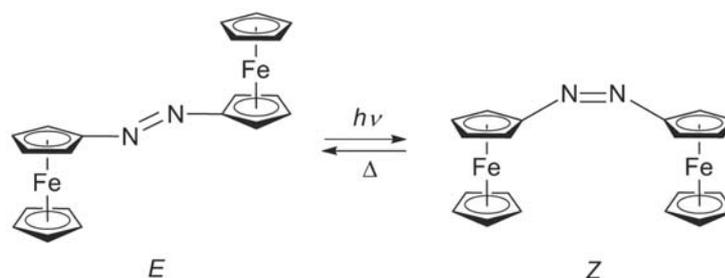


Schema 4.10: Synthese des 1,8-Biscobaltocenynaphthalins nach *Pagels*^[170,171]

Die beiden dargestellten Komplexe unterschieden sich hinsichtlich ihrer Austauschwechselwirkung J . Für 1,8-Biscobaltocenynaphthalin beträgt $J = -28.1 \text{ cm}^{-1}$, für das dekamethylierte Derivat dagegen nur $J = -5.9 \text{ cm}^{-1}$. Der Grund für die schwächere Wechselwirkung im letzten Fall, ist die geometrische Verzerrung, hervorgerufen durch die Methylgruppen an den Cp*-Ringen, die in der Molekülstruktur sichtbar wird. Die am Naphthalin gebundenen Cp-Ringe weichen sich stärker aus und stehen somit weniger Kopf-an-Kopf, sodass die Cobaltocen-Einheiten etwas versetzt fast parallel stehen.^[171,172]

4.3.2 Azoferrocen

Im Laufe der Jahre wurden nicht nur diverse Metallocen-Komplexe mit starren oder flexiblen Brücken dargestellt, sondern auch mit photochromen Linkern wie der Azobrücke. Aus $^1\text{H-NMR}$ spektroskopischen Untersuchungen ist bekannt, dass die *E*-konfigurierten Spezies mit C_2H_2 -Brücke stärker zwischen den zwei Substituenten der Doppelbindung wechselwirken, als in analogen *Z*-konfigurierten Derivaten. Um zu überprüfen, ob das auch für Azo-verbrückte Verbindungen gilt, wurde Azoferrocen (Schema 4.11) als eines der einfachsten Analoga des vielfach untersuchten Azobenzols synthetisiert, das jedoch zwei redoxaktive Metallzentren enthält, anhand der die Metall-Metall Wechselwirkung untersucht wurde.^[173]



Schema 4.11: Switching des Azoferrocens

Durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm, 436 nm sowie 546 nm ist es *Kurihara* gelungen die *E* zu *Z* Photoisomerisierung einzuleiten (Schema 4.11).^[174] Die *Z* zu *E* Isomerisierung erfolgt ausschließlich durch Wärme. Durch die hohe thermodynamische Stabilität des *Z*-Isomers in polaren Lösungsmitteln kann dieser Prozess (in polaren Lösungsmitteln) einige Stunden dauern. In unpolaren Lösungsmitteln dagegen wird das *Z*-Isomer deutlich weniger stabilisiert und der Lebenszeit ist kürzer.^[173]

Im Cyclovoltammogramm des *E*-Azoferrocens wurden zwei Ein-Elektron-Transferwellen mit einer Separation von $\Delta E_{1/2} = 210$ mV nachgewiesen, was für eine starke Wechselwirkung über die Azo-Brücke spricht. Nach Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 365 nm konnte eine zusätzliche Zwei-Elektronen Transferwelle detektiert werden, die vom *Z*-Isomer herrührt. Im Gegensatz zum *E*-Isomer tritt im *Z*-Isomer innerhalb der CV-Aufklärung keinerlei elektronische Wechselwirkung auf.^[175]

4.4 *ansa*-Metallocene

ansa-Metallocene sind Verbindungen, bei denen die zwei Cp-Liganden über eine Brücke verknüpft sind, was zu einer abgewinkelten Struktur führt. Die Beschaffenheit der Brücke bestimmt das Ausmaß der Verzerrung und damit die elektronische Struktur der Komplexe, die von nichtverbrückten Metallocenen stark abweichen können.

Eine Vielzahl neuer Verbindungen, die hauptsächlich Eisen als Zentralmetall tragen, wurden synthetisiert und untersucht. Viele dieser Komplexe dienten als Monomere in Ringöffnender-Polymerisation und lieferten Polymere mit interessanten elektronischen Eigenschaften.^[176]

ansa-Nickelocene dagegen sind sehr rar. Der Grund dafür liegt in der Synthese der Verbindungen. Während die Eisen-Komplexe meist aus den 1,1'-dimetallierten Ferrocenen und anschließender Salzmetathese dargestellt werden, ist diese Methode für Nickelocen nicht anwendbar (vergleiche Seite 38).

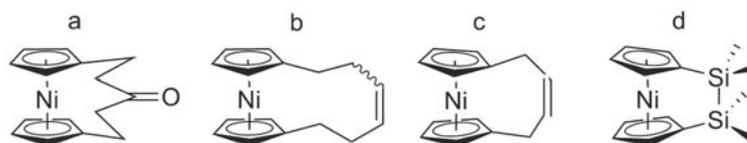


Abbildung 4.10: *ansa*-Nickelocene mit unterschiedlichen Brücken

Eilbracht stellte das erste *ansa*-Nickelocen her, das eine Penten-3-on-Brücke besitzt. Er untersuchte jedoch nicht die Molekülstruktur oder die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Verbindung (Abbildung 4.10 a).^[177]

Buchowicz berichtete von zwei [n]Carbanickelocenophanen mit $n = 4$ oder 6 , die durch Alkenmetathese der 1,1'-disubstituierten Nickelocene dargestellt werden konnten (Abbildung 4.10 b und c). Die Molekülstrukturen der Komplexe zeigen eine Verzerrung der Nickelocen-Einheiten auch in der Verbindung b, obwohl diese eine relativ flexible Brücke besitzt.^[178,179]

Braunschweig berichtete von einem [2]Silanickelocenophan mit einer Tetramethyldisilyl-Brücke (Abbildung 4.10 d). Die Molekülstruktur der Verbindung d ist noch etwas stärker verzerrt als im Komplex c.

5 Zielsetzung

Der Ansatz unserer Gruppe zur Darstellung neuartiger magnetischer Materialien ist die eindimensionale Stapelung paramagnetischer Metallocene. Die Kopf-an-Kopf-Anordnung wird über das von *Rosenblum* entwickelte Strukturmotiv der 1,8-Naphthalin-Klammer realisiert.

Aus der klassischen Physik ist bekannt, dass die eindimensionale Stapelung von Stabmagneten zu einer Aufsummierung der magnetischen Momente μ führt und somit zu einer vergrößerten Anisotropie (Abbildung 5.1 links). Im Arbeitskreis *Heck* verwenden wir paramagnetische Metallocene als „molekulare Stabmagnete“ und untersuchen den Einfluss der Kopf-an-Kopf-Anordnung auf die elektronische Struktur und das magnetische Verhalten der Komplexe (Abbildung 5.1 rechts).

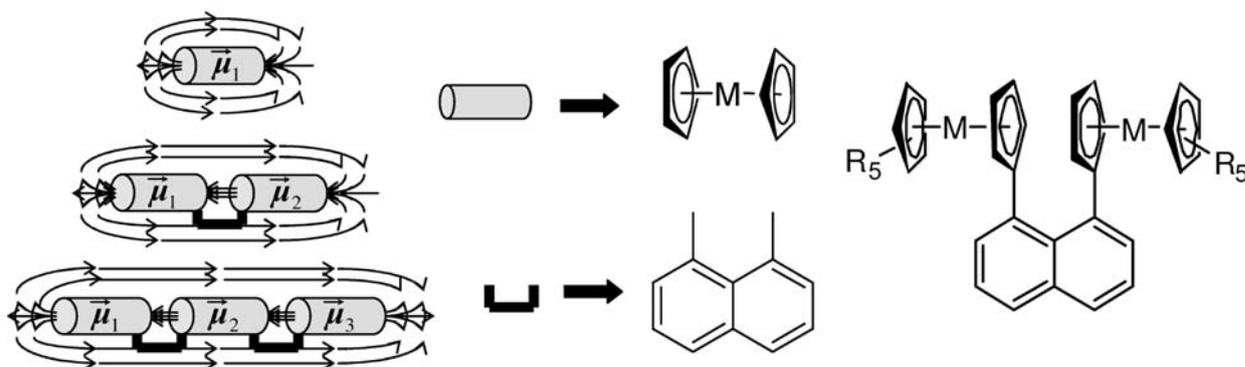


Abbildung 5.1: Kopf-an-Kopf gestapelte Metallocene als mögliche molekulare magnetische Materialien

Bisher wurden nur sehr wenige paramagnetische Metallocene mit einer Kopf-an-Kopf-Anordnung untersucht. Die Auswirkung auf die magnetische Wechselwirkung zwischen den Metallzentren ist weitgehend unbekannt. Deren genaue Analyse sowie die Unterscheidung zwischen intramolekularer und intermolekularer Wechselwirkung im Festkörper ist essentiell für ihr Verständnis und eine Voraussetzung für die gezielte Entwicklung neuartiger magnetischer Materialien.

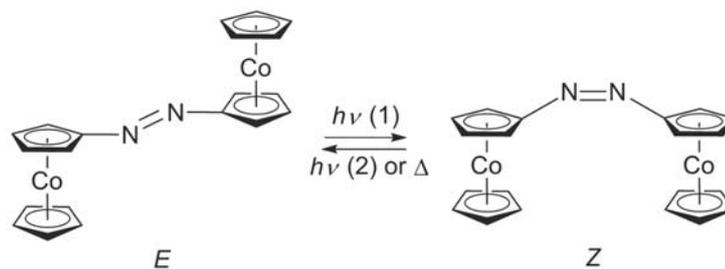
Im Rahmen dieser Arbeit sollten daher ein- und zweikernige Nickelocen-Komplexe dargestellt und die Wechselwirkung zwischen den paramagnetischen Zentren untersucht werden.

Die Charakterisierung sollte neben den Standardmethoden NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse vor allem mittels Röntgenstrukturanalyse erfolgen, da eine Strukturaufklärung mittels 2D-NMR-Spektroskopie durch die ungepaarten Elektronen des Nickelocens nicht möglich ist. Eine genaue Kenntnis der Molekülstruktur sowie der Anordnung der Moleküle im Festkörper ist außerdem eine Voraussetzung für die möglichst umfangreiche Aufklärung der magnetischen Kopplungsmechanismen.

In cyclovoltammetrischen Messungen sollte die elektronische Wechselwirkung der Metallzentren über das Redoxverhalten der Komplexe untersucht werden.

Um die magnetische Wechselwirkung zu analysieren, sollte das magnetische Verhalten der Komplexe in Lösung mittels NMR-Spektroskopie, sowie im Festkörper mittels SQUID-Magnetometrie bestimmt werden. DFT-Rechnungen der elektronischen Struktur der Komplexe sollten bei der Aufklärung der Kopplungsmechanismen helfen.

Als Zusatzprojekt sollte ein Azocobaltocen, als schaltbarer magnetischer Komplex dargestellt werden (Abbildung 5.1).



Schema 5.1: Mögliche Photoisomerisierung von Azocobaltocen

CV-Messungen von Azoferrocen bestätigen eine messbare elektronische Wechselwirkung im *E*- jedoch nicht im *Z*-Isomer. Es ist möglich, dass diese Eigenschaft auf die magnetische Kopplung übertragbar ist. Vorausgesetzt, dass im *Z*-Isomer keinerlei Wechselwirkung stattfindet, wäre es möglich, die magnetische Kopplung „an“ und „aus“ zu schalten.

Zunächst sollte der dikationische Cobaltocenium-Komplex dargestellt und die Photoisomerisierung untersucht werden.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Synthese

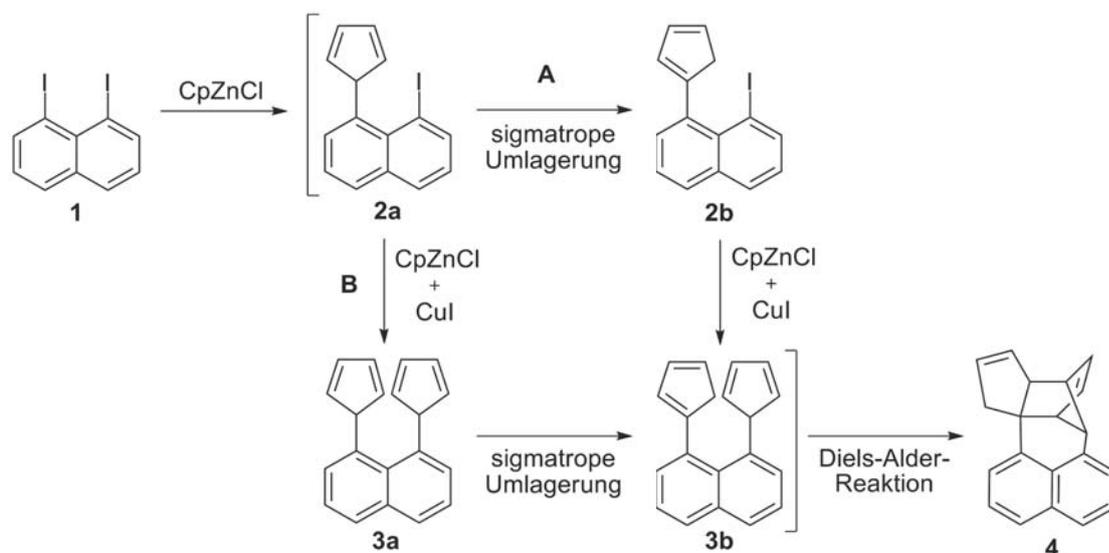
6.1.1 Synthese der Naphthalin-Verbindungen

Synthese homonuklearer Bismetallocen-Komplexe mit Cp*-Liganden

Das Strukturprinzip der 1,8-Naphthalin-Klammer lässt sich für paramagnetische Metallocene im Gegensatz zu den diamagnetischen Metallocenen nicht, wie in Kapitel 4.3.1 (Seite 49) beschrieben, über ein metalliertes Metallocen einführen. Die palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion ist eine sehr gute Methode, um Ferrocen- und Ruthenocen-Derivate darzustellen, aber nicht praktikabel für paramagnetische Metallocene. Nickelocen lässt sich nicht lithieren, sondern reagiert unter Abspaltung eines Cp-Ringes zu Halbsandwichverbindungen oder Clustern (vgl. Kapitel 4.1, S. 38).

Eine allgemeinere Syntheseroute ausgehend vom 1,8-Diodnaphthalin (**1**) mit Cyclopentadienylkupferdimethylsulfid ($\text{CpCuS}(\text{CH}_3)_2$) wurde von *Rosenblum* vorgestellt.^[163,166]

In dieser Arbeit wurde eine analoge Kreuzkupplungsreaktion mit Cyclopentadienylzinkchlorid (CpZnCl) durchgeführt. Ausgehend vom 1,8-Diodnaphthalin (**1**) werden hierbei sukzessiv beide Iodatome substituiert. Entscheidend für die zweite Substitution ist die Anwesenheit von Kupfer(I)iodid (CuI), ohne das die Reaktion auf der Stufe des 1-Cyclopentadienyl-8-iodnaphthalins (**2**) stehenbleibt. Der genaue Mechanismus der Reaktion ist nicht vollständig geklärt. Es wurde jedoch festgestellt, dass die erste Substitutionsreaktion deutlich schneller abläuft als die zweite. Das 1,8-Di(cyclopentadienyl)naphthalin **3** kann nicht isoliert werden, da im Anschluss direkt eine intramolekulare *Diels-Alder*-Reaktion stattfindet. Zuvor muss, damit die Doppelbindungen der Cp-Liganden die richtige räumliche Voraussetzung erfüllen, eine 1,5-sigmatrope Umlagerung eines Cp-Ringes ablaufen. Es gibt zwei Möglichkeiten für den Mechanismus: die Umlagerung kann vor der Substitution des zweiten Iodatoms erfolgen (Abbildung 6.1 **A**) oder erst im Anschluss (Abbildung 6.1 **B**). *Rosenblum* konnte bei der Umsetzung mit $\text{CpCuS}(\text{CH}_3)_2$ durch Experimente mit Deuterium-Markierung zeigen, dass der Weg **B** bevorzugt wird.^[166]



Schema 6.1: Mechanismus der Synthese des Diels-Alder-Produktes 4

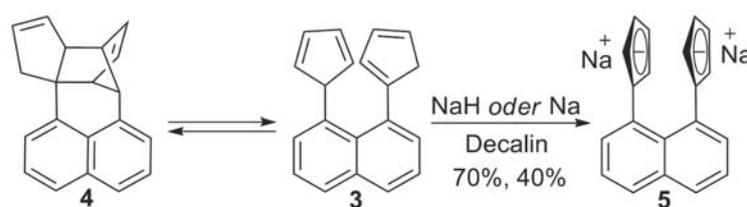
Dies widerspricht jedoch den Beobachtungen, die wir machen konnten. Schon bei Raumtemperatur findet beim 1-Cyclopentadienyl-8-iodnaphthalin **2** eine sigmatrope Umlagerung statt. Zum selben Ergebnis kam *Maik Malessa* aus unserer Arbeitsgruppe.^[180] Die durch Säulenchromatographie leicht voneinander trennbaren Isomere zeigten schon nach einigen Stunden wieder alle das selbe Isomerengemisch. Das würde einen Hinweis darauf geben, dass der Mechanismus über den Weg **A** ablaufen sollte. Da es für den Fortgang der Synthese jedoch nicht entscheidend war, wurde der Mechanismus nicht weiter untersucht.

Das *Diels-Alder*-Produkt 1,8-(3a,4,7,7a-Tetrahydro-4,7-methanoinden-7a,8a-diyl)naphthalin (**4**) konnte bei der Synthese aus 1,8-Diiodnaphthalin **1** mit *in situ* aus CpLi und $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{THF}$ dargestelltem CpZnCl durch Zugabe von CuI mit einer Ausbeute von 62% isoliert werden.

Für den Aufbau der Nickelocene in *peri*-Position des Naphthalins, wurde eine *retro-Diels-Alder*-Reaktion durchgeführt. Um die Rückreaktion zum *Diels-Alder*-Produkt **4** zu verhindern, wurde es *in-situ* durch Deprotonierung abgefangen (Schema 6.2). Es handelt sich hierbei um eine Gleichgewichtsreaktion zwischen *retro-Diels-Alder*- und *Diels-Alder*-Reaktion. Um das Gleichgewicht auf die Seite des Produktes zu verlagern, wurde die Synthese bei hoher Temperatur (180 °C) und mit einem 100-fachem Überschuss an Natriumhydrid oder elementarem Natrium als Deprotonierungsreagenz durchgeführt. Die Synthese mit Natriumhydrid lieferte deutlich bessere Ausbeuten, hatte aber einen entscheidenden Nachteil: Das Produkt war in geringem Maße mit Natriumhydrid kontaminiert. Das Dinatrium-Salz **4** fällt während der Reaktion aus und wird im Anschluss zusammen mit dem Deprotonierungsreagenz filtriert. Nachdem das Gemisch gewaschen wurde, konnte das Produkt mit THF extrahiert werden. Da

jedoch Natriumhydrid zwar sehr schlecht, aber in geringem Maße in THF löslich ist, kommt es zu der Verunreinigung, die in Folgereaktionen zu unerwünschten Nebenprodukten führen kann.

Das Dinatrium-1,8-(dicyclopentadiendiyl)naphthalin (**5**) fällt bei der Reaktion als Niederschlag aus. Nach beendeter Reaktion wurde das Produkt/Natriumhydrid Gemisch filtriert und das Dinatrium-Salz **5** mit THF extrahiert. Dabei wurde das Produkt in 70%iger Ausbeute als THF-Addukt erhalten (Schema 6.2).



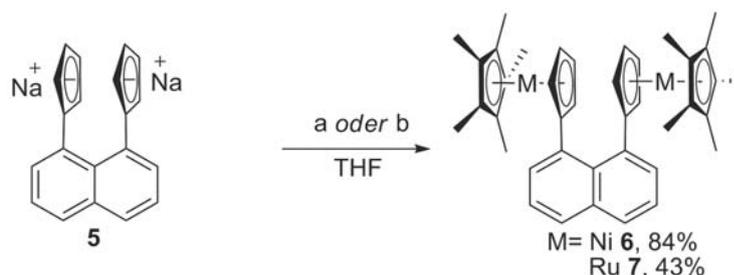
Schema 6.2: Synthese des Dinatrium-Salzes **5**

Rosenblum hatte diese Verbindungen bei seinen Arbeiten nie isoliert, sondern *in situ* weiter umgesetzt.^[166] Die Isolierung des deprotonierten Di-Cp-Naphthalin **5** in sehr guten Ausbeuten und die vollständige Charakterisierung sind in dieser Arbeit erstmalig gelungen. Für eine Vielzahl an weiteren Cobalt- und Vanadium-Komplexen, die seither in unserer Gruppe dargestellt wurden, stellt das Dinatrium-Salz **5** eine wichtige Ausgangsverbindung dar.^[171,181,182]

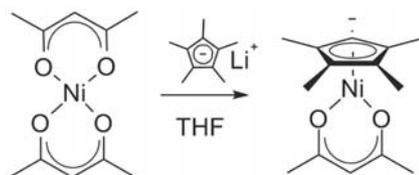
Durch Umsetzung mit (Pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(acetylacetonato)nickel(II) ($\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{acac})$) als Cp^*Ni -Transferreagenz konnte der erste Bisnickelocen-Komplex 1,8-Bis-[(pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadiendiyl)-nickel(II)]naphthalin (**6**) mit einer Kopf-an-Kopf-Anordnung der Nickelocen-Einheiten isoliert werden (Schema 6.3a).

Das Cp^*Ni -Transferreagenz $\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{acac})$ wurde nach einer Vorschrift von *Manriquez* aus Cp^*Li und Nickelacetylacetonat ($\text{Ni}(\text{acac})_2$) dargestellt (Schema 6.4).^[183]

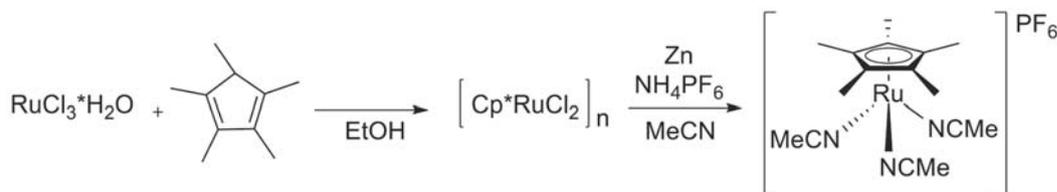
Als diamagnetischer Wirt für magnetische Messungen (Kapitel 6.4) wurde das Ruthenium-Analogon **7** zur Nickel-Verbindung **6** dargestellt. Als $\text{Cp}^*\text{-Ru}$ -Transferreagenz wurde hierbei $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$ eingesetzt (Schema 6.3b), das nach der Vorschrift von *Oshima* und *Steinmetz* dargestellt wurde (Schema 6.5). Hierzu wurde Rutheniumtrichloridmonohydrat mit Cp^*H in Ethanol erhitzt, wobei der Komplex $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_n$ mit unbekannter Zusammensetzung gebildet wurde. Dieser wurde in Acetonitril mit Zink reduziert und der Tris-Acetonitril-Komplex entstand, der als Hexafluoridophosphat gefällt wurde.^[184,185]



Schema 6.3: Synthese des Bis-Nickelocen-Komplexes **6** und der Bis-Ruthenocen-Verbindung **7**; a) $\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{acac})$, b) $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_3]\text{PF}_6$

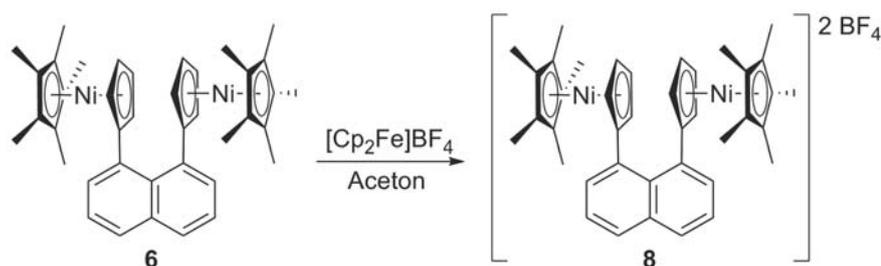


Schema 6.4: Synthese des Transferreagenzes $\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{acac})$ nach *Manriquez*^[183]



Schema 6.5: Synthese des $\text{Cp}^*\text{-Ru}$ -Transferreagenzes nach *Oshima* und *Steinmetz*^[184,185]

Der Bisnickel-Komplex **6** wurde mit zwei Äquivalenten Ferroceniumtetrafluoridoborat ($[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BF}_4]$) zum Dikation **8** oxidiert (Schema 6.6). Der Versuch, mit nur einem Äquiva-



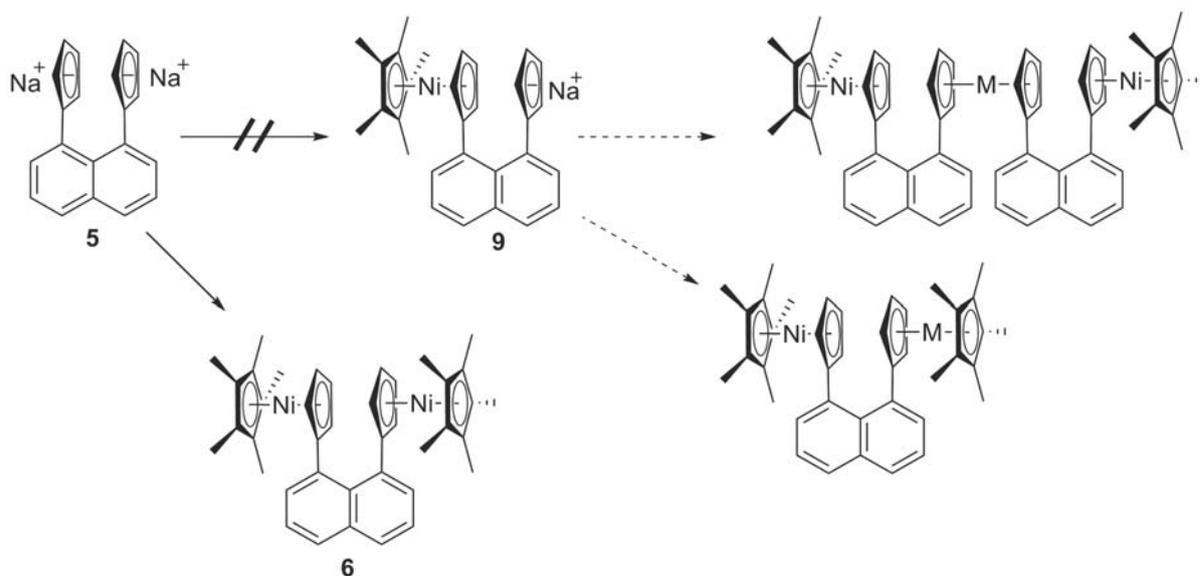
Schema 6.6: Oxidation von **6** zum Dikation **8**

lent $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BF}_4]$ das Monokation darzustellen, scheiterte. Es bildete sich ausschließlich das Dikation **8** und etwa ein halbes Äquivalent Edukt blieb zurück. Nach der Reaktion (Schema 6.6) wurde die Reaktionslösung bis zur Trockene eingengt und das gebildete Ferrocen mit Toluol und *n*-Pentan extrahiert. Das nicht umgesetzte Edukt **6** wurde ebenfalls ausgewa-

schen und konnte mittels NMR-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen werden. Sowohl die Reaktion mit einem als auch mit zwei Äquivalenten des $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BF}_4]$ lieferten so das selbe Produkt. Bei dem Versuch mittels UV-vis-Spektroskopie *in-situ* eine Intervalence-Charge-Transfer-Bande für das Monokation aus einem Gemisch des Neutralkomplexes **6** und dem Dikation **8** nachzuweisen, konnte nur eine Überlagerung der Spektren der Neutralverbindung **6** und des Dikations **8** festgestellt werden. Ein Hinweis auf eine IVCT-Bande konnte nicht gefunden werden.

Synthese heteronuklearer Bis- und Tris-Metallocen-Komplexe

Um Komplexe mit heteronuklearen Bis- oder gar Tris-Metallocenen darzustellen, sollte das Dinatrium-Salz zunächst nur einfach mit $\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{acac})$ substituiert werden, um im zweiten Schritt ein anderes Metall einzuführen (Schema 6.7). Die Reaktionsbedingungen waren analog



Schema 6.7: Versuch der Monosubstitution von **5**

zur Synthese des Bisnickelocens **6**, jedoch wurden nur 0.9 Äquivalente $\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{acac})$ (statt 1.9) eingesetzt. Anstelle des monosubstituierten Produktes **9** wurde jedoch das disubstituierte Produkt **6** und das Edukt **5** erhalten (Schema 6.7).

Auch bei dem Versuch, die Reaktion mittels NMR zu verfolgen, konnte selbst direkt nach der Zugabe von $\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{acac})$ ausschließlich das disubstituierte Produkt **6** nachgewiesen werden. Die Bildung der zweiten Nickelocen-Einheit lief anscheinend deutlich schneller als die erste ab. Der Grund dafür könnte an der Struktur des Dinatrium-Salzes **5** liegen. Im NMR-

Spektrum in THF- d_8 konnte ein koordiniertes THF-Molekül pro Komplex **5** detektiert werden. Dies konnte auch in der Elementaranalyse bestätigt werden. Bei der Extraktion von **5**

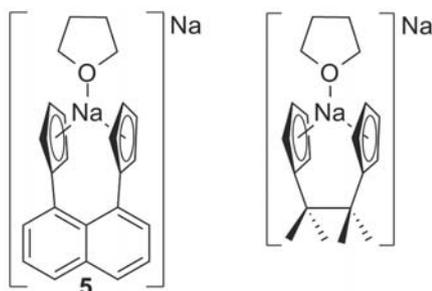
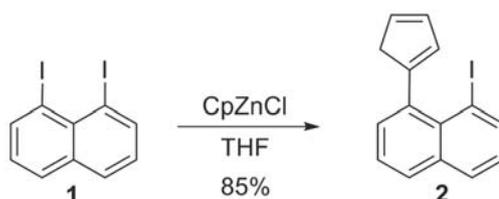


Abbildung 6.1: Postulierte Struktur von **5**

mit THF ist ein starker Farbwechsel von hell-grau zu kräftig gelb bis schwarz zu beobachten. Dies könnte durch die Koordination des THF-Moleküls hervorgerufen werden und zu der in Abbildung 6.1 links dargestellten Struktur führen.

Die Existenz derartiger THF-stabilsierter, anionischer Sodocenate mit einer 1,1,2,2-Tetramethylethan-Brücke wurde von *Harder* bereits nachgewiesen (Abbildung 6.1 rechts). Durch einen Kationenaustausch des nichtkoordinierten Natriums mit einem Tetraphenylphosphonium-Kation konnte auch eine Molekülstruktur erhalten werden.^[186] Leider ist es bisher nicht gelungen, Einkristalle der Verbindung **5** ausreichender Qualität für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Auch der Versuch, den Komplex mittels einem Kationen-Austausch durch die Umsetzung mit Tetraphenylphosphoniumchlorid (PPh_4Cl) zu stabilisieren, führte nicht zum Erfolg.

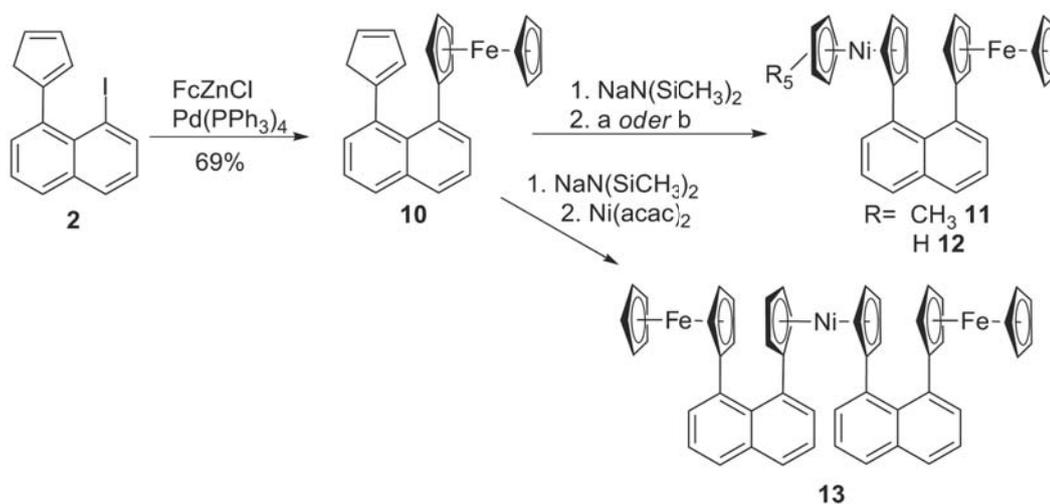
Um heteronukleare Eisen-Nickel-Verbindungen herzustellen, wurde eine Syntheseroute in Anlehnung an die von *Rosenblum*^[163–165] gewählt, die in unserer Arbeitsgruppe modifiziert wurde.^[168,180]



Schema 6.8: Synthese von 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnaphthalin **2** in Anlehnung an *Malessa*^[168,180]

Zunächst wurde ein Iodsubstituent am 1,8-Diiodnaphthalin (**1**) durch einen Cp-Ring ersetzt. Diese Reaktion wurde bereits von *Maik Malessa* modifiziert und ist seither in der Arbeitsgruppe etabliert.^[168,180] Durch Erhöhung der CpZnCl-Konzentration konnte die Ausbeute noch gesteigert werden (Abbildung 6.8).

Ein *in-situ* aus monolithiiertem Ferrocen dargestelltes Ferrocenylzinkchlorid (FcZnCl) wurde in einer palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktion an ein Cp-Iod-Naphthalin **2** gekuppelt (Schema 6.9). Das entstandene 1-Cyclopentadienyl-8-ferrocenylnaphthalin (Cp-Fc-Naphthalin) **10** ist ein Precursor, aus dem verschiedene Komplexe dargestellt werden konnten.



Schema 6.9: Synthese der Ferrocen-Nickelocen Verbindungen, a) Cp*Ni(acac) b) [Cp₃Ni₂][BF₄]

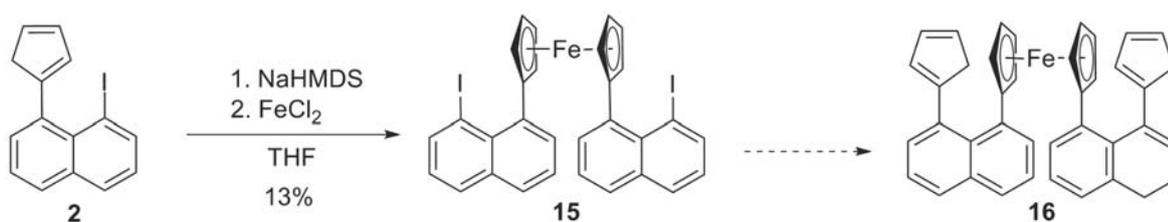
Der prinzipiell stabile Komplex **10** zerfällt auf Kieselgel schon nach einigen Stunden. Da die Reinigung mit Kieselgel jedoch deutlich bessere Ergebnisse erzielte als mit Aluminiumoxid, wurde eine schnelle Säulenfiltration des Rohproduktes mit heißem *n*-Hexan und Kieselgel als stationärer Phase durchgeführt. Als Hauptprodukt konnte dabei das *Diels-Alder*-Produkt **4** isoliert und eindeutig charakterisiert werden.

Für den ersten Nickel-Eisen-Komplex, der aus dem Precursor **10** dargestellt werden konnte, wurde Cp-Fc-Naphthalin **10** am Cp-Ring deprotoniert, ein Cp*Ni-Fragment übertragen und somit der Komplex **11** erhalten (Schema 6.9a).

Der Ni-Fe-Komplex **12** konnte mit Hilfe des Nickel-Tripledecker-Komplexes als CpNi-Transferreagenz dargestellt werden (Schema 6.9b). Die Ausbeute war sehr gering und die Abtrennung des bei der Übertragung in äquimolaren Mengen gebildete Nickelocens gelang

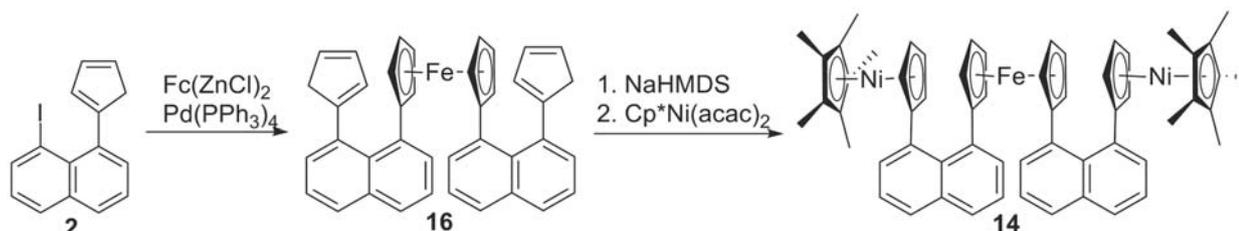
nicht vollständig und erschwerte die Analytik erheblich. Der dreikernige Fe-Ni-Fe-Komplex **13** konnte nach Deprotonierung des Cp-Fc-Naphthalins **10** und Umsetzung mit einem Nickel(II)-Salz synthetisiert werden (Schema 6.9 unten).

Aus Sicht der magnetischen Wechselwirkung ist der dreikernige Ni-Fe-Ni-Komplex **14** weitaus interessanter, da das Auftreten einer Wechselwirkung der Nickelocen-Einheiten über die diamagnetische Ferrocen-Einheit untersucht werden kann. Für die Darstellung des Ni-Fe-Ni-Komplexes **14** wurde zunächst eine Synthese nach *Rosenblum* gewählt. Dabei wurde durch Deprotonierung des Cp-Iod-Naphthalins **2** und Umsetzung mit einem Eisen(II)-Salz eine Ferrocen-Einheit aufgebaut und so 1,1'-Bis(8'-iod-1''-naphthyl)ferrocen (**15**) erhalten (Schema 6.10). Die Ausbeute dieser Reaktion war mit 13 % entgegen der Literaturvorschrift^[163] sehr niedrig. Zum selben Ergebnis sind Vorarbeiten in der Arbeitsgruppe gekommen.^[187]



Schema 6.10: Versuch der Synthese des Di-Cp-Ferrocen-Komplexes **16**

Im nächsten Schritt sollten zwei Cp-Ringe an die Verbindung **15** gekuppelt werden (Schema 6.10). Da jedoch die Ausbeute der ersten Stufe so gering war und auf diesem Wege nur wenige Milligramm von **15** dargestellt werden konnten, wurde auf eine weitere Verwendung der Verbindung **15** verzichtet und eine neue Synthesestrategie entwickelt. Hierfür wurde eine zweifache palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion nach *Negishi* gewählt, in der Iod-Cp-Naphthalin **2** zweifach in 1,1'-Position an Ferrocen gekuppelt wurde. Somit wurden beide



Schema 6.11: Synthese der Ferrocen-Nickelocen Verbindung **14**

Stufen in Schema 6.10 durch eine Reaktion ersetzt und das Produkt **16** isoliert (Schema 6.11). Aus dilithiiertem Ferrocen wurde analog zu der Beschreibung von *Rosenblum* durch Zugabe von $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{THF}$ *in-situ* 1,1'-Bis(chloridozinko)ferrocen dargestellt^[159], mit zwei Cp-Iod-Naphthalin Einheiten gekuppelt und 1,1'-Bis(8''-cyclopentadienyl-1''-naphthyl)ferrocen (**16**) als Produkt erhalten.

Das Rohprodukt bestand hauptsächlich aus dem Produkt **16**, sowie dem Monomer Cp-Fc-Naphthalin **10**. Die Bildung von **10** kann mehrere Ursachen haben. Zum Einen kann durch unvollständige Dilithiierung des Ferrocens, Monolithioferrocen entstanden sein, dass nur eine Kupplung eingehen kann. Zum Anderen ist es möglich, dass die Kreuzkupplung nicht vollständig abgelaufen ist.

Die chromatographische Trennung dieser beiden Substanzen erwies sich als extrem schwierig und langwierig. Da jedoch im nächsten Schritt zwei Nickelocene eingeführt werden sollten und die Reinigung dieser Verbindungen unter Schlenkbedingungen ein viel größeres Problem darstellen würde, musste die Stufe **16** rein dargestellt werden. Aus dem Grunde wurden Mischfraktionen verworfen.

Die schlechte Trennbarkeit der Produkte liegt auch an der großen Vielzahl der Isomere. Für das Produkt **16** gibt es alleine sechs mögliche Isomere. Sie sind in Abbildung 6.2 abgebildet.

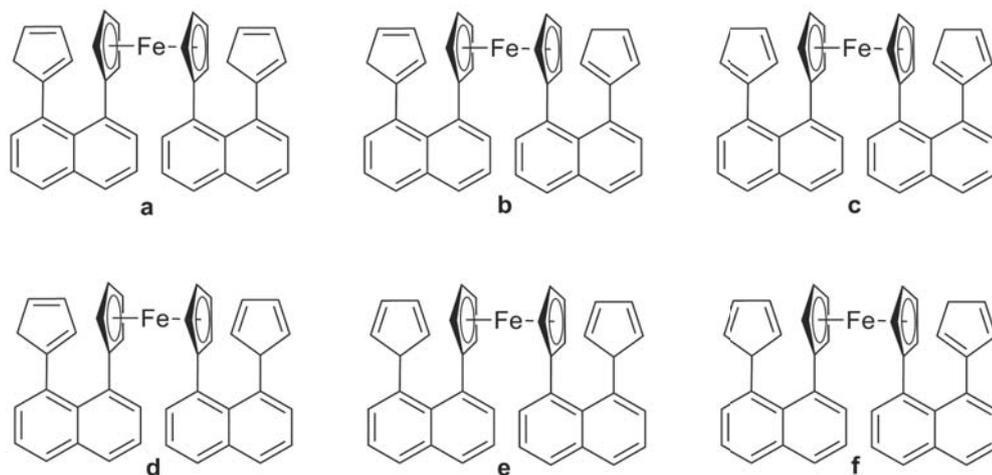


Abbildung 6.2: Mögliche Isomere von **16**

Das größte Problem dieses Syntheseweges ist jedoch die Labilität von **16** gegenüber Kieselgel. Durch eine zu lange Verweildauer auf Kieselgel hat sich das Produkt **16** zersetzt und eine Vielzahl neuer Verbindungen sind entstanden. Eine davon konnte wieder als das *Diels-Alder*-Produkt **4** identifiziert werden. Um die Retentionszeit zu verringern, wurde später die

Kieselgelmengen reduziert. Dies sorgte allerdings für eine Vergrößerung der Mischfraktionen. Erneute Chromatographie mit mehr Kieselgel führte nur zur Zersetzung. Dadurch standen nur sehr geringe Mengen des Di-Cp-Ferrocen-Komplexes **16** zur Verfügung.

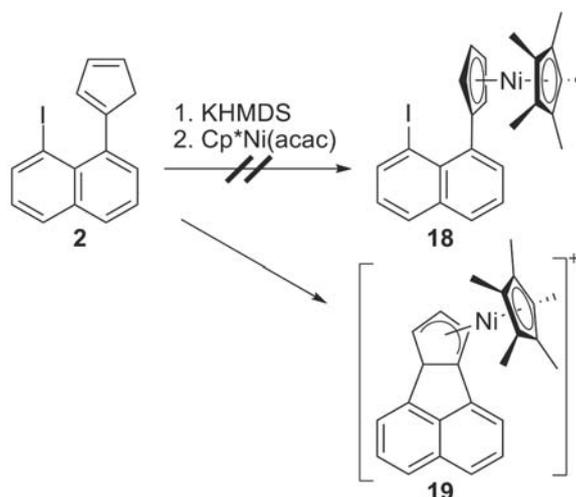
Um die Ni-Fe-Ni Triade **14** darzustellen, wurde der Komplex **16** deprotoniert und mit zwei Äquivalenten Cp*Ni(acac) umgesetzt (Schema 6.11). Die Deprotonierung verlief anscheinend nicht quantitativ, denn neben dem Produkt **14** konnten noch das Transferreagenz sowie der Komplex **16** im NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Durch diverse Umkristallisationen konnte die Verunreinigung zwar stark reduziert, jedoch nicht vollständig entfernt werden. Versuche einer säulenchromatographischen Reinigung an desaktiviertem Aluminiumoxid (5% entgastetes Wasser) führte zur Zersetzung der Verbindung.

Versuche der Synthese von 1,8-Bisnickelocenyl-naphthalin (**17**)

Da die Methylsubstituenten am Cp-Liganden große Auswirkungen auf die Anordnung der Moleküle im Festkörper und somit möglicherweise auch auf das magnetische Verhalten haben, wurde eine neue Synthese gesucht, um den Bisnickelocen-Komplex **17** mit Cp-Liganden anstelle der Cp*-Liganden darzustellen.

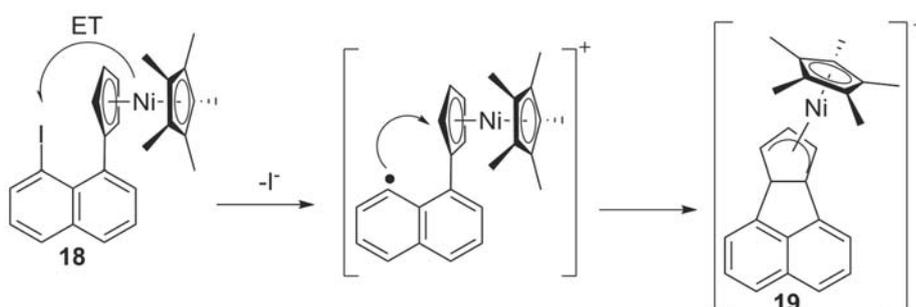
In früheren Arbeiten unserer Gruppe wurde zum Aufbau von heterodinuklearen Metallocenen am Naphthalin anfangs eine andere Strategie verfolgt, nach der die Metallocene nacheinander eingeführt werden sollten.^[188,189] Zum sukzessiven Aufbau der Metallocene wurde zunächst der Cp-Ring im Cp-Iod-Naphthalin **2** deprotoniert (Abbildung 6.12). Als Base wurde dabei Kaliumhexamethyldisilazid (KHMDs) eingesetzt. Durch die voluminöse Struktur und dadurch bedingte geringe Nucleophilie können mit diesem Reagenz auch Cp-Ringe in Anwesenheit von Iod-Funktionen deprotoniert werden, ohne diese anzugreifen. Nach der Deprotonierung wurde ein Cp*Ni-Fragment übertragen. Es konnte jedoch nicht der gewünschte Nickelocen-Iod-Komplex **18** erhalten werden. Es bildete sich eine kationische Verbindung **19**, bei der die Haptizität eines Cp-Ringes von einer η^5 - auf eine η^4 -Koordination des Nickels gesunken ist.

Vermutlich wurde das gewünschte Produkt zunächst gebildet, doch durch einen intramolekularen Angriff der Cp-Gruppe und anschließender Iodid-Eliminierung entstand der Komplex **19** (Schema 6.12)^[188]. In Anlehnung an die von Kölle beschriebene Reaktion von Dekamethylnickelocen mit aromatischen Halogeniden (vgl. Abbildung 4.3, Seite 4.3)^[121,122] ist ein radikalischer Mechanismus für diese Reaktion ebenfalls wahrscheinlich (Abbildung 6.13). Nach einem Elektronen-Transfer vom Nickel-Zentralatom auf den Iodsubstituenten entsteht vermutlich nach Iodid-Eliminierung ein kationischer Komplex, der eine radikalische Funktion am Naphthalin trägt. Dieser Komplex könnte sofort in einer intramolekularen Radikaladdi-



Schema 6.12: Versuch des sukzessiven Aufbaus von Nickelocenen am Naphthalin

tion zum diamagnetischen Komplex **19** reagieren (Abbildung 6.13). Der Mechanismus der Reaktion wurde jedoch nicht geklärt.

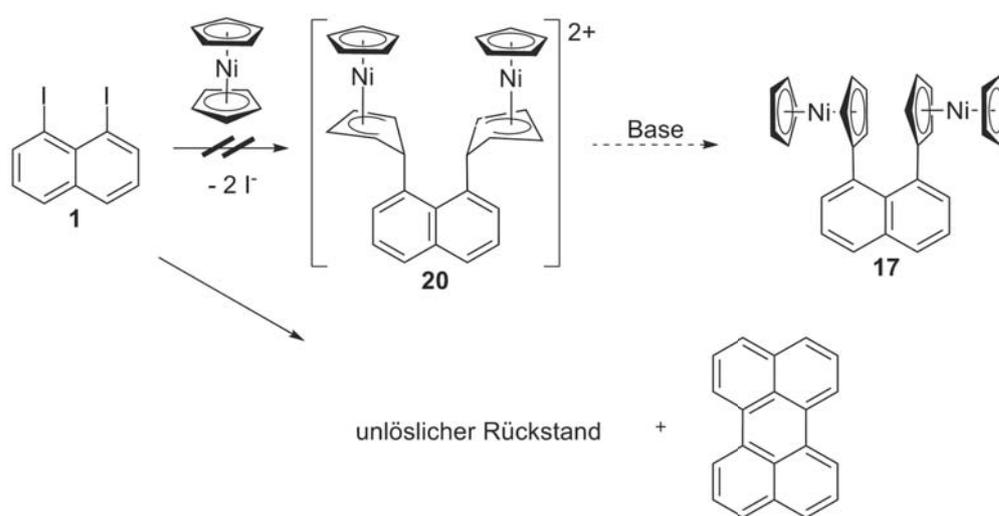


Schema 6.13: Postulierter radikalischer Mechanismus für die Bildung der Verbindung **19**

Eine ähnliche Reaktion könnte auch für den Aufbau von Nickelocenen am Naphthalin eingesetzt werden. Zunächst sollte Diiodnaphthalin **1** mit Nickelocen zum Komplex **20** reagieren (Schema 6.14). Ein entsprechender Cobalt-Komplex ist bereits bekannt (Abbildung 4.10, Seite 53).^[170,189] η^5 - η^4 -Nickel-Komplexe entstehen auch bei der Protonierung von Nickelocenen, sind jedoch normalerweise nicht stabil und reagieren unter Ringabspaltung und Bildung des Tripledeckers (vgl. Schema 4.4, Seite 41). Im Komplex **20** tragen die Nickel-Sandwich-Einheiten einen Substituenten, der stabilisierend wirken sollte. Die Stabilität solcher Verbindungen konnte am Komplex **19** schon gezeigt werden (Schema 6.12). Allerdings besitzt dieser Komplex einen Cp*-Liganden und der η^4 -koordinierte Cp-Ring ist an zwei Stellen mit dem Naphthalin verknüpft. Auf den Einsatz von Pentamethylnickelocen wurde verzichtet, da durch den Effekt der Methylgruppen die sterischen und elektronischen Eigenschaften des

Cp*-Ringes deutlich anders als im Cp-Ring sind und die radikalische Addition vermutlich von dieser Seite des Nickelocens stattfinden würde. Ein solcher Komplex wäre unbrauchbar, denn im nächsten Schritt sollte die Deprotonierung am Ring mit η^4 -Koordination eine struktureller Umwandlung zu einer Nickelocen-Struktur hervorrufen.

Da die Synthese des Cp-Iod-Naphthalins **2** sehr aufwendig ist, von dem Edukt Diiodnaphthalin **1** jedoch ausreichende Mengen vorhanden waren, wurde **1** als Edukt für die Versuche verwendet (Schema 6.14). Bei Raumtemperatur fand keine Reaktion statt. Schon geringe



Schema 6.14: Versuch der Addition von Nickelocen an Diiodnaphthalin **1**

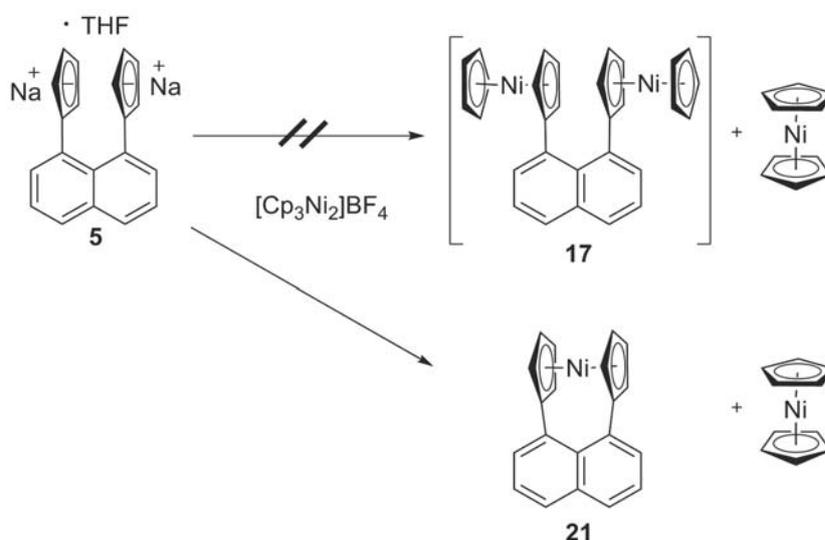
Wärmezufuhr (von ca. 50 °C) führte jedoch zu einer raschen Reaktion, die die tief grüne Reaktionslösung in nur wenigen Sekunden schwarz färbte. Der Komplex **20** konnte nicht isoliert werden. Das Hauptprodukt der Reaktion war Perylen und ein schwarzer polymerer Rückstand, der aufgrund seiner Unlöslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln nicht weiter analysiert werden konnte.

Die Synthese von Perylen aus Diiodnaphthalin über einen radikalischen Mechanismus nach *Ullmann*^[190] und über eine palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion^[191,192] ist bekannt. Der rasche Farbwechsel der Reaktionslösung spricht für einen radikalischen Mechanismus der Reaktion. Nickelocen lässt sich leicht zu 19-VE-Komplex Nickelocenium oxidieren, dieser Komplex kann auch wieder zum Nickelocen reduziert werden. Es wäre also möglich, dass Nickelocen hier die Rolle des Kupfer(I)-Salzes der oxidativen Addition der *Ullmann*-Reaktion übernimmt.

Da Nickelocene mit organischen Halogeniden reagieren (vgl. S.40), sollte dennoch eine Reaktion stattfinden, bei der zunächst der Sandwich-Komplex **20** gebildet wird. Die Idee, die

Base schon dieser Reaktion beizufügen, wurde aufgrund der zuvor beschriebenen Reaktion in Schema 6.12 wieder verworfen, um eine intramolekulare Reaktion zu verhindern.

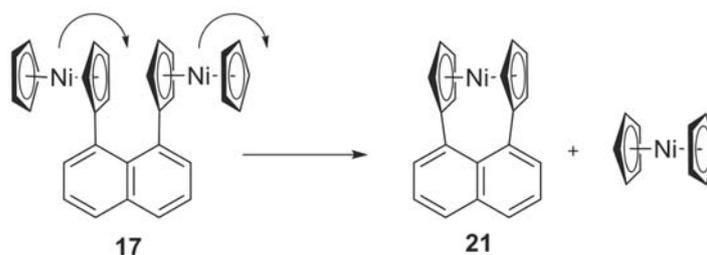
Ein weiterer Versuch das 1,8-Bisnickelocenylnaphthalin **17** zu synthetisieren, war analog zu der Darstellung des methylierten Derivates **6**. Das Dinatrium-Salz **5** wurde mit dem Tripledecker-Komplex $[\text{Cp}_3\text{Ni}_2][\text{BF}_4]$ als CpNi-Transferreagenz umgesetzt. Das erhaltene Produkt entsprach jedoch nicht Komplex **17**, sondern dem *ansa*-Nickelocen **21** (Schema 6.15). Vermutlich wurde zunächst das Bisnickelocen **17** gebildet, das jedoch nicht stabil war und



Schema 6.15: Versuch der Synthese des Bisnickelocens **17**

sich über einen Ligandentransfer in das *ansa*-Nickelocen **21** und Nickelocen umgelagert hat.

Vermutlich läuft die Reaktion über einen Ligandentransfer, der in Abbildung 6.16 dargestellt ist. Dabei wandert eines der Nickel-Zentren zwischen die beiden substituierten Cp-



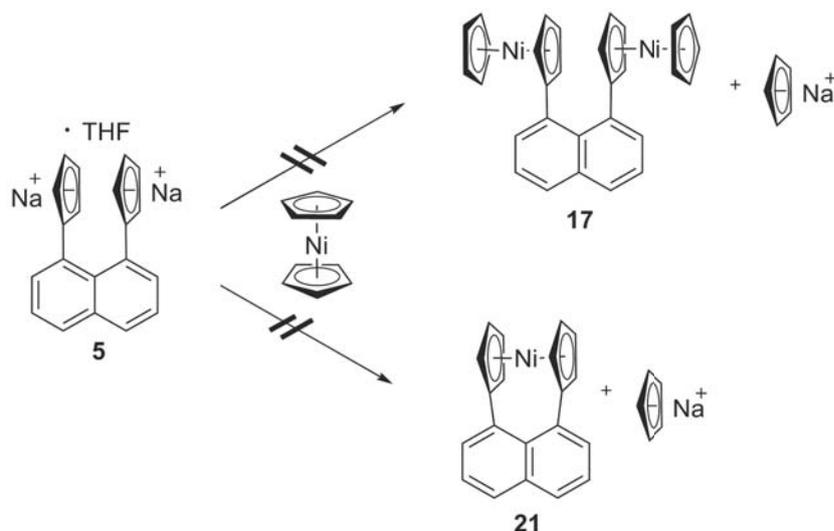
Schema 6.16: Möglicher Mechanismus der Ligandtransferreaktion von Bisnickelocen **17** unter Bildung des *ansa*-Nickelocen-Komplexes **21**

Liganden, wobei das *ansa*-Nickelocen **21** entsteht und das andere Nickel-Ion wird von den beiden nicht-substituierten Cp-Liganden eingeschlossen und bildet Nickelocen (Abbildung 6.16). Ähnliche Ligandtransferreaktionen einseitig-substituierter Nickelocene sind aus der Literatur bekannt. *Köhler* konnte zeigen, dass sich Binickelocen $\text{Fv}(\text{NiCp})_2$ in Lösung quantitativ zum Bis(fulvalen)dinickel Fv_2Ni_2 und Nickelocen umwandelt (Kapitel 4.2.1, S.44).^[63] *Eilbracht* fand ein Gleichgewicht zwischen dem zweikernigen Ni-Komplex Di- μ -carbonyl- μ [(3-oxopentamethylen)-di-(1- η^5 -cyclopentadien)-1,1'-diyl]-dinickel und einem 1:1 Gemisch aus [5]-Nickelocenophan-8-on und Nickeltetracarbonyl.^[177]

Die Triebkraft dieser Reaktionen könnte auf den chelatisierenden Effekt der verbrückten Cp-Liganden zurückzuführen sein. Ein solcher Ligandenaustausch tritt nur bei nicht methylierten Nickelocenen auf. Der methylierte Komplex **6** ist in Lösung auch über Monate stabil und es wird kein Dekamethylnickelocen gebildet. Entsprechende Ergebnisse berichtete *Köhler* vom methylierten Fulvalenkomplex.^[136]

Ein weiterer stabilisierender Effekt der Dismutierung könnte entropischer Natur sein, denn es entstehen aus einem Molekül des 1,8-Bisnickelocenylnaphthalin **17** zwei neue Verbindungen; das *ansa*-Nickelocen **21** und Nickelocen.

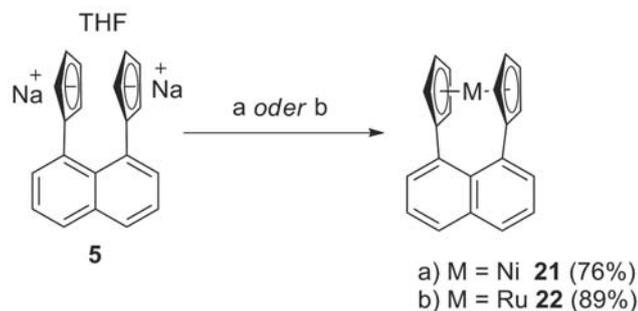
Ligandtransferreaktionen von Nickelocen mit unsubstituiertem Cyclopentadienyl-Natrium sind bereits bekannt.^[193,194] Das Ausbleiben einer Reaktion in Schema 6.17 kann verschiedene Ursachen haben. Zum Einen kann die besondere Struktur des Dinatrium-Salzes **5** den Austausch unterbinden (s. Abbildung 6.1, Seite 64). Zum Anderen kann die deutlich höhere Stabilität der nicht-substituierten Nickelocene ein Grund dafür sein. Um solche Ligandtransferreaktionen des Nickelocens noch weiter zu untersuchen, wurde das Dinatrium-Salz **5** mit Nickelocen über einen Zeitraum von zwei Wochen erhitzt. Es fand jedoch keine Reaktion statt (Schema 6.17).



Schema 6.17: Untersuchung von Ligandtransferreaktionen mit Nickelocen

Synthese Naphthalin-verbrückter *ansa*-Metallocele

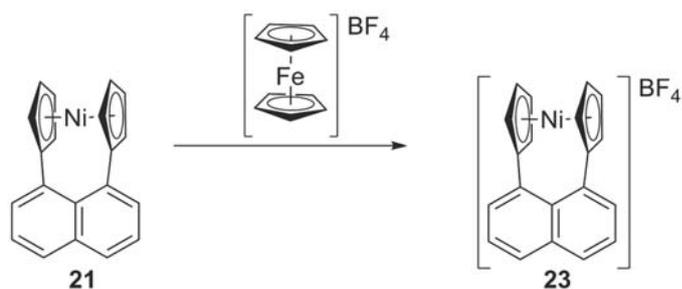
Da *ansa*-Metallocele sehr interessante Verbindungen sind (vgl. Kapitel 4.4, S. 55), wurde nach einer direkten Syntheseroute gesucht. Ausgehend vom Dinatrium-Salz **5** konnten mit Nickel(II)- und Ruthenium(II)-salzen die *ansa*-Metallocele **21** und **22** dargestellt werden (Schema 6.18). Es wurden bei der Synthese der Nickel-Verbindung auch bei hoher Konzentration der Edukte keine polymeren Nebenprodukte erhalten.



Schema 6.18: Synthese der *ansa*-metallocele

Das *ansa*-Nickelocen **21** wurde mit Ferroceniumtetrafluoridoborat ($[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BF}_4]$) in Aceton zum Kation **23** oxidiert (Schema 6.19).

Erste Versuche der Synthese in Acetonitril führten nicht zum Erfolg, obwohl das Produkt vermutlich zunächst gebildet wurde. Bei der Zugabe der blauen $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$ -Lösung zur tiefgrünen Lösung von **21** fand sofort ein Farbumschlag der Reaktionslösung statt und die

Schema 6.19: Oxidation von **21** zum *ansa*-Nickelocenium **23**

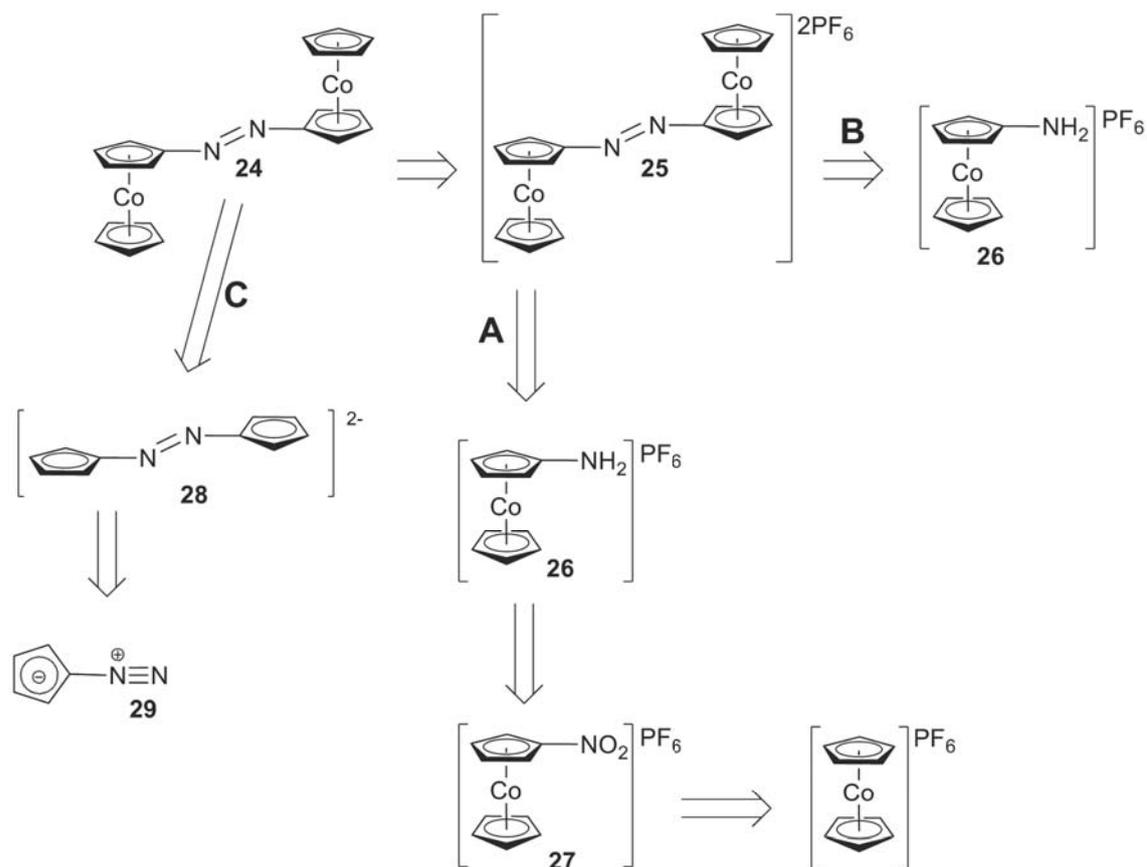
Lösung verfärbte sich leuchtend-rot. Wurde als Lösungsmittel Acetonitril verwendet, konnte das rote Produkt nicht isoliert werden. Bei dem Versuch das Lösungsmittel zu entfernen, konnte ein weiterer Farbwechsel beobachtet werden. Die Lösung wurde wieder grün und ein brauner Niederschlag fiel aus. Die grüne Substanz konnte als das Edukt *ansa*-Nickelocen **21** identifiziert werden und entsprach etwa einem halben Äquivalent des eingesetzten Eduktes. Der braune Niederschlag konnte nicht identifiziert werden.

6.1.2 Synthese der Azo-Verbindungen

Die 1,8-Naphthalin-Klammer ist ein Strukturprinzip, die eine Kopf-an-Kopf Anordnung der Metallocen-Einheiten erzwingt, das durch das starre Naphthalin-Gerüst ermöglicht wird. Die Brücke ist sehr stabil und lässt sich durch äußere Einflüsse wie zum Beispiel Licht nicht verändern.

In einem Nebenprojekt sollte daher ein Azo-Cobaltocen-Komplex dargestellt werden. Für das *E*-Isomer wird eine starke magnetische Wechselwirkung postuliert, im *Z*-Isomer dagegen sollte die Wechselwirkung schwächer sein. Durch Photoisomerisierung sollte es möglich sein, zwischen den Zuständen zu schalten (vgl. Seite 54). Ein fernes Ziel war es, den Einfluss der Photoisomerisierung auf den Magnetismus zu studieren.

Für die Darstellung des Azocobaltocens **24** wurden drei verschiedene Synthesestrategien verfolgt (Abbildung 6.20). Die Wege **A** und **B** beschreiben eine Synthese über das diamagnetische Azocobaltocenium-Dikation **25**, das aus Aminocobaltoceniums **26** dargestellt und mit Natriumamalgam zum Azocobaltocens **24** reduziert werden sollte. Bei dem Weg **A** handelt es sich um eine direkte Synthese von Nitrocobaltocenium **27** aus dem Aminocobaltoceniums **26** dargestellt werden sollte. Der Weg **A** beschreibt eine Synthese des Aminocobaltoceniums **26** nach *Sheats* und *Rausch*. Die konvergente Syntheseroute sollte dagegen direkt zum Azocobaltocen **24** führen (Weg **C**). Der anionische Azo-Cp-Komplex **28** sollte aus Diazo-Cp **29** dargestellt werden.



Schema 6.20: Retrosynthese der Azoverbindung

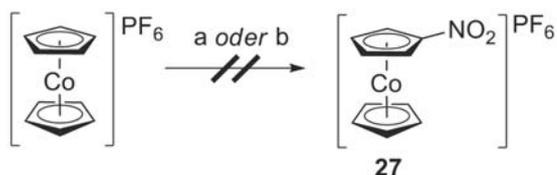
A: Versuch der direkten Darstellung des Nitrocobaltoceniums 27

Zunächst sollte das Cobaltocenium über eine elektrophile Addition zur Nitro-Verbindung **27** umgesetzt werden. Diese könnte durch Reduktion in das Aminocobaltocenium **26** überführt werden.

Die Versuche mit Nitriersäure oder rauchender Salpetersäure und Essigsäureanhydrid als Cosolvenz, führten jedoch nicht zu einer Umsetzung und das Cobaltocenium wurde unverändert zurückgewonnen (Schema 6.21). Dies lässt sich mit der positiven Ladung des Cobaltoceniums erklären, das anscheinend auch mit starken Nitrierungsmitteln nicht elektrophil angegriffen werden kann.

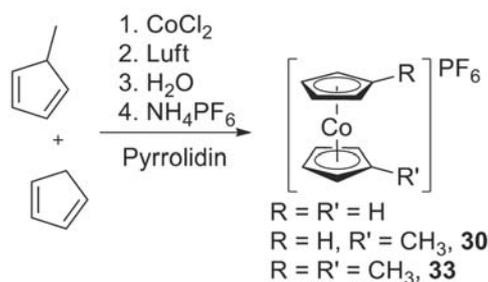
B: Darstellung von Aminocobaltocenium 26 nach *Sheats* und *Rausch*^[195]

Im Syntheseweg **B** (Abbildung 6.20) wurde zunächst das Aminocobaltocenium **26** dargestellt, das analog wie die Ferrocen-Verbindung durch Oxidation und Azo-Kupplung in den Azo-Komplex überführt werden sollte. Das Aminocobaltocenium sollte mittels eines Syntheseweges nach *Sheats* und *Rausch* dargestellt werden.^[195] Die Synthese von Methyl-Cobaltocenium **30** stellte den ersten Schritt dieser Route dar und wurde zunächst *in-situ* direkt dargestellt.



Schema 6.21: Keine Umsetzung des Cobaltoceniums zum Nitro-Derivat **27**, mit a) Salpetersäure und Schwefelsäure und b) Salpetersäure in Essigsäureanhydrid

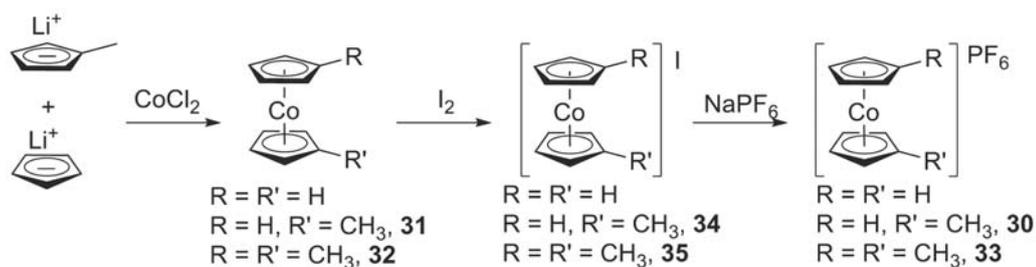
Dazu wurde ein 1:1 Gemisch aus Cyclopentadien (CpH) und Methylcyclopentadien (MeCpH) in Pyrrolidin mit Cobaltdichlorid umgesetzt. In dieser Reaktion entstanden Cobaltocen, Methylcobaltocen **31** und Dimethylcobaltocen **32**. Die Produkte wurden nicht isoliert, sondern durch Öffnen des Reaktionsgefäßes oxidiert, durch Zugabe von Wasser hydrolysiert und mit Ammoniumhexafluoridophosphat (NH_4PF_6) als ein Gemisch aus Cobaltoceniumhexafluoridophosphat, Methylcobaltoceniumhexafluoridophosphat **30** und 1,1'-Dimethylcobaltoceniumhexafluoridophosphat **33** gefällt (Schema 6.22).



Schema 6.22: Synthese des Methylcobaltoceniumhexafluorophosphats **30** nach *Sheats* und *Rausch*^[195]

Die Ausbeute dieser Reaktion war entgegen der Literaturangaben sehr gering. Bei der unkontrollierten Oxidation mit dem Luftsauerstoff entstand neben dem gelben Produktgemisch in großer Ausbeute ein schwarzes, teerartiges Nebenprodukt, das die Isolierung des Produktgemisches sehr erschwerte.

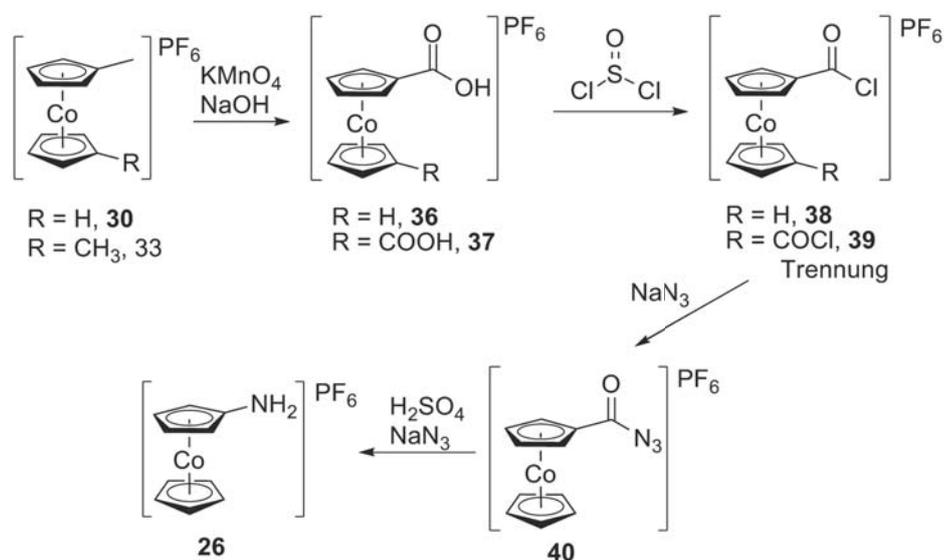
Um dies zu unterbinden, sollten die Cobaltocene kontrolliert mit Iod oxidiert werden. Um die Neutralverbindungen herzustellen wurde zunächst ein 1:1 Gemisch aus Lithiumcyclopentadienid (LiCp) und Lithiummethylcyclopentadienid (LiCpMe) in THF mit Cobaltdichlorid umgesetzt. Das Produktgemisch aus Cobaltocen, Methylcobaltocen **31** und 1,1'-Dimethylcobaltocen **32** wurde durch Sublimation gereinigt und in Toluol mit Iod oxidiert (Schema 6.23).



Schema 6.23: Synthese des Methylcobaltoceniumhexafluorophosphats **26** über das Iodid **34**

Durch den paramagnetischen Charakter der Neutralverbindungen konnte mittels NMR-Spektroskopie kein exaktes Produktverhältnis bestimmt werden und das eingesetzte Iod wurde mit den Erfahrungswerten der vorigen Synthesen nur abgeschätzt. Bei der Reaktion wurde ein Produktgemisch aus Cobaltoceniumiodid, Methyl-Cobaltoceniumiodid **34** und 1,1'-Dimethyl-Cobaltoceniumiodid **35** isoliert.

Im nächsten Syntheseschritt wurden die Methylgruppe oxidiert, wobei die Iodid-Anionen zu Nebenreaktionen führten. Durch Umsalzen konnte Iodid gegen Hexafluoridophosphat ausgetauscht werden.



Schema 6.24: Synthese des Aminocobaltoceniumhexafluoridophosphats **26** nach *Sheats* und *Rausch*^[195]

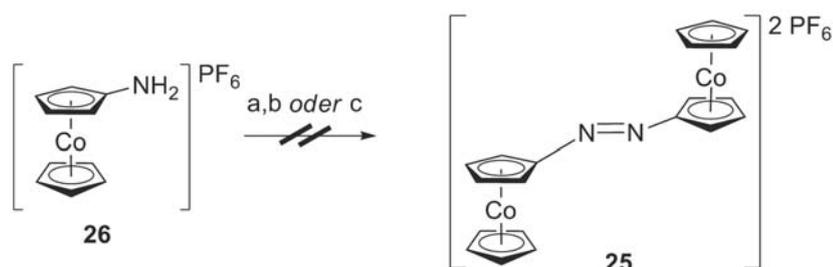
Die Oxidation der Methylgruppe erfolgte mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und lieferte Cobaltoceniumhexafluoridophosphat, Carbonylcobaltoceniumhexafluoridophosphat **36** und 1,1'-Dicarbonylcobaltoceniumhexafluoridophosphat **37**.

Durch Erhitzen der Carbonyl-Verbindungen **36** und **37** in Thionylchlorid konnten die entsprechenden Säurechloride **38** und **39** dargestellt werden. Bei dieser Verbindung gelang durch Extraktion mit Aceton die Abtrennung des disubstituierten Produktes **39**, der als Feststoff zurückblieb, sodass mit einem Gemisch aus Cobaltocenium und monosubstituiertem Produkt **38** weitergearbeitet wurde.

Das Carbonsäureazid **40** wurde durch Umsetzung mit Natriumazid in wässriger Lösung erhalten.

Im nächsten Syntheseschritt wurde ein *Curtius*-Abbau durchgeführt. Durch Erhitzen des Carbonsäureazides **40** findet unter Freisetzung von elementarem Stickstoff eine Umlagerung zum Isocyanat statt. In Anwesenheit von Wasser reagieren diese zu kurzlebigen Carbaminsäuren, die unmittelbar decarboxylieren. Als Produkt entsteht dabei das Aminocobaltoceniumhexafluoridophosphat **26**, sowie das entsprechende Sulfat.

Die Amino-Verbindung **26** sollte in einer Azo-Kupplung zum Azocobaltocenium-Komplex **25** reagieren. Dazu sollte ein halbes Äquivalent desamins in die Nitroso-Verbindung R-NO überführt werden, die mit dem restlichen Amin reagiert. Es wurden drei Oxidationsmittel getestet: Braunstein (MnO_2), ein Gemisch aus Kupfersulfat-Pentahydrat und Kaliumpermanganat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{KMnO}_4$) sowie Wasserstoffperoxid und Trifluoressigsäure. Im ersten Fall mit MnO_2 (Abbildung 6.25 a) fand keine Reaktion statt. In den beiden anderen Reaktionen mit Kupfersulfat-Pentahydrat und Kaliumpermanganat sowie mit Wasserstoffperoxid und Trifluoressigsäure erfolgte die Zersetzung des Eduktes.

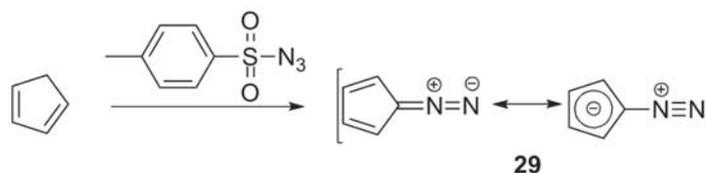


Schema 6.25: Versuch der Darstellung des Azo-Cobaltocenium-Komplexes **25** a) mit Braunstein, b) mit Kupfersulfat-Pentahydrat und Kaliumpermanganat, c) mit Wasserstoffperoxid und Trifluoressigsäure

C: Versuch der konvergenten Synthese des Azocyclopentadiens **24**

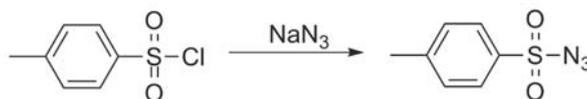
Die dritte Synthesestrategie, die verfolgt wurde, war eine konvergente Synthese, in der zunächst das Azo-Cp **28** aus Diazocyclopentadien **29** dargestellt werden sollte (Schema 6.20 C).

Der enorme Vorteil dieser Strategie bestünde zum Einen in der deutlich kleineren Anzahl an Stufen bis zum Zielprodukt und zum Anderen in der späten Einführung des Cobalts. Dieses könnte leicht durch andere Metalle ausgetauscht werden, was die Tür zu einer Vielzahl neuer Verbindungen öffnen würde.



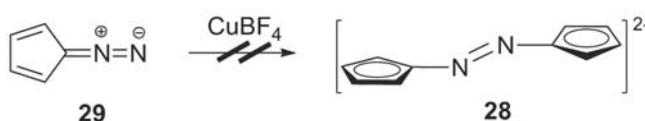
Schema 6.26: Synthese des Diazocyclopentadiens **29**

Die Darstellung des Diazo-Cp **29** erfolgte durch Umsetzung mit *para*-Toluolsulfonsäureazid nach einer Synthese von *Doering* (Schema 6.26).^[196,197] Das *para*-Toluolsulfonsäureazid **41** wurde aus *para*-Toluolsulfonsäurechlorid und Natriumazid in Anlehnung an die Synthese von *McElwee-White* dargestellt (Schema 6.27).^[198]



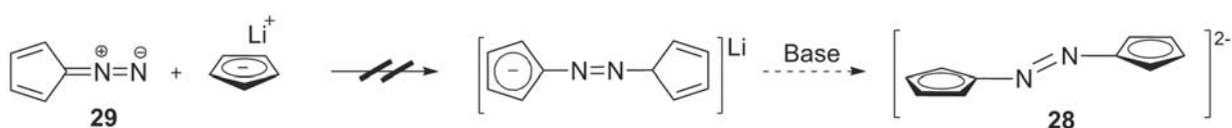
Schema 6.27: Darstellung des *p*-Toluolsulfonsäureazides in Anlehnung an die Synthese von *McElwee-White*^[198]

Diazotetracyano-Cp reagiert mit Kupfercyanid zum entsprechenden Azo-Cp und Pentacyano-Cp.^[196] Eine analoge Kupplung wurde mit dem unsubstituierten Diazo-Cp durchgeführt (Schema 6.28). Als Kupfer(I)-Salz wurde Kupfertetrafluoridborat ($\text{Cu}[\text{BF}_4]$) verwendet, das aus Kupfer(I)oxid und $\text{H}[\text{BF}_4]$ dargestellt wurde. Beim Zusammengeben der Substanzen fand jedoch keine Umsetzung statt.



Schema 6.28: Versuch der Darstellung des Azocyclopentadiens **28**

Das Diazotetracyano-Cp geht mit Nucleophilen leicht Additionsreaktionen am terminalen Stickstoffatom ein.^[196] In unserem Fall wurde dem unsubstituierten Diazo-Cp als Nucleophil ein LiCp angeboten. Die Umsetzung führte zu einer raschen Reaktion und wahrscheinlich zu Polymerbildung, bei der sich die Reaktionslösung schwarz färbte. Das entstandene Produkt konnte aufgrund seiner Unlöslichkeit nicht näher analysiert werden. Auch wenn die Addition zu einer unkontrollierten Produktbildung geführt hat, ist dieser Weg dennoch vielversprechend. In zukünftigen Arbeiten sollten die Reaktionsbedingungen variiert werden, wie z.B. sehr tiefe Temperaturen und hohe Verdünnungen, oder langsames Zutropfen einer MCp-Lösung.



Schema 6.29: Versuch der Darstellung von Azocyclopentadien **28**

6.2 Molekülstrukturen

6.2.1 Zweikernige Naphthalin-Komplexe

Bisnickelocen-Komplex **6**

Vom Bisnickelocen-Komplex **6** konnten bei -20 °C aus *n*-Hexan plättchenförmige, rote Kristalle einer ausreichenden Qualität für eine Kristallstrukturanalyse isoliert werden. Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Molekülen pro asymmetrischer Einheit. Das Molekül weist eine sehr stark verzerrte Struktur auf (Abbildung 6.3). Hervorgehoben wird dies durch die Abstoßung der Kopf-an-Kopf gestapelten Nickelocen-Einheiten in *peri*-Position des Naphthalins. Außerdem werden die Methylgruppen an C(21)/C(22) sowie C(41)/C(45) von den Naphthalin-Protonen an C(2) und C(7) abgestoßen. Der Torsionswinkel zwischen den Bindungen C(1)-C(11) und C(8)-C(31) beträgt 27.5° (Tabelle 6.1, S. 84).

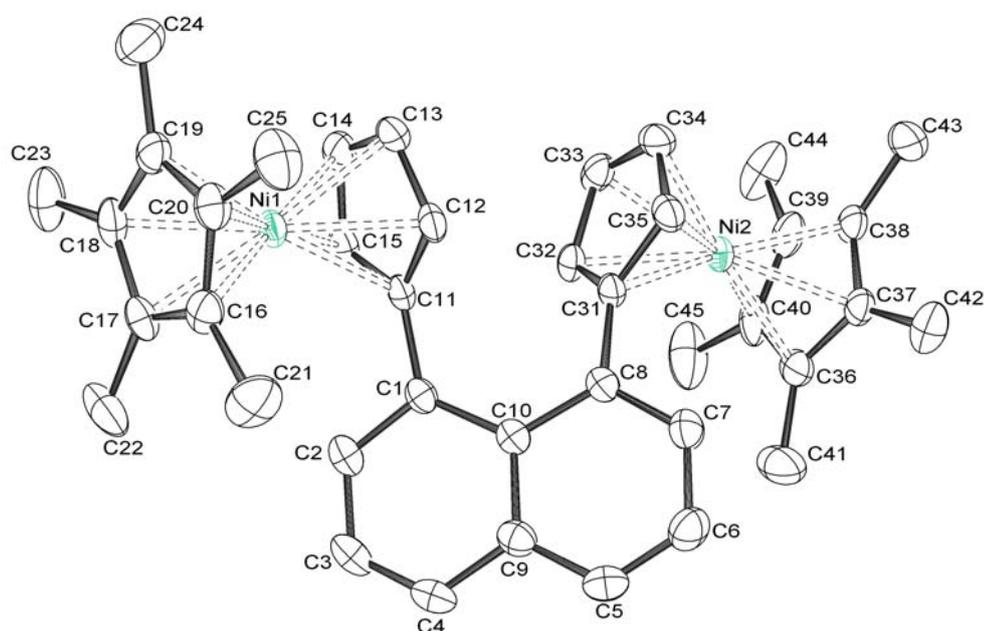


Abbildung 6.3: Molekülstruktur und Atomnummerierung des Bisnickelocens **6** (Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide beträgt 50%)

Der Flächenwinkel zwischen dem am Naphthalin gebundenen Cp-Ring und der besten Fläche des sechsgliedrigen Ringes der jeweiligen Naphthalinseite beträgt 42.9° und 42.4° und weicht damit stark von einem idealen Winkel von 90° (hinsichtlich einer Kopf-an-Kopf-Anordnung) ab (Abbildung 6.3). Ein weiteres Maß für die Verzerrung des Moleküls ist der Unterschied der nichtbindenden Abstände der C-Atome in den *peri*-Positionen des Naphthalins ((C1)-(C8)) und den *Ips*o-Kohlenstoffatomen der substituierten Cp-Ringe ((C11)-(C31)) von 42.8 pm. Die Ni(1)-C(11)- und Ni(2)-C(31)-Bindungen sind deutlich länger (223.1 und 225.5 pm) als die übrigen Ni-C(Cp)-Bindungen, die zwischen 215.4 und 220.3 pm variieren. Dies entspricht in erster Näherung den Strukturdaten von Nickelocen.^[199]

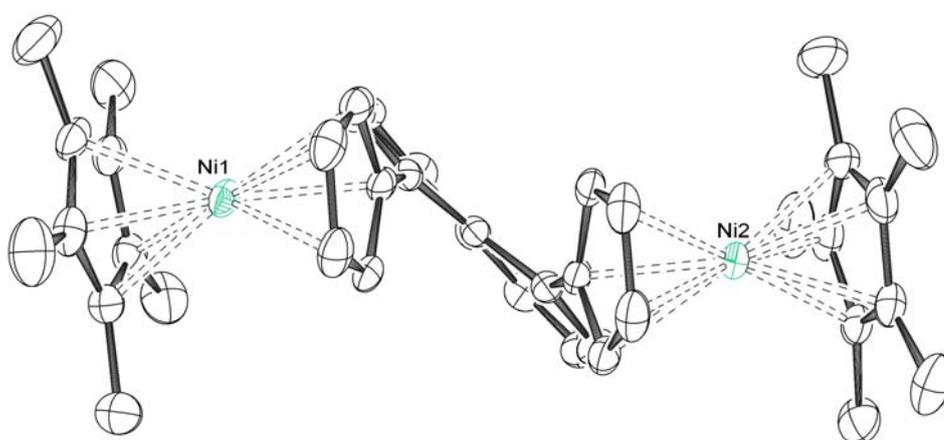


Abbildung 6.4: Molekülstruktur des Bisnickelocens **6** entlang der C(10)-C(9)-Bindung (Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide beträgt 50%)

Der Nickel-Nickel-Abstand, der eine große Rolle für das magnetische Verhalten spielt, beträgt im Molekül 697 pm.

Eine besondere Eigenschaft der Kristallstruktur von Komplex **6** ist die eindimensionale Stapelung der Bissandwich-Einheiten, die sich säulenförmig durch den gesamten Kristall zieht. Die Säulen sind parallel zueinander, sodass alle Nickelocene in eine Richtung orientiert sind. Innerhalb dieser Säulen sind die äußeren Cp*-Liganden eines Moleküls parallel, aber räumlich etwas versetzt zu den Cp*-Liganden des Nachbarmoleküls angeordnet (Abbildung 6.5). Der kürzeste Abstand zwischen den Cp*-Liganden beträgt nur 373 pm. Sehr interessant ist auch der Vergleich der Nickel-Nickel-Abstände. Der intermolekulare Nickel-Nickel-Abstand ist mit 741 pm nur 44 pm länger als der intramolekulare Nickel-Nickel-Abstand.

In Abbildung 6.6 ist eine andere Ansicht der Kristallstruktur von **6** dargestellt. Es wird

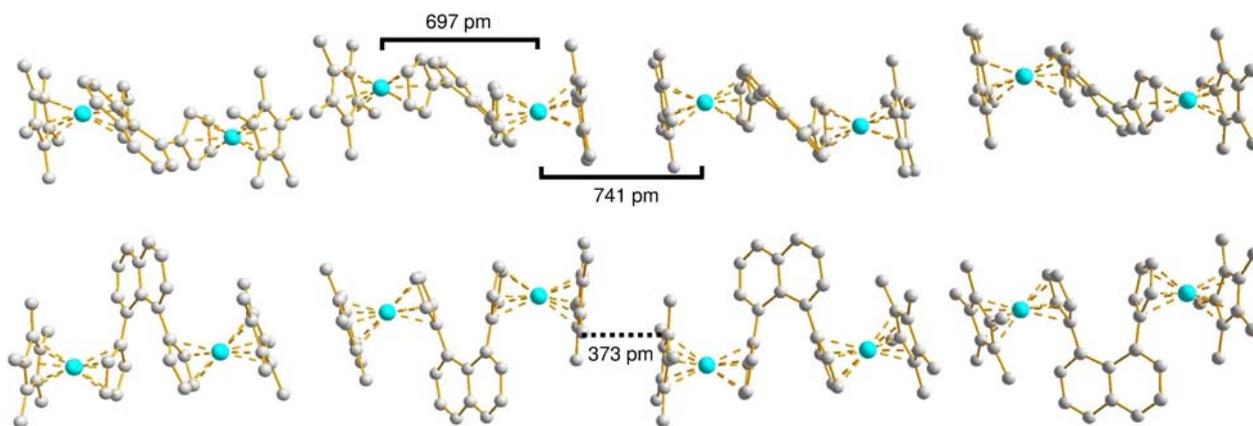


Abbildung 6.5: Säulenförmiger Aufbau der Kristallstruktur des Bisnickelocens **6**, die obere Säule wurde in der unteren Abbildung um 90° gedreht (Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen)

deutlich, dass sich nicht nur die Nachbarmoleküle innerhalb einer Säule in der Umgebung eines Nickelzentrums befindet, sondern sich der Nickel-Nickel-Abstand zu anderen Nachbarn ebenfalls in einer ähnlichen Größenordnung befindet wie der intramolekulare. Der kürzeste Nickel-Nickel-Abstand zu einem Nachbarmolekül außerhalb der Säule beträgt 775.2 pm.

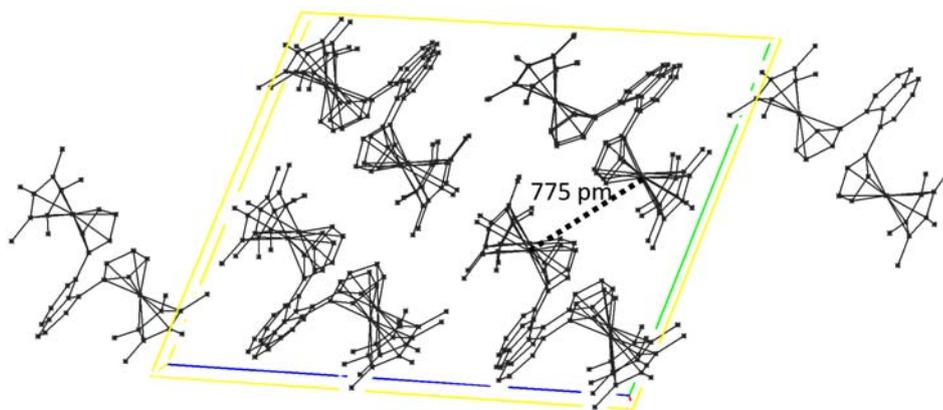


Abbildung 6.6: Kristallstruktur des Bisnickelocens **6** (Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen)

Auch wenn dieser relativ große Abstand nur eine sehr geringe dipolare Wechselwirkung zulässt, kann die Summe der Wechselwirkungen dennoch einen messbaren Einfluss auf die Suszeptibilität des kristallinen Materials haben. Um für die magnetischen Messungen isolierte Komplexe zu erhalten, wurde die entsprechenden Ruthenium-Verbindung synthetisiert und diente als diamagnetische Matrix in magnetischen Messungen.

Tabelle 6.1: Ausgewählte Winkel und interatomare Abstände des Bisnickelocen- **6** und Bisruthenocen-Komplexes **7**

	6	6 -DFT	7
$\text{Cp}_{(\text{C}11-15)}-\text{Cp}_{(\text{C}31-35)}$	29.9		15.7
$\text{Cp}_{(\text{C}11-15)}-\text{Naph.}$	42.9		52.4
$\text{Cp}_{(\text{C}11-15)}-\text{Naph.}$	42.4		52.9
$\text{C}(11)-\text{C}(1)-\text{C}(8)-\text{C}(31)$	27.5(2)	32.3	10.3
$\text{C}(1)-\text{C}(11)$	148.2(3)	147.0	148.8(4)
$\text{C}(8)-\text{C}(31)$	147.8(3)	147.0	149.4(4)
$\text{C}(1)-\text{C}(8)$	256.2(3)	257.5	258.0(3)
$\text{C}(11)-\text{C}(31)$	299.0(3)	309.1	299.6(3)
$\text{M}(1)-\text{M}(2)$	697.1(1)	715.3	621.1
$\text{X}_{\text{C}(11-15)}-\text{X}_{\text{C}(16-20)}$	363.7(1)	369.5	364.2(2)
$\text{X}_{\text{C}(11-15)}-\text{X}_{\text{C}(31-35)}$	351.7(1)	368.0	333.0(5)
$\text{X}_{\text{C}(31-35)}-\text{X}_{\text{C}(36-40)}$	362.9(1)	369.5	364.1(4)
$\text{M}-\text{Cp}^*$	214.6–220.4	218.0–220.2	215.7–220.8
$\text{M}-\text{C}_{\text{ipso}}(\text{Cp})$	222.7/225.5	233.2	224.0/223.9
$\text{M}-\text{C}\alpha(\text{Cp})$	219.0–220.2	224.9, 222.5	219.2–220.7
$\text{M}-\text{C}\beta(\text{Cp})$	215.4–217.4	216.1, 214.3	217.9–218.5
$\text{X}-\text{Ni}-\text{X}$	174.5–177.0	178.4	175.4–176.8
$\text{M}-\text{Cent}$	179.9–183.4	186.1, 181.9	180.3–183.6

Bisruthenocen-Komplex **7**

Aus Benzol- d_6 konnten elfenbeinfarbene, plättchenförmige Kristalle des Bisruthenocen-Komplexes **7** erhalten werden. Der Komplex kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$.

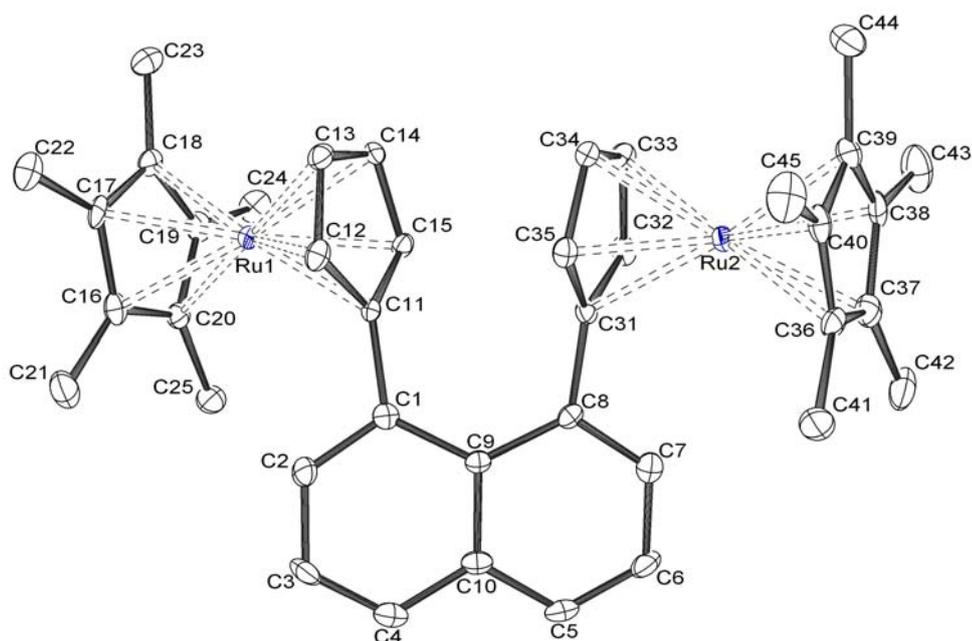


Abbildung 6.7: Molekülstruktur des Bisruthenocens **7** (Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide beträgt 50%)

Die Molekülstruktur zeigt eine ähnliche Verzerrung wie das Nickel-Derivat **6**, die jedoch in der Ruthenium-Verbindung nicht so stark ausgeprägt ist (Abbildung 6.7). Die weniger starke Verzerrung ist besonders in Abbildung 6.8 zu erkennen. Die Strukturdaten sind in Tabelle 6.1 (S. 84) zusammengefasst und stimmen in erster Näherung mit den Werten der Nickel-Verbindung **6** überein. Die strukturelle Ähnlichkeit ist eine Voraussetzung für eine erfolgreiche Dotierung.

Auch wenn die Molekülstrukturen des Ruthenocen-Komplexes **7** und der Nickel-Verbindung **6** sich sehr ähneln, ist der Aufbau des Kristalls ein völlig anderer. Anders als bei der Kristallstruktur des Bisnickelocens **6**, in der alle Nickelocen-Einheiten parallel angeordnet sind, ist im Kristall des Bisruthenocens **7** jedes Molekül von vier parallelen und zwei senkrechten Nachbarn umgeben (Abbildung 6.9).

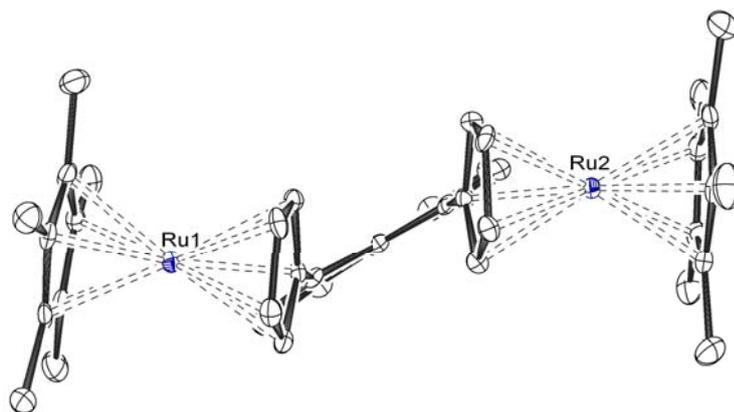


Abbildung 6.8: Molekülstruktur des Bisruthenocens **7** entlang der C(10)-C(9)-Bindung

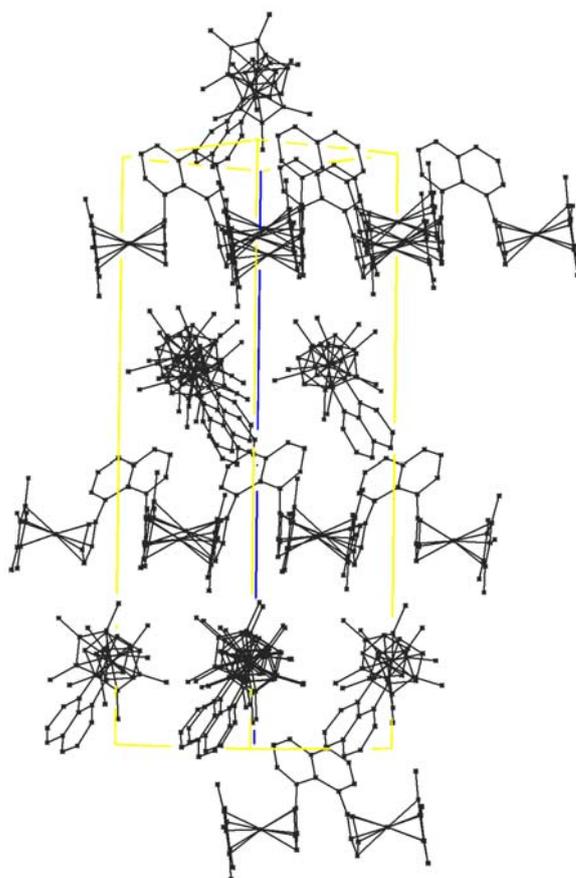


Abbildung 6.9: Kristallstruktur des Bisruthenocens **7** (Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen)

Dotierung der Bisruthenium-Verbindung **7** mit dem Bisnickelocen **6**

Um eine Verbindung in einem Wirt zu cokrystallisieren, ist neben der strukturellen Ähnlichkeit der Komplexe ein ähnliches Lösungsverhalten eine Voraussetzung.

Da der Ruthenium-Komplex **7** deutlich schlechter in *n*-Hexan und *n*-Pentan löslich war

als der Nickel-Komplex **6**, bildeten sich bei ersten Dotierungsversuchen nur Kristalle der Bisruthenium-Verbindung **7**. Reproduzierbare Ergebnisse wurden mit der folgenden Prozedur erhalten: Eine konzentrierte, jedoch nicht gesättigte Lösung aus der Bisruthenium-Verbindung **7** und dem Bisnickelocen **6** wurde auf 80 °C erwärmt, filtriert und in ein Becherglas mit 50 °C warmen Silikonöl platziert. Es befand sich zur Isolation in einem selbstgebauten, verschließbaren Styroporgefäß und wurde mit diesem in einen Eisschrank platziert. Das Ziel war ein möglichst langsames Abkühlen der Lösung zu erreichen, ohne das Gefäß dabei zu bewegen.

Nach 72 Stunden hatten sich Kristalle gebildet, deren Form und Farbe stark vom Nickelgehalt abhingen. Die Gestalt variierte zwischen hellbraunen Würfeln (15.9 mol% Ni, Ru nicht bestimmt) bis hin zu schwarzen Nadeln (30.3 mol% Ni, 70.3 mol% Ru). Die Bestimmung der Metalle erfolgte mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS). Entscheidend für die magnetischen Untersuchung war, dass der Nickel-Gehalt der Kristalle durch diese Prozedur für jede Charge gleich war.

Kationischer Bisnickelocen-Komplex **8**

Aus einer Dichlormethan-Diethylether-Lösung konnten Kristalle des Dikations **8** isoliert werden, die jedoch nicht die Qualität für eine komplette Strukturanalyse besaßen. Auch wenn

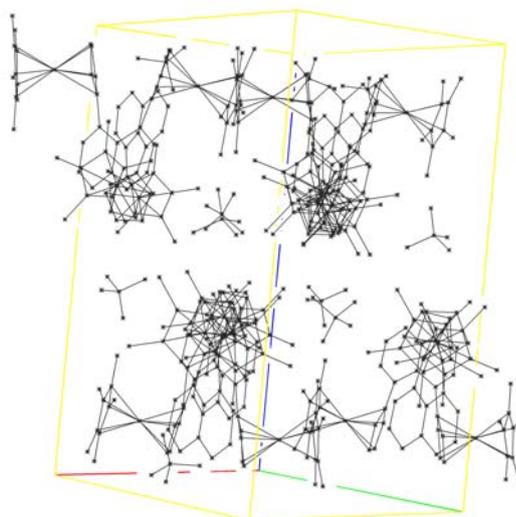


Abbildung 6.10: Kristallstruktur des Nickel-Nickel-Dikations **8** (Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen)

die Diskussion der Bindungslängen und der exakten Geometrie des Moleküls nicht möglich ist, so lassen sich dennoch Aussagen über die Kristallstruktur machen. Eine wichtige Information ist die Orientierung der Nickelocenium-Einheiten. Sie sind nicht parallel angeordnet wie in der Neutralverbindung **6**, sondern ähnlich wie bei dem Bisruthenocen-Komplex **7** im 90° Winkel zueinander (Abbildung 6.10). Durch die Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle sind die Moleküle jedoch weiter voneinander entfernt, was zu einer magnetischen Isolierung von **8** führen sollte.

6.2.2 Einkernige Naphthalin-Komplexe

ansa-Nickelocen **21**

Aus *n*-Pentan bildeten sich bei -20°C tiefgrüne Kristallnadeln, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das *ansa*-Nickelocen **21** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

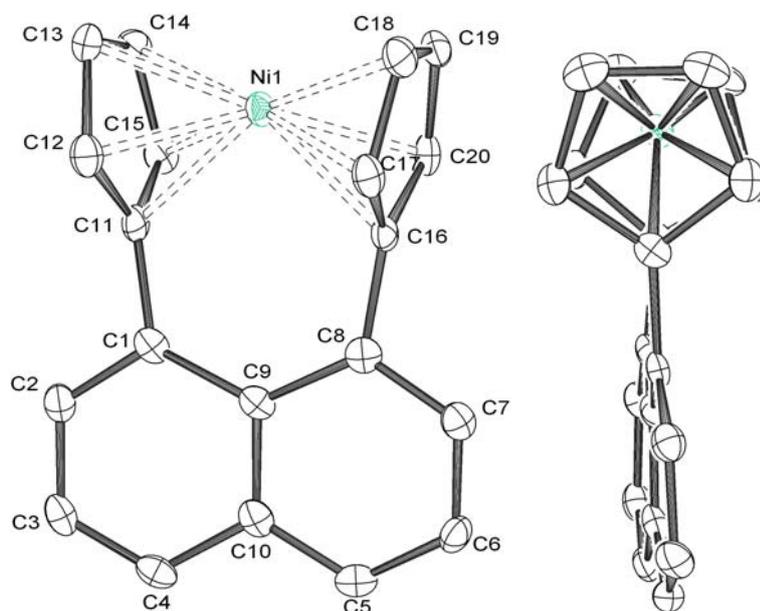


Abbildung 6.11: Molekülstruktur und Atomnummerierung des *ansa*-Nickelocens **21** (Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide beträgt 50%)

Die Nickelocen-Einheit zeigt, bedingt durch die Fixierung der Cp-Ringe an der starren Naphthalin-Klammer, eine deutliche Verzerrung (Abbildung 6.11). Die Strukturdaten sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Das Nickel-Atom befindet sich nicht mehr exakt mittig

zwischen den Cp-Ringen, sondern ist um 7.8 und 8.8 pm in Richtung der Atome C(13)/(14) und C(18)/(19) verschoben. Diese Verschiebung wird als „Ring-Verschiebung“ bezeichnet, die als Abstand zwischen der senkrechten Projektion des Metallatoms auf die Cp-Ebene und dem Ringcentroiden definiert ist (Abbildung 6.12).

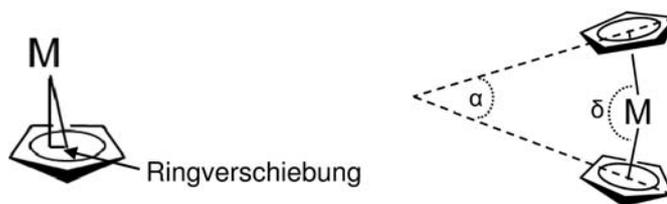


Abbildung 6.12: Strukturparameter von *ansa*-Metalloccenen; Ringverschiebung (links), α - und δ -Winkel (rechts)

Die Bindung zwischen dem Nickel-Atom und den *ipso*-C-Atomen ($\text{Ni}(1)\text{--C}(11) = 210.6$ pm, $\text{Ni}(1)\text{--C}(16) = 211.0$ pm) ist deutlich kürzer, als die restlichen Ni-C-Bindungen, die zwischen 217.1 und 219.6 pm variieren (Tabelle 6.2). Die C-C-Bindungen der Cp-Liganden weisen dennoch auf eine η^5 -Koordination beider Cp-Ringe hin. Ein weiteres Maß für die Verzerrung der Nickelocen-Einheit ist der Flächenwinkel α zwischen den beiden Cp-Liganden (Abbildung 6.12), der mit 20.2° eine deutliche Deformation im Vergleich zu unsubstituierten Metalloccenen zeigt. Der Winkel δ zwischen $\text{X}_1\text{--Ni--X}_2$ weicht mit 164.4° stark vom idealen Winkel von 180° ab.

Der Torsionswinkel $\text{C}(11)\text{--C}(1)\text{--C}(8)\text{--C}(16)$ dagegen ist mit 7.9° sehr klein und spricht für eine geringe Verschiebung der Cp-Liganden zueinander. Die Cp-Ringe stehen mit einem Winkel von 80.6° und 81.4° fast senkrecht zu dem Naphthalin-System, wodurch eine sehr geringe Wechselwirkung zwischen den π -Bindungssystemen zu erwarten ist.

Der große Winkel α und der kleine Winkel δ beschreiben die abgewinkelte Struktur des *ansa*-Nickelocens **21**. Diese Verkrümmung ist im Komplex **21** stärker als im von *Braunschweig* dargestellten Tetramethyldisilyl-verbrückten Nickelocen-Derivat ($\alpha = 9.37^\circ$, $\delta = 171.4^\circ$).^[200] Der Grund dafür ist die Fixierung der Cp-Ringe an das nicht-flexible Naphthalin-Gerüst.

Eine Auffälligkeit der Kristallstruktur ist die Anordnung der Moleküle in Paaren, in dem der Nickel-Nickel-Abstand nur 521 pm beträgt und der Abstand des Nickel-Zentralmetalls zu einem C-Atom des Nachbarmolekül (C(14)/C(18)) mit nur 393 pm.

Bemerkenswert ist außerdem die antiparallele Anordnung der *ansa*-Nickelocen-Moleküle im Festkörper (Abbildung 6.13). Dadurch sind die Naphthalin-Liganden alle parallel und die

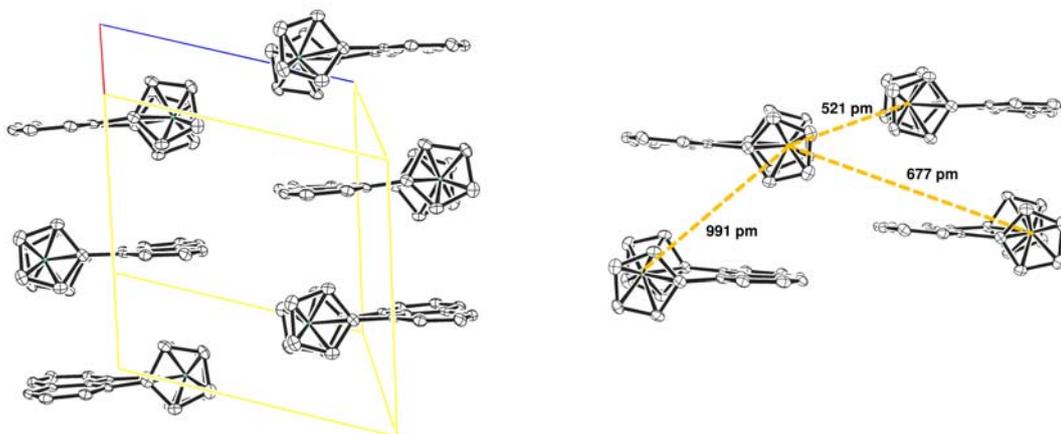


Abbildung 6.13: Kristallstruktur des *ansa*-Nickelocens **21** (links), kürzeste Nickel-Nickel-Abstände (rechts) (Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide beträgt 50%)

Nickelocen-Einheiten in eine Richtung orientiert.

Tabelle 6.2: Kristallstrukturdaten der *ansa*-Metallocene

Verbindung	21	21 DFT	22	23
δ (X _{Cp1} -M1-X _{Cp2})	164.4(14)	162.9	167.6(12)	170.3(7)
α (Cp ₁ -Cp ₂)	20.2(6)	26.7	19.4(8)	14.5(7)
Cp ₁ -Naphthalin	80.6/81.4	89.5/89.5	83.5/83.2	89.94
C11-C1-C8-C16	7.9(2)	7.0	5.4(15)	0.0
C1-C11	149.4(5)	148.9	149.5(4)	149.3(5)
C8-C16	149.9(5)	148.9	148.5(4)	149.3(5)
C1-C8	259.6(5)	258.7	261.7(7)	256.8(8)
C11-C16	309.1(10)	311.0	311.9(9)	298.5(8)
C13-C18/C14-C19	387.0(12)	404.1	388.4(9)/ 388.2(10)	359.2(8)
M1-C11/C16	210.6(5)/ 211.0(5)	213.6	209.4(4)/ 210.3(4)	200.9(5)
M1-C12/C15	216.4(7)/ 213.4(5)	218.7/ 218.8	216.0(6)/ 215.6(5)	209.3(5)
M1-C17/C20	212.3(5)/ 216.2(6)	218.8/ 218.7	215.4(4)/ 216.2(6)	209.3(5)
M1-C13/C14	219.4(6)/ 217.1(5)	224.9/ 224.8	221.8(6)/ 220.0(4)	210.0(5)/ 210.2(5)
M1-C18/C19	217.1(5)/ 219.4(7)	224.8/ 224.9	221.1(4)/ 221.3(6)	210.0(5)/ 210.2(5)
M1-X _{Cp1}	178.3(5)	184.0	178.9(5)	169.0(5)
M1-X _{Cp2}	178.2(5)	184.0	179.2(5)	169.0(5)
X _{Cp1} -X _{Cp2}	353.2(11)	363.9	356.0(1)	336.8(11)

ansa*-Ruthenocen **22*

Die Molekülstruktur der Ruthenocen-Verbindung **22** (Abbildung 6.14) zeigt sehr ähnliche geometrische Parameter wie Komplex **21** (Tabelle 6.2). Dies macht die Verbindung zu einem geeigneten Wirt für Dotierungsexperimente.

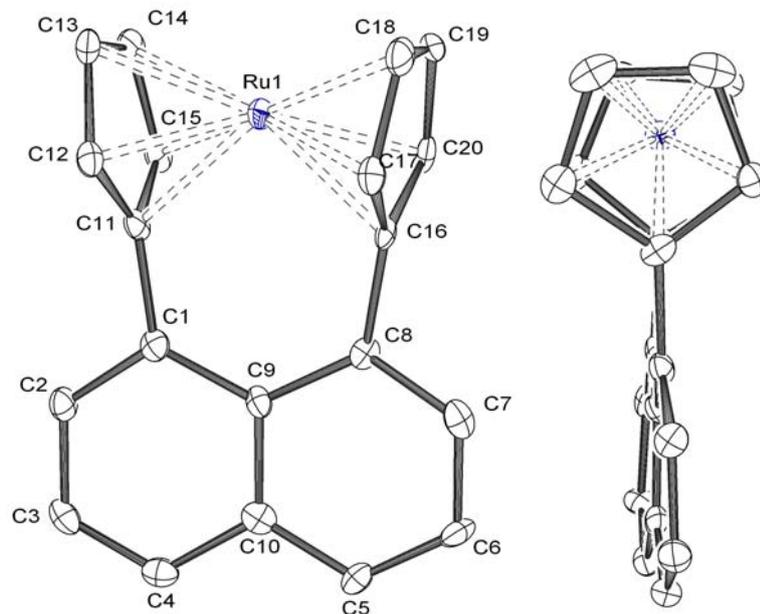


Abbildung 6.14: Molekülstruktur des *ansa*-Ruthenocens **22** (Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide beträgt 50%)

Die dotierten Kristalle wurden analog zur Prozedur der zweikernigen Komplexe auf Seite 86 dargestellt.

ansa-Nickelocenium-Kation 23

Aus einem Gemisch aus Dichlormethan und Diethylether bildeten sich rote Kristallnadeln des kationischen Komplexes **23**, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Das *ansa*-Nickelocenium **23** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$. Bedingt durch die Fixierung der Cp-Liganden an der rigiden Naphthalin-Klammer zeigt das Nickelocenium-Fragment eine Verzerrung (Abbildung 6.15).

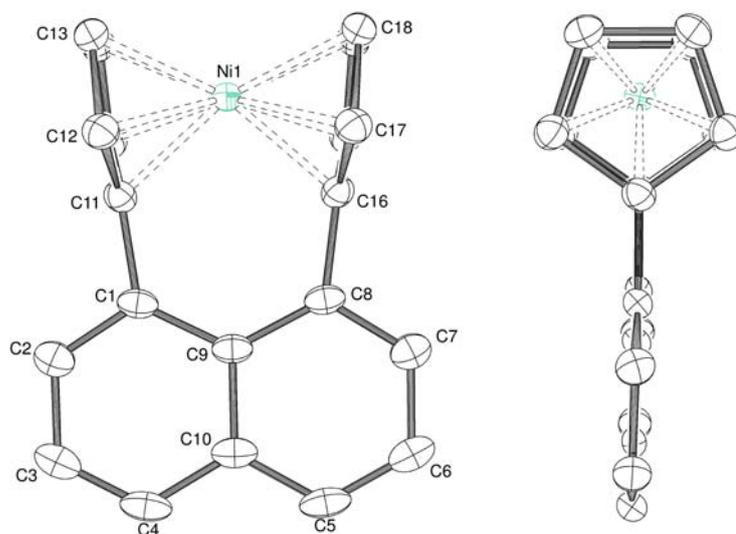


Abbildung 6.15: Molekülstruktur und Atomnummerierung des *ansa*-Nickelocenium-Kations **23**. (Wasserstoffatome sowie $[\text{BF}_4]$ -Anionen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungselipsoide beträgt 50%)

Im Vergleich mit der Neutralverbindung **21** ist die Verzerrung im Kation **23** jedoch deutlich geringer. Dies kann auf den deutlich kleineren Ionenradius zurückzuführen sein. Des Weiteren existiert in Komplex **23** keine Verdrillung der Cp-Liganden; der Diederwinkel ((C11)-(C1)-(C8)-(C16)) ist null. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Eine interessante Eigenschaft der Kristallstruktur von Komplex **23** ist die Anordnung der Moleküle im Kristall. In Abbildung 6.16 ist die Elementarzelle dargestellt. Alle Nickelocenium-Fragmente sind in die selbe Richtung orientiert und säulenförmig durch den ganzen Kristall übereinander angeordnet (Abbildung 6.17). Dabei sind immer die vier nicht am Naphthalin gebundenen Cp-Atome gestapelt ((C12-15) und (C17-20)).

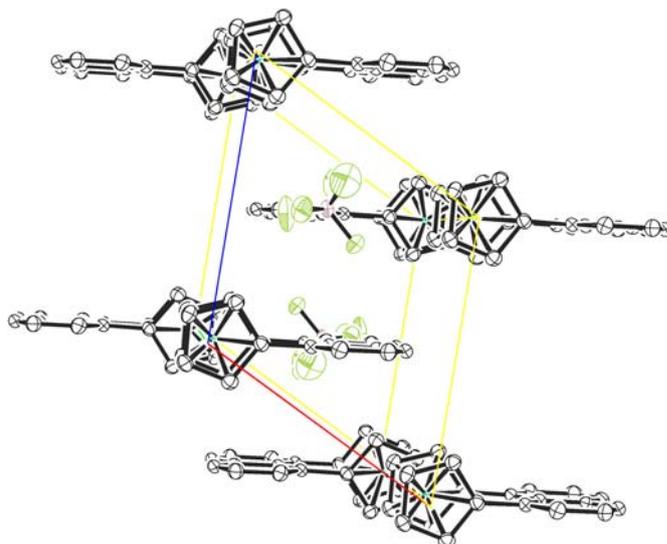


Abbildung 6.16: Elementarzelle der Kristallstruktur des *ansa*-Nickelocenium-Kations **23** (Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide beträgt 50%)

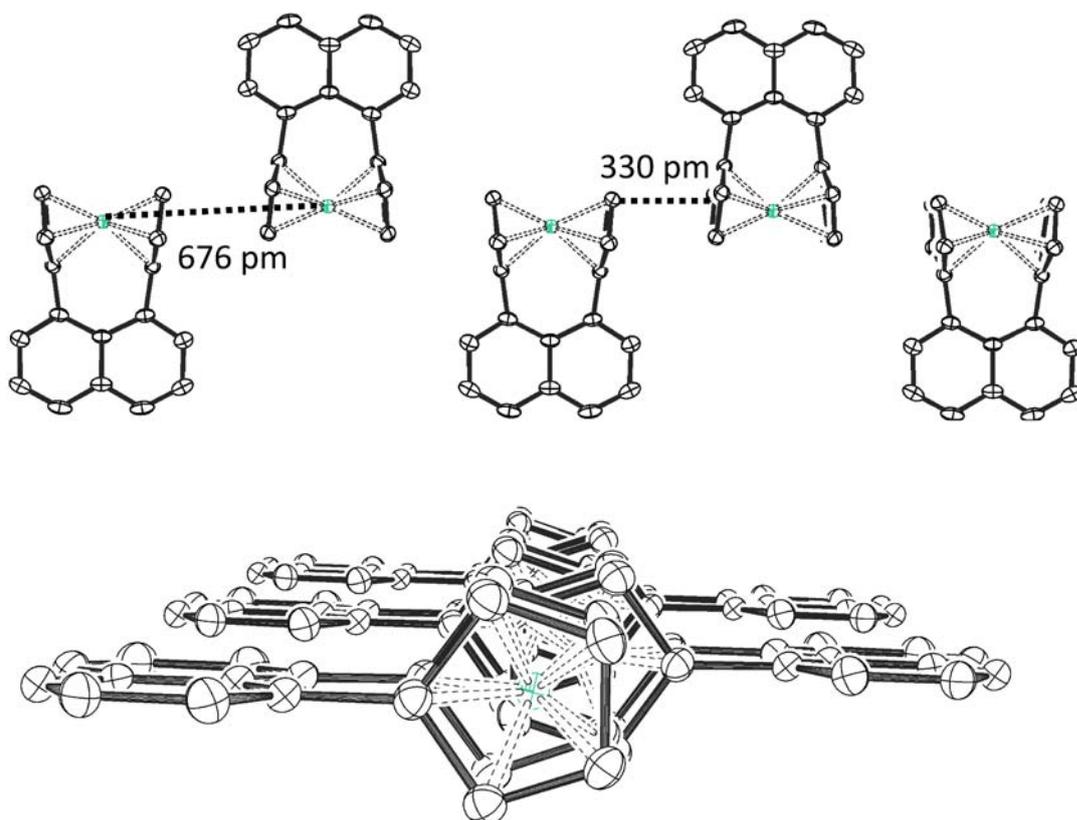


Abbildung 6.17: Kristallstruktur des *ansa*-Nickelocenium-Kations **23**. (Wasserstoffatome sowie [BF₄]-Anionen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide beträgt 50%)

Der intermolekulare Nickel-Nickel-Abstand beträgt auf beiden Seiten nur 676 pm. Der kürzeste Abstand zwischen den gestapelten Cp-Liganden sogar nur 330 pm.

6.3 Redoxverhalten

Bisnickelocen-Komplex **6**

Das Redoxverhalten und die Metall-Metall-Wechselwirkung der Verbindung **6** wurden mittels CV untersucht.

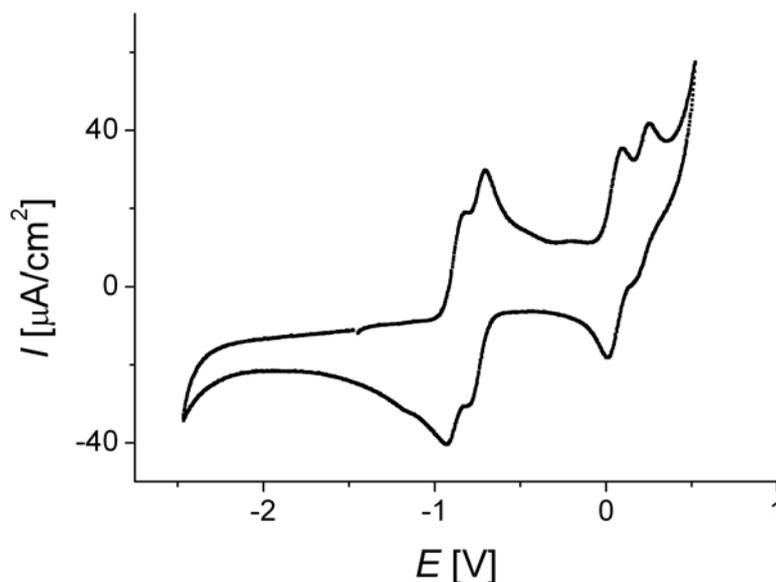


Abbildung 6.18: Cyclovoltammogramm von (**6**)

Das Cyclovoltammogramm des Bisnickelocens **6** in THF ist in Abbildung 6.18 dargestellt und in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Es durchläuft vier Redoxwellen mit Potenzialen im Bereich von Pentamethylnickelocen^[201] oder Nickelocen.^[109] Die Signale bilden zwei Paare, die ungefähr ein Volt voneinander getrennt sind. Innerhalb der Paare sind die beiden Peaks nur teilweise voneinander separiert ($\Delta E_{1/2}(2-1) = 125$ mV, $\Delta E_{pa}(4-3) = 168$ mV). Dies spricht für eine schwache Metall-Metall-Wechselwirkung und eine Einteilung in die Klasse II der *Robin-Day*-Klassifizierung (vgl. Kapitel 3.3, S. 32).^[78] Mit der kleinen Peakseparation zwischen erster und zweiter Oxidation ($\Delta E_{1/2}(2-1) = 125$ mV) kann die Instabilität des Monokations von Verbindung **6** erklärt werden, dass nicht synthetisiert werden konnte (vgl. Schema 6.7, Seite 63).

Die vier Redoxpaare in Abbildung 6.18 werden von vier Ein-Elektronen-Übertragungen verursacht und bestätigen die Stabilität von **6** in fünf verschiedenen Oxidationsstufen (Schema 6.30).

Schema 6.30: Redox-Kaskade des Bisnickelocens **6**

Die Auswertung der CV-Daten ergab (vgl. Kapitel 3.3, S. 31), dass die erste und zweite Oxidation elektrochemisch reversibel ablaufen, während die dritte Oxidation nur noch quasi-reversibel und die vierte elektrochemisch irreversibel verläuft. Der große Potentialunterschied $\Delta E_p = 102/94$ mV, der weit über dem Wert für reversible Reaktionen liegt ($\Delta E_p = 56$ mV) wurde nicht weiter beachtet, da bei der Messung des Ferrocen-Standards ähnliche Werte gefunden wurden ($\Delta E_p(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 98$ mV).

Tabelle 6.3: Elektrochemische Daten von **6**

Redoxpaar	$E_{1/2}[\text{V}]$	$E_{pa}[\text{V}]$	$E_{pc}[\text{V}]$	$\Delta E_p [\text{V}]$	ΔE	[mV]
0/+1	-0.878	-0.827	-0.929	0.102		
+1/+2	-0.753	-0.706	-0.800	0.094	$\Delta E_{1/2}(2-1)$	125
+2/+3	0.046	0.084	0.007	0.077		
+3/+4	-	0.252	-	-	$\Delta E_{pa}(4-3)$	168

In Tabelle 6.4 sind die Differenz der Redoxpotentiale $\Delta E_{1/2}$ zwischen der ersten und zweiten Oxidation einer Reihe bereits erwähnter Bismetallocen-Komplexe zusammengefasst.

Die $\Delta E_{1/2}$ Werte untereinander zu vergleichen ist äußerst schwierig, da für CV sehr viele Parameter eine Rolle spielen. Einen sehr großen Einfluss hat das verwendete Lösungsmittel. So fand *Manriquez* für den Pentalen-Komplex $\text{Pn}(\text{NiCp}^*)_2$ in DCM ein $\Delta E_{1/2}$ von 860 mV, jedoch nur 650 mV in THF.^[143] Dieser Sachverhalt wurde auch schon von *Geiger* untersucht, der den Einfluss der Polarität des Lösungsmittels dafür verantwortlich machte.^[109] Auch wenn ein genauer Vergleich der Werte nicht möglich ist, so geben diese doch einen Anhaltspunkt für die Stärke der Wechselwirkung.

Tabelle 6.4: Vergleich der Peakseparationen der ersten und zweiten Oxidation

Verbindung		$\Delta E_{1/2}$ [mV]	Lsm.	Lit.
Bisnickelocene	Fv(NiCp [*]) ₂	385	AN ^a	[136]
	Pn(NiCp [*]) ₂	860	DCM ^b	[143]
		650	THF ^b	[143]
	<i>as</i> -Ic(NiCp [*]) ₂	550	DCM ^b	[143]
	<i>s</i> -Ic(NiCp [*]) ₂	570	DCM ^b	[143]
	NiCp' ₂ CCNiCp' ₂	265	DCM ^c	[142]
	<i>meta</i> -Cp [*] NiCp'/PhCp'/NiCp [*]	-	DCM ^b	[145]
	<i>para</i> -Cp [*] NiCp'/PhCp'/NiCp [*]	210	DCM ^b	[145]
1,8-Cp [*] NiCp-Naph-CpNiCp [*] 6	125	THF ^a	diese Arbeit	
Bisferrocene	Fv(FeCp) ₂	330	AN ^b	[134]
	Fv(FeCp [*]) ₂	375	AN ^d	[136]
	FeCp' ₂ CCFeCp' ₂	160	DCM ^c	[142]
	<i>meta</i> -Cp [*] FeCp'/PhCp'/FeCp [*]	60	DCM ^b	[145]
	<i>para</i> -Cp [*] FeCp'/PhCp'/FeCp [*]	110	DCM ^b	[145]
	<i>para</i> -Cp [*] FeCp''PhCp''FeCp [*]	124	DCM ^b	[146]
	<i>para</i> -CpFeCp''(Ph) ₂ Cp''FeCp	70	DCM ^c	[146]
	1,8-CpFeCp-Naph-CpFeCp	208	DCM ^e	[159]
	1,8-Cp [*] FeCp-Naph-CpFeCp [*] ₆	101	THF ^f	[181]
Biscobaltocene	<i>meta</i> -Cp [*] CoCp'/PhCp'/CoCp [*]	-	DCM ^b	[145]
	<i>para</i> -Cp [*] CoCp'/PhCp'/CoCp [*]	-	DCM ^b	[145]
	[1,8-CpCoCp-Naph-CpCoCp]PF ₆	177	THF ^a	[181]
	[1,8-Cp [*] CoCp-Naph-CpCoCp [*]]PF ₆	144	THF ^a	[181]
Bistrovacene	1,8-Bis([5]-trovacenyl)naphthalin	60	DME ^f	[202]
	1,5-Bis([5]-trovacenyl)naphthalin	-	DME ^f	[202]
	1,3-Bis([5]-trovacenyl)benzol	-	DME ^f	[202]

^a Vorschubgeschwindigkeit $v = 200$ mV/s, ^b keine Angaben, ^c $v = 20$ mV/s, ^d $v = 50 - 400$ mV/s, ^e $v = 50$ mV/s, ^f $v = 100$ mV/s, AN = Acetonitril.

Die höchsten $\Delta E_{1/2}$ Werte zeigen die Pentalen und Indacen Verbindungen. Dies liegt daran, dass die Metallocen-Einheiten nicht klar voneinander getrennt sind, sondern sich einen Pentalen- bzw. Indacen-Liganden teilen.

Eine Einfachbindung zwischen zwei Pentamethylnickelocen-Einheiten im $\text{Fv}(\text{NiCp}^*)_2$ führte zu einem $\Delta E_{1/2}$ von 385 mV. Etwas geringer ist die Nickel-Nickel-Wechselwirkung in Acetylen-verbrückten Heptamethylnickelocenen. Phenyl-verbrückte Heptamethylnickelocene zeigten starke Unterschiede zwischen den *meta*- und *para*-Komplexen. Der *meta*-Komplex durchläuft, obwohl es sich dabei um eine C-3-Brücke handelt nur eine Redoxwelle mit einem Zwei-Elektronen-Transfer im Cyclovoltammogramm. Der *para*-Komplex dagegen, der formal eine C-4-Brücke darstellt, zeigt zwei Peaks mit einer Separation von 210 mV. Das Bisnickelocen **6** mit 1,8-Naphthalin-Brücke, das formal auch eine C-3-Brücke darstellt, zeigt eine Separation der Peaks von 125 mV. Dies ist vermutlich auf die „Through-Space“-Wechselwirkung zurückzuführen. Zu einem ähnlichem Ergebnis kam *Elschenbroich* bei der Untersuchung verschiedener Bistrovacen-Komplexe. Weder das *meta*-Benzol-Derivat, noch der 1,5-Naphthalin-Komplex zeigten eine Peakseparation. Die 1,8-Naphthalin-Verbindung jedoch durchlief zwei separierte Ein-Elektron-Transfers ($\Delta E_{1/2} = 60$ mV).^[202]

Die Größe der Separation wird jedoch nicht nur von der Art der Brücke und dem Lösungsmittel beeinflusst, sondern ebenfalls von dem Metallocen und dessen Substituenten.

Der Eisen-Fulvalen-Komplex $\text{Fv}(\text{FeCp}^*)_2$ zeigt ähnliche Werte, wie die entsprechende Nickel-Verbindung. Bei dem Acetylen-verbrückten Eisen-Komplex und dem *para*-Phenyl-Komplex dagegen ist die Peakseparation deutlich kleiner als bei der analogen Nickel-Verbindung.

Im Gegensatz zum Nickel-Komplex jedoch ist für das Eisen-Derivat der *meta*-Phenyl-Verbindung eine Peakseparation zu messen ($\Delta E_{1/2} = 60$ mV). Sowohl die *meta*- als auch die *para*-Phenyl-Cobalt-Komplexe dagegen durchlaufen nur Zwei-Elektronen-Übergänge.^[145] Es gibt keine pauschale Tendenz im Einfluss der Metalle auf die Peakseparation, die eine Vorhersage erlauben würde.

Der Einfluss der Substituenten der Metallocene ist deutlich geringer, jedoch nicht zu vernachlässigen. *para*-Phenyl-verbrückte Heptamethylferrocene zeigen einen etwas kleineren Wert, als die entsprechenden Nonamethylferrocene. Deutlicher wird dies bei den Fulvalen-Komplexen $\text{Fv}(\text{FeCp})_2$ und $\text{Fv}(\text{FeCp}^*)_2$, bei dem der Unterschied 45 mV beträgt. In den 1,8-Naphthalin-Eisen-Komplexen wurde sogar ein Anstieg der Peakseparation von etwa 100 mV vom Bisferrocen zum methylierten Derivat beobachtet in.^[168,181] Verallgemeinern lässt sich dies jedoch nicht, denn bei den beiden 1,8-Naphthalin-Komplexen des Cobaltoceniums, die in unserer Gruppe dargestellt und untersucht wurden, war der Effekt sehr viel kleiner (33 mV).^[181]

ansa-Nickelocen 21

Das CV des *ansa*-Nickelocens **21** ist in Abbildung 6.19 dargestellt und in Tabelle 6.5 zusammengefasst. Es durchläuft drei Ein-Elektronen-Übergänge, von denen die erste Oxidation reversibel, die zweite Oxidation quasireversibel und die Reduktion irreversibel Prozesse sind.

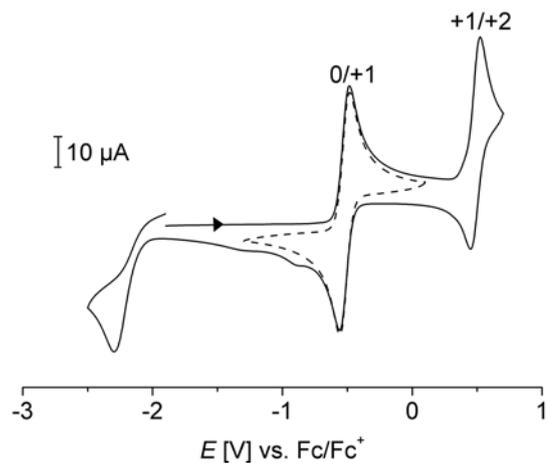


Abbildung 6.19: Cyclovoltammogramm des *ansa*-Nickelocens **21**

Tabelle 6.5: Elektrochemische Daten von **21**

Redoxpaar	$E_{1/2}$ [V]	E_{pa} [V]	E_{pc} [V]	ΔE_p [V]
-1/0	-	-	-2,294	-
0/+1	-0.522	-0.485	-0.558	0.073
+1/+2	0.487	0.523	0.450	0.073

Der kleine Peak bei -0.960 V ist nur zu sehen, wenn auch die zweite Oxidationsstufe durchfahren wird und einem Folgeprodukt zuzuschreiben. Wird nur die erste Oxidation durchlaufen, tritt dieser Peak nicht auf (gestrichelte Linie).

Die Werte stimmen mit denen von Nickelocen-Derivaten überein.^[109,203] Bei Nickelocen ist jedoch bei tiefer Temperatur ($<-40^{\circ}\text{C}$) auch die zweite Oxidation reversibel. Da die Löslichkeit des Komplexes bei tiefen Temperaturen zu gering war, wurde die CV-Messung bei Raumtemperatur durchgeführt.

6.4 Magnetische Messungen

6.4.1 Magnetische Austauschwechselwirkung in 1,8-Naphthalin-verbrückten Metallocenen

Für Naphthalin-verbrückte paramagnetische Metallocene werden drei Mechanismen magnetischer Austauschwechselwirkungen diskutiert: die „Through-Bond“ Kopplung (Abbildung 6.20 oben), die direkte Wechselwirkung (Abbildung 6.20 Mitte) und der „Through-Space“ Kopplung (Abbildung 6.20 unten).

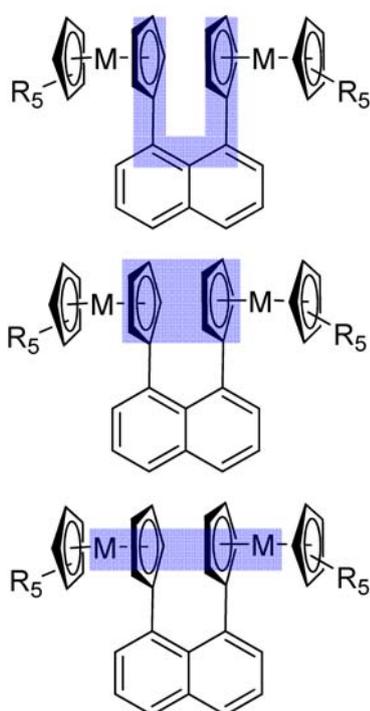
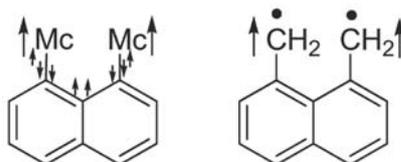


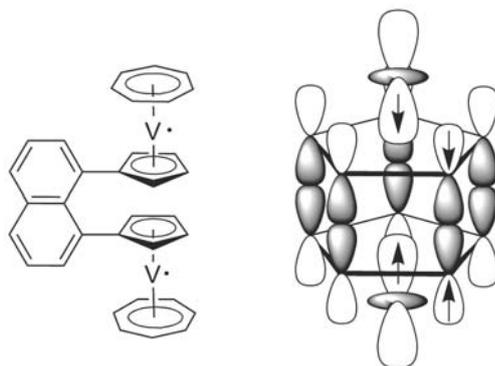
Abbildung 6.20: Magnetische Wechselwirkungen

Die „Through-Bond“ Kopplung beschreibt die magnetische Wechselwirkung über das Naphthalin-Rückgrat. Spin-Polarisation über die σ -Bindungen führt über vier Bindungen zu einem Triplett-Grundzustand (vgl. Kapitel 2.3, Seite 20 sowie Abbildung 6.21 links). Zu diesem Ergebnis kam auch *Pagni*, der das 1,8-Dimethylnaphthalin-Diradikal untersuchte (Abbildung 6.21 rechts).^[204]

Die Wechselwirkung der π -Bindungssysteme der Cp-Ringe mit dem des Naphthalins ist aufgrund der nahezu senkrechten Anordnung zu vernachlässigen.

Abbildung 6.21: Spin-Polarisation über σ -Bindungen des Naphthalins

Eine direkte Wechselwirkung kann durch Überlappen der Cp-Orbitale hervorgerufen werden. *Elschenbroich* begründete die stärkere antiferromagnetische Kopplung in 1,8-disubstituierten Trovacenyl-Naphthalin im Vergleich zur 1,5-substituierten Verbindung (Seite 52) mit der antiferromagnetischen Kopplung zweier einfachbesetzter Vanadium $3d_{z^2}$ Orbitale vermittelt durch direkte Überlappung der π -Systeme der zwei am Naphthalin gebundenen Cp-Ringe (Abbildung 6.22).^[167]

Abbildung 6.22: Kopplungsmechanismus im 1,8-Bis([5]-trovacenyl)naphthalin nach *Elschenbroich*^[167]

Da die Kopplung der Cp-Liganden durch Überlappung von Orbitalen durch den Raum und nicht über eine Bindung erfolgt, wird sie als direkte Wechselwirkung bezeichnet.

Die dritte und meist schwächste Kopplung ist die dipolare Wechselwirkung durch den Raum (vgl. Kapitel 2.3 Seite 20). Die Kopplung sollte gerade in festen Proben nicht vernachlässigt werden, denn sie ist nicht auf intramolekulare Wechselwirkung beschränkt. Im Kristall kann die intermolekulare dipolare Kopplung durch die große Anzahl an Nachbarmolekülen eine wichtige Rolle spielen.^[16,205]

6.4.2 Bisnickelocene

Nickel-Nickel-Neutralkomplex **6**

Das ^1H -NMR-Spektrum des Bisnickelocens **6** in Toluol- d_8 bei 293 K ist in Abbildung 6.23 dargestellt. Die ungepaarten Elektronen verursachen eine sehr große chemische Verschiebung.

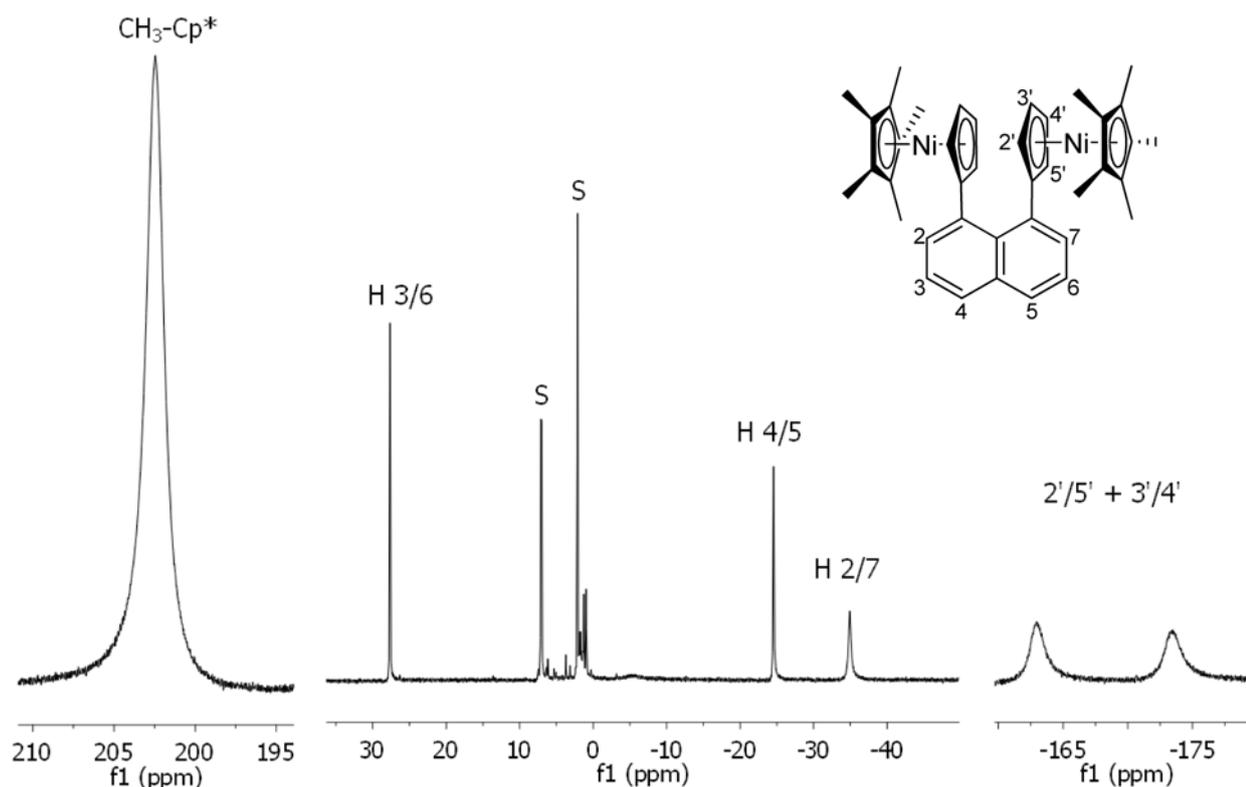


Abbildung 6.23: ^1H -NMR-Spektrum des Bisnickelocens **6** in Toluol- d_8 bei 293 K

Die beiden Signale der substituierten Cp-Ringe sind sehr stark hochfeldverschoben ($\delta_{293}^{exp} = -162.9$ ppm, $\delta_{293}^{exp} = -173.4$ ppm), was eine hohe positive Spindichte vermuten lässt. Das Signal der Methylgruppen des Cp*-Liganden hingegen ist sehr stark tieffeldverschoben ($\delta_{293}^{exp} = 202.5$ ppm) und deutet auf eine hohe negative Spindichte hin. Durch Spinpolarisation ist das Vorzeichen der Spindichte bei Atomen in α -Positionen meist umgekehrt.^[54]

Auch die Naphthalin-Signale sind deutlich weiter tief- und hochfeldverschoben als im diamagnetischen Ruthenium-Komplex **7**. Ein Teil der Spindichte befindet sich also auch auf dem Naphthalin-Liganden. Die Zuordnung der Signale erfolgte über die Verschiebung, da diese umso größer ist, desto dichter sich das Proton am paramagnetischen Zentrum befindet

und der Signalbreite, die ebenfalls mit dem Abstand abnimmt sowie aufgrund des Vorzeichens der Verschiebung. Durch Spinpolarisation über die Bindungen besitzt ein Kern in α -Position eine negative Spindichte und es kommt somit zu einer Hochfeldverschiebung. Bei β -Kernen ist das Vorzeichen wieder andersherum und es kommt zu einer Tieffeldverschiebung. Bei Atomen in γ -Positionen trägt die Spindichte wieder ein positives Vorzeichen wie in α -Kernen usw. Die Spinpolarisation über das Naphthalin-Gerüst ist in Abbildung 6.24 dargestellt.^[54]

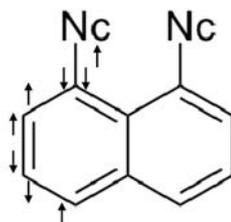


Abbildung 6.24: Spinpolarisation über das Naphthalin-System

Tabelle 6.6: Signalverschiebung im ^1H -NMR-Spektrum

	CpNiCp^*	6	$\text{Fv}(\text{NiCp}^*)_2$	7
$\text{CH}_3 - \text{Cp}^*$	233.1	202.5	117.9	1.70
H3/H6	-	27.6	-	7.34
H4/H5	-	-24.6	-	7.62
H2/H7	-	-34.9	-	7.86
Cp-H	-210.4	-162.9/-173.4	-100.6/-122.1	4.07/4.52

Im unsubstituierten Pentamethylnickelocen, das ebenfalls in Toluol- d_8 bei 293 K vermessen wurde, liegt das Signal des Cp^* -Liganden 31 ppm, die der Cp-Liganden 37 und 48 ppm weniger stark hoch- bzw. tieffeldverschoben (Tabelle 6.6). Dies könnte daran liegen, dass die Spindichte in Verbindung **6** nicht nur an den Cp-Liganden lokalisiert ist, sondern sich ein

Teil auf dem Naphthalin-Gerüst befindet, oder könnte ein Hinweis auf antiferromagnetische Kopplung sein.

Im von *Köhler* dargestellten dekamethylierten Binickelocen $\text{Fv}(\text{NiCp}^*)_2$ sind die Signale um 85 bzw. 62 und 51 ppm weniger stark verschoben (Tabelle 6.6). Dies deutet auf eine (stärkere) antiferromagnetische Kopplung im Fulvalen-Komplex hin.

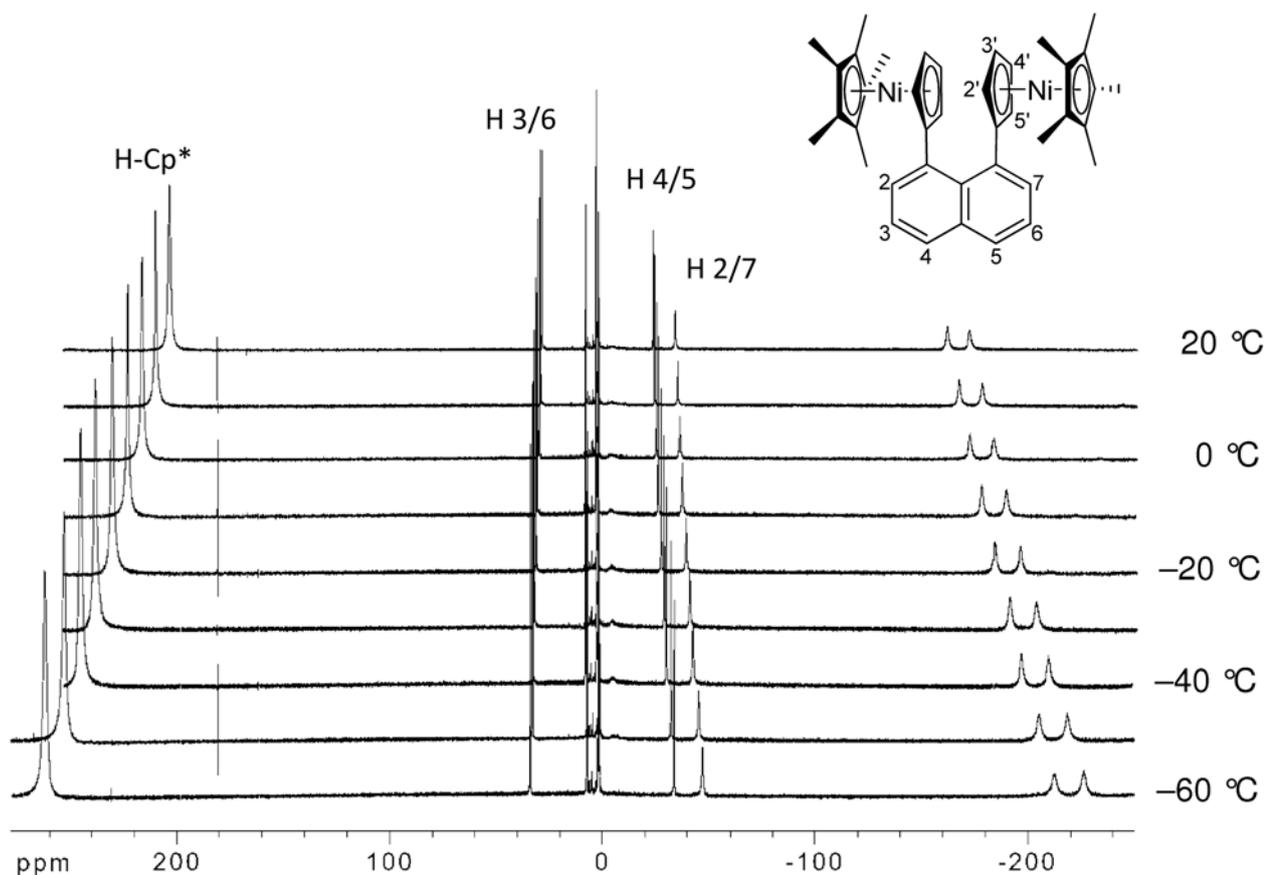


Abbildung 6.25: ^1H -NMR-Spektrum des Bisnickelocens **6** in Toluol- d_8 bei unterschiedlichen Temperaturen

Um die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung zu untersuchen, wurden ^1H -NMR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. Die Tieftemperatur-spektren sind in Abbildung 6.25 übereinandergelegt dargestellt. Die starke Temperaturabhängigkeit der Cp^* - und Cp -Signale wird gut ersichtlich.

Die Signalverschiebung δ_T wurde als Funktion der reziproken Temperatur T^{-1} im sogenannten *Curie*-Diagramm aufgetragen (Abbildung 6.26). Der dabei gefundene lineare Zusammenhang weist auf ein *Curie*-Verhalten im gemessenen Temperaturbereich zwischen -60 °C und 70 °C hin.

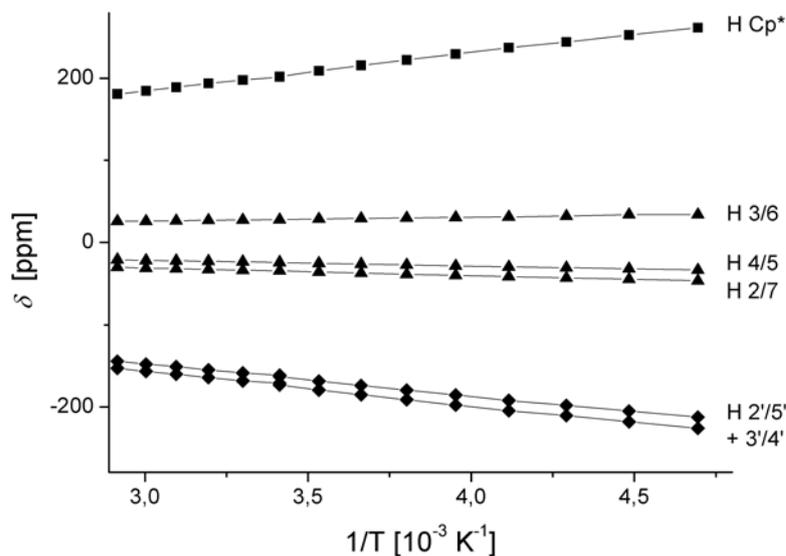


Abbildung 6.26: *Curie*-Diagramm der chemischen Verschiebung δ als Funktion der reziproken Temperatur

Die effektive Anzahl der ungepaarten Elektronen von Komplex **6** in Lösung, wurde mittels NMR-Messungen nach *Evans* ermittelt (Kapitel 3.1.1, Seite 25). Als paramagnetische Eichsubstanz zur Ermittlung der Gerätekonstante wurde Nickelocen eingesetzt. Als Standard wurde das Signal des Benzol- d_5 verwendet, das als Verunreinigung im Lösungsmittel Benzol- d_6 in geeigneter Konzentration vorhanden ist. Der Mittelwert aus drei Messungen ergab ein effektives magnetisches Moment $\mu_{eff} = 3.60 \mu_B$. Mittels der „Spin-only“-Formel für zweikernige Komplexe (Gleichung 2.13, Seite 11) wurde für $S_1 = S_2 = 1$ ein Erwartungswert $\mu_{so} = 4.00 \mu_B$ ermittelt. Bei dem ermittelten Wert kann von vier ungepaarten Elektronen ausgegangen werden. Die Abweichung vom theoretischen Wert kann zum Einen an Messungenauigkeiten bei der Einwaage des Komplexes **6** liegen, zum Anderen wurde unsere Apparatur auf Nickelocen kalibriert und der g -Wert in Verbindung **6** könnte ein anderer sein.

Um genauere Informationen über das magnetische Verhalten von Komplex **6** zu erhalten wurde, die magnetische Suszeptibilität χ_m zwischen 2 und 300 K mit einem SQUID-Magnetometer untersucht. Die experimentell ermittelten Werte wurden um den diamagnetischen Anteil und um den Anteil des Probenhalters korrigiert (Kapitel 3.2.1, Seite 27).

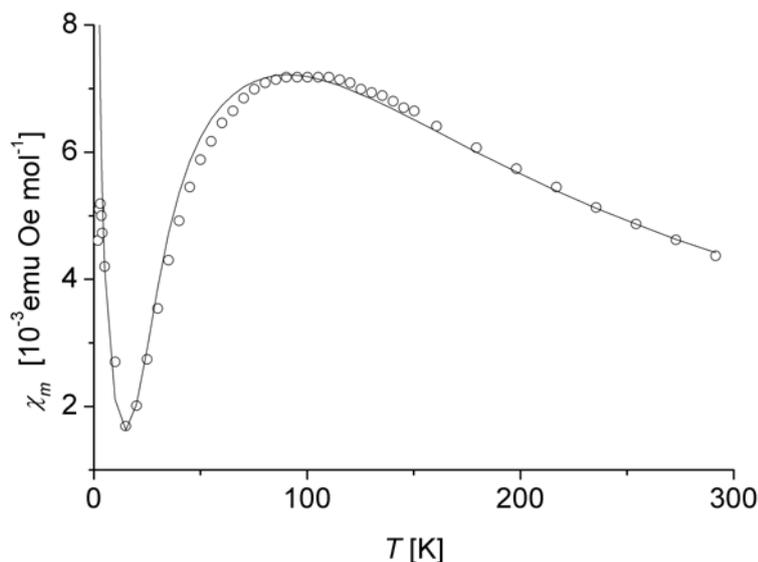


Abbildung 6.27: Suszeptibilität χ_m als Funktion der Temperatur T des Bisnickelocens **6**

Die Auftragung der molaren Suszeptibilität χ_m als Funktion der Temperatur T (Abbildung 6.27) steigt bei sinkender Temperatur an und durchläuft bei ca. 101 K ein breites Maximum. Dies ist charakteristisch für eine antiferromagnetische Kopplung.

Die Auftragung des effektiven magnetischen Momentes μ_{eff} als Funktion von T bleibt zunächst annähernd konstant und sinkt unter 150 K ab (Abbildung 6.28). Die Werte von μ_{eff} bei Raumtemperatur können mit dem Erwartungswert der spin-only Gleichung verglichen werden ($\mu_{so} = 4.00 \mu_B$). Für eine kristalline Probe des Bisnickelocen-Komplexes **6** ergibt nach Abbildung 6.28 ein Wert von $\mu_{eff} = 3.20 \mu_B$. Die deutliche Abweichung vom Erwartungswert der könnte auf eine antiferromagnetische Kopplung im Festkörper oder auf einen deutlich kleineren g -Wert zurückzuführen sein.

Die ermittelten Werte konnten mit dem Programm *JulX* nach dem *Heisenberg-Dirac-vanVleck*-Hamilton Operator (Gleichung 2.18, 13) simuliert werden mit $\hat{S}_1 = \hat{S}_2 = 1$. Daraus ergab sich eine Austauschwechselwirkung $J = -31.49 \text{ cm}^{-1}$, eine *Weiss*-Konstante $\theta = 1.40 \text{ K}$ und die g -Werte $g_1 = g_2 = 1.813$. Bei sehr kleinen Temperaturen ($T < 20 \text{ K}$) steigt die Suszeptibilität in der χ_m gegen T -Kurve wieder an. Dies ist auf eine paramagnetische Verunreinigung zurückzuführen, die auf 2.1% berechnet wurde.

Die negative Kopplungskonstante J weist auf eine antiferromagnetische Kopplung der Nickelocen-Einheiten hin. Verursacht wird diese vermutlich von π - π -Wechselwirkungen der am Naphthalin gebundenen Cp-Liganden der Nickelocene, deren kürzester Abstand 299 pm beträgt (Abbildung 6.3, Tabelle 6.1, Seite 84).

Der kleine θ -Wert $\neq 0$ gibt einen Hinweis auf eine intermolekulare Wechselwirkung, die möglicherweise ebenfalls über eine Stapelung der π -Bindungssysteme hervorgerufen wird. Im

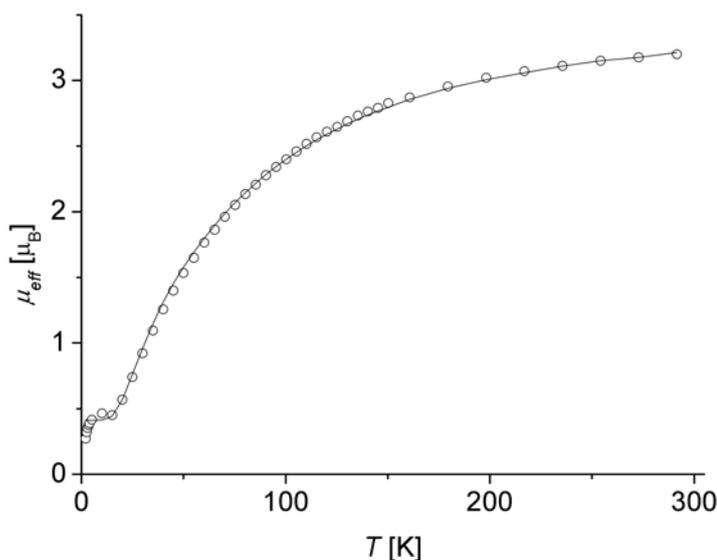


Abbildung 6.28: $\mu_{eff}T$ als Funktion der Temperatur des Bisnickelocens **6**

Kristall sind die Cp*-Liganden benachbarter Moleküle zwar etwas räumlich versetzt, aber parallel zueinander angeordnet. Der kürzeste Abstand beträgt nur 373 pm (Abbildung 6.5, Seite 83).

Die dipolare Wechselwirkung spielt durch die großen Nickel-Nickel-Abstände wahrscheinlich nur eine untergeordnete Rolle. Die intramolekularen (697 pm) und die intermolekularen (741 pm) Nickel-Nickel-Abstände sind jedoch ebenfalls in der selben Größenordnung.

Anhand dieser Ergebnisse kann der Ursprung der antiferromagnetischen Kopplung nicht eindeutig bestimmt werden. Um eine intermolekulare Kopplung auszuschließen, wurde ein Weg gesucht, die Moleküle von **6** voneinander zu isolieren. Zunächst wurde eine SQUID-Messung von einer gefrorenen Methyl-THF-Lösung durchgeführt. Durch die geringe Löslichkeit war die Konzentration jedoch zu klein. Aus diesem Grund wurde die Verbindung mit dem strukturähnlichen diamagnetischen Ruthenium-Komplex **7** cokrystallisiert (Seite 86).

Erste Kristallisationsansätze führten zu hellbraunen, würfelförmigen Kristallen, die auch mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Der Dotierungsgehalt lag bei etwa 16 mol% der Nickel-Verbindung. SQUID-Messungen der zermörserten Kristalle zeigten ausschließlich diamagnetisches Verhalten bis ca. 10 K. Die Nickel-Konzentration war anscheinend erneut zu gering.

Kristallansätze mit einem größeren Anteil des Nickel-Komplexes **6** (20 mol%, 30 mol%) führten ebenfalls zu einheitlichen, jedoch deutlich dunkleren Kristallen. Die graphische Auftragung von χ_g als Funktion von T für die unterschiedlichen Dotierungsraten ist in Abbildung 6.29 dargestellt. Für die Auftragung wurde die Gramm-Suszeptibilität χ_g gewählt, da durch die geringe Nickel-Konzentration die molare Suszeptibilität χ_m mit sehr großen Fehlern be-

haftet ist. Beide Proben verhalten sich antiferromagnetisch mit einer Néeltemperatur von 90 K.

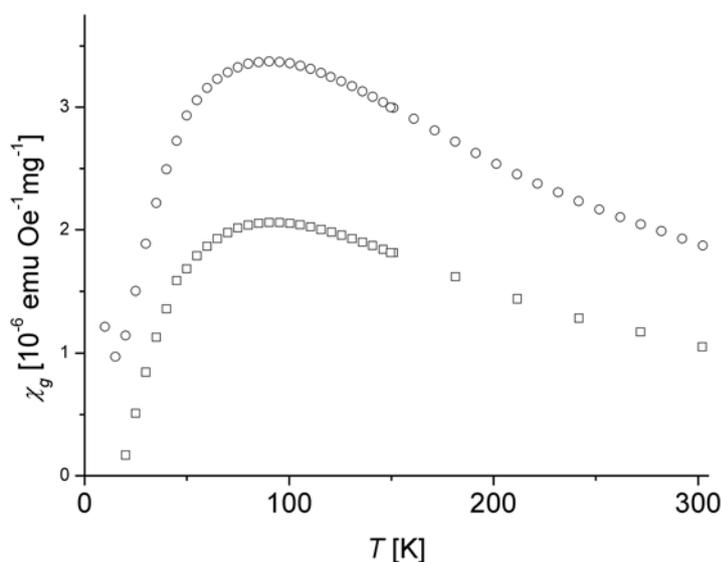


Abbildung 6.29: Gramm-Suszeptibilität χ_g als Funktion der Temperatur T des dotierten Bisnickelocens **6** mit unterschiedlichen Dotierungsraten ($>20\%$ Ni)

Der Unterschied der Néeltemperatur der reinen Substanz **6** ($T_N = 101$ K) von der der dotierten Probe ($T_N = 90$ K) von 11 K ist auf die intermolekulare Wechselwirkung der Bisnickelocen-Moleküle untereinander zurückzuführen. Ob diese Wechselwirkung von einer dipolaren Kopplung der Nickel-Zentren durch den Raum oder durch direkte Überlappung der MO benachbarter Cp*-Liganden hervorgerufen wird, kann anhand der SQUID-Daten nicht bestimmt werden.

Um einen tieferen Einblick in die elektronische Struktur des Bisnickelocen-Komplexes **6** zu erhalten und Aussagen über den Kopplungsmechanismus machen zu können, wurden von Prof. Dr. Marc H. Prosenc quanten-chemische Rechnungen durchgeführt, bei denen die Methode der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) verwendet wurde, die sich schon erfolgreich bei ähnlichen Systemen bewährt hat.^[81]

Erste Optimierung des Komplexes **6** ergaben eine annähernd C_2 -symmetrische Struktur. Eine Relaxation der initiierten Wellenfunktion resultierte in einem Quintett-Grundzustand (5A in C_2 -Symmetrie). Dies stimmt mit bereits publizierten Daten überein, in denen für das Nickelocen-Fragment ein Triplett-Grundzustand ($^3A_1'$) gefunden wurde.^[81,206]

Geometrische Optimierung von Komplex **6** in einem Quintett-Zustand führte zu den Bindungslängen und Winkel in Tabelle 6.1 auf Seite 84. Die Länge der Ni-C-Bindungen der

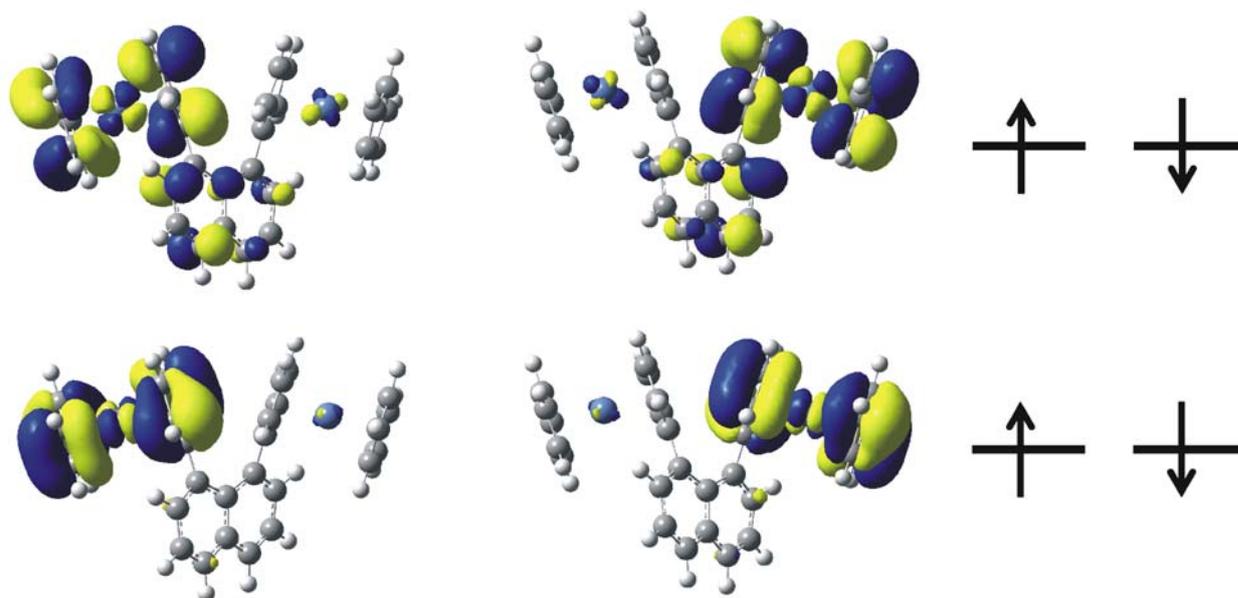


Abbildung 6.30: Die vier SOMO (energetisch höchst liegende einfachbesetzte Molekülorbitale) von **6**. Die Methylsubstituenten wurden für eine bessere Übersichtlichkeit weggelassen.

Cp*-Liganden (218.0-220.2 pm), die Ni-C-Bindungen zu den am Naphthalin gebundenen Cp-Ringen (214.3-233.2 pm), sowie der Abstand der beiden *ipso*-C-Atome (C(11)-C(31) = 309.1 pm) stimmen sehr gut mit den strukturellen Parametern der Röntgenkristallstrukturanalyse überein.

Berechnungen der Grenzorbinstruktur ergaben vier nahezu entartete, einfach besetzte Molekülorbitale (MO). Durch die schwache Überlappung der MO zwischen den C(11) und C(31) Atomen sind die vier Molekülorbitale in zwei Sets annähernd entarteter einfach besetzter Orbitale aufgespalten (Abbildung 6.30 links).

Um die elektronische Struktur des Grundzustandes zu bestimmen, wurden „broken symmetry calculations“ durchgeführt. Hierbei ergab sich ein Singulett-Grundzustand, der um 3.0 kJ/mol niedrigerer als der Quintett-Zustand liegt (Abbildung 6.30 rechts).

Für die Analyse der Wellenfunktion wurden die drei magnetische Kopplungsmechanismen, die in Kapitel 6.4.1 vorgestellt wurden, berücksichtigt (die Spin-Polarisation über die σ -Bindungen des Naphthalin-Rückgrats, die direkte Wechselwirkung durch Überlappung von Orbitalen und die dipolare Kopplung durch den Raum). Die Berechnungen ergaben, dass die Kopplung der paramagnetischen Zentren durch eine direkte Wechselwirkung der Cp-Liganden der Nickelocen-Einheiten sowie über das Naphthalin-System verursacht wird. Die Überlappung der Orbitale der beiden am Naphthalin fixierten Cp-Liganden resultiert in einem Superaustausch, der zu antiferromagnetischer Kopplung führt. Die Analyse der dipola-

ren Wechselwirkung ergab, dass diese durch den großen Nickel-Nickel-Abstand vernachlässigt werden kann.

Um einen tieferen Einblick in die „Through-Bond“-Wechselwirkung über das Naphthalin-System zu bekommen, wurde die elektronische Struktur der beiden Nickelocen-Einheiten ohne Naphthalin-Brücke berechnet. Dabei blieb die geometrische Anordnung gleich, nur die ehemaligen *ipso*-C-Atome wurden mit einem Wasserstoffatom gesättigt. Auch diese Berechnung der elektronischen Struktur resultierte in einem Singulett-Grundzustand. Die Energiedifferenz zwischen Singulett- und Quintett-Zustand betrug 3.7 kJ/mol, was etwas höher ist als in Komplex **6**. Die kleinere Aufspaltung von 0.7 kJ/mol in Komplex **6** im Vergleich zu Rechnungen ohne Brücke ist auf die Spinpolarisation über die σ -Bindungen des Naphthalin-Rückgrades zurückzuführen. Diese führt zu einer ferromagnetischen Kopplung, die jedoch nur sehr gering ist. Damit ist der Hauptanteil der Kopplung auf die direkte Wechselwirkung der Cp-Liganden zurückzuführen.

Dikationischer Komplex **8**

Das ^1H -NMR Spektrum des dikationischen Nickel-Nickel-Komplexes **8** in Dichlormethan- d_2 bei 293 K ist in Abbildung 6.31 dargestellt und in Tabelle 6.8 zusammengefasst. Das Signal der Methylprotonen der Cp*-Liganden ist tieffeldverschoben ($\delta_{293}^{exp} = 89.3$ ppm) und lässt auf negative Spindichte schließen. Die Signale der Cp-Protonen sind zu hohem Feld geshiftet ($\delta_{293}^{exp} = -48.2/-83.6$ ppm). Hier befindet sich demnach eine hohe positive Spindichte. Die Naphthalinsignale sind ebenfalls deutlich weiter verschoben, als im diamagnetischen Ruthenium-Komplex **7** ($\delta_{293}^{exp} = 19.1/-11.6/-20.6$ ppm). Ein Teil der Spindichte befindet sich demzufolge auf dem Naphthalinsystem.

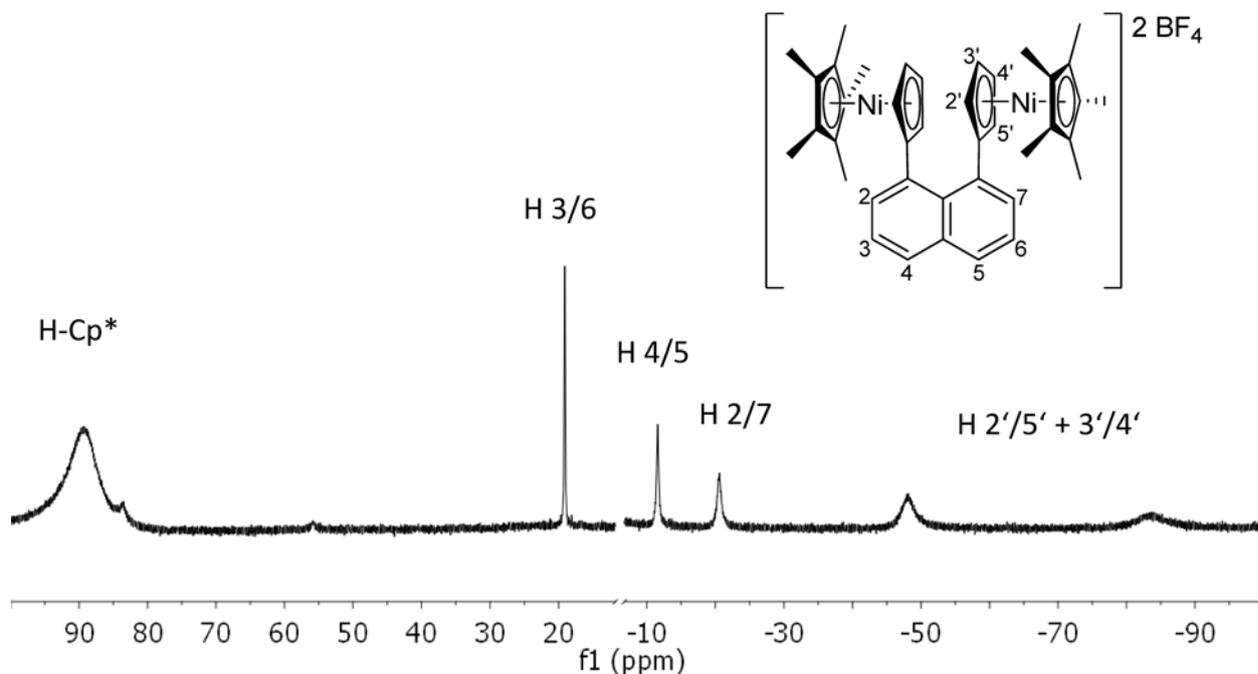


Abbildung 6.31: ^1H -NMR-Spektrum des Bisnickelocen-Dikations **8** in Dichlormethan- d_2 bei 293 K

Das Spektrum ähnelt dem der Neutralverbindung **6**. Die Signale sind in die selbe Richtung verschoben, allerdings ist die chemische Verschiebung deutlich geringer. Die beiden am weitesten verschobenen Signale, die der Methylgruppen sowie der Cp-Protonen sind etwa halb so weit verschoben wie im Neutralkomplex (Tabelle 6.8). Das lässt sich durch die deutlich geringere Spindichte erklären; statt 4 ungepaarten Elektronen in der Neutralverbindung **6** besitzt das Dikation **8** nur noch zwei.

Der Vergleich mit dem ^1H -NMR Spektrum der isoelektronischen Biscobaltocen-Verbindung, die in unserer Arbeitsgruppe synthetisiert und untersucht wurde, zeigt ebenfalls ein ähnliches Verhalten der Signale (Tabelle 6.8).^[171] Mit Ausnahme des einen Cp-Signals ($\delta_{293}^{exp} = 1.8$ ppm) hat der Signalshift die selbe Richtung und eine ähnliche Größenordnung (Tabelle 6.8).

Tabelle 6.7: Signalverschiebung im ^1H -NMR-Spektrum

	Neutralkomplex	Dikation	Co-Co-Verbindung
	6	8	[171]
$\text{CH}_3 - \text{Cp}^*$	202.5	89.3	41.0
H3/H6	27.6	19.1	22.7
H4/H5	-24.6	-11.6	-30.0
H2/H7	-34.9	-21.6	-36.3
Cp-H	-162.9/-173.4	-48.2/-83.6	1.8/-49.1

Das Nickel-Nickel-Dikation **8** zeigt einen großen Unterschied der chemischen Verschiebung für die beiden Signale der Cp-Protonen ($\Delta\delta_{293}^{exp} \approx 35$ ppm). Dieses Verhalten ist ebenfalls im Biscobaltocen-Derivat zu erkennen und deutet auf eine sehr unterschiedliche Spindichte in 2'/5'- und 3'/4'-Position des Cp-Liganden.

Ein Unterschied zum ^1H -NMR Spektrum des Cobalt-Komplexes ist die größere chemische Verschiebung der Naphthalin-Protonen im Cobalt-Derivat. Im Nickel-Nickel-Dikation **8** befindet sich am Naphthalin-System eine geringere Spindichte.

Die Temperaturabhängigkeit der Signalverschiebung wurde mit VT ^1H -NMR Spektroskopie untersucht. Da eine ausreichende Löslichkeit des Dikations **8** nur in Dichlormethan erreicht werden konnte, wurden ausschließlich Tieftemperaturmessungen im Bereich von -90 °C bis 20 °C durchgeführt.

Die graphische Auftragung der chemischen Verschiebung δ_T^{exp} als Funktion der reziproken Temperatur ist in Abbildung 6.32 dargestellt. Die fehlenden Datenpunkte sind auf die

Signalverbreiterung der Cp-Signale bei tiefen Temperaturen zurückzuführen. Der lineare Zusammenhang ist charakteristisch für ein *Curie*-Verhalten im gemessenen Temperaturbereich.

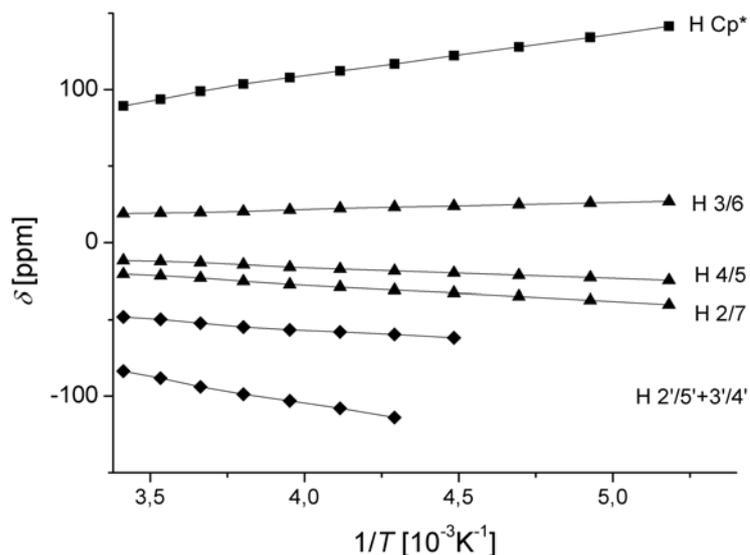


Abbildung 6.32: *Curie*-Diagramm der chemischen Verschiebung δ als Funktion der reziproken Temperatur

Die kleinen Abweichungen der Messpunkte von einer idealen Geraden kommt durch die große Signalbreite zustande, die eine exakte Analyse sehr erschwert.

Im Vergleich zum Nickel-Nickel-Neutralkomplex **6** fällt auf, dass die beiden Signale der Cp-Protonen eine deutlich unterschiedliche Steigung besitzen. Dieses Verhalten ist ebenfalls ein Anzeichen für eine unterschiedliche Spindichte in 2'/5'- und 3'/4'-Position des Cp-Ringes in Komplex **8**. Dieser Effekt ist im Cobalt-Komplex noch viel ausgeprägter.^[171]

Um mehr über die Kopplung der beiden Nickel(III)-Zentren im Dikation **8** zu erfahren wurden magnetische Messungen zwischen 2 und 300 K durchgeführt. Die Auftragung der molaren Suszeptibilität χ_m als Funktion der Temperatur ist in Abbildung 6.33 dargestellt.

Die Kreise symbolisieren die experimentellen Werte. Im gemessenen Temperaturbereich ist kein Maximum im χ_m -Graph zu erkennen. Mit Hilfe des Programmes *JuIX* konnten theoretische Werte berechnet werden und sind als durchgezogene Linie abgebildet (Abbildung 6.33). Die Simulation der experimentellen Werte ergaben ein sehr schwache antiferromagnetische Kopplung zwischen den beiden Nickel(III)-Zentren im Komplex **8** mit einer Kopplungskonstante $J = -1.24 \text{ cm}^{-1}$. Der g -Wert der Nickel-Zentren wurde mit 1.806, die Weiss-Konstante mit $\theta = -8.2$ berechnet. Außerdem musste 0.4% einer paramagnetischen Verunreinigung berücksichtigt werden.

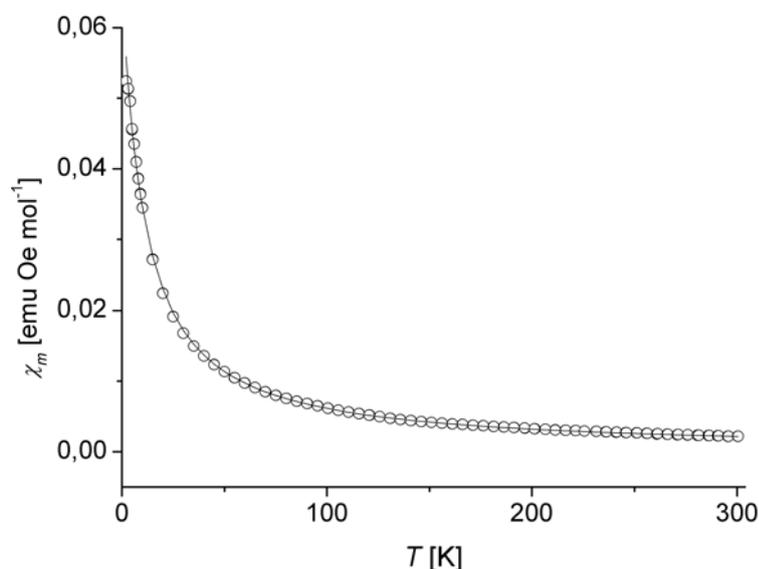


Abbildung 6.33: χ_m als Funktion von T für das Dikation **8**: experimentelle Werte (Kreise), simulierte Werte (durchgezogene Linie)

Die sehr kleine Kopplung der beiden paramagnetischen Zentren erscheint zunächst sehr überraschend. Das isoelektronische Biscobaltocen zeigt jedoch sehr ähnliche Werte ($J = -5.9 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1.85$, $\Theta = -4.9$). Dies wurde mit der starken Verdrillung der Cobaltocen-Fragmente begründet, die dazu führt, dass diese nicht mehr Kopf-an-Kopf angeordnet sind, sondern sich ausweichen.^[171] Aufgrund der geringen Qualität der Kristalle des Bisnickeloceniums **8** durch die fehlgeordneten $[\text{BF}_4]$ -Anionen und Lösungsmittelmoleküle, kann keine genaue Aussage über die Bindungslängen und Winkel getroffen werden.

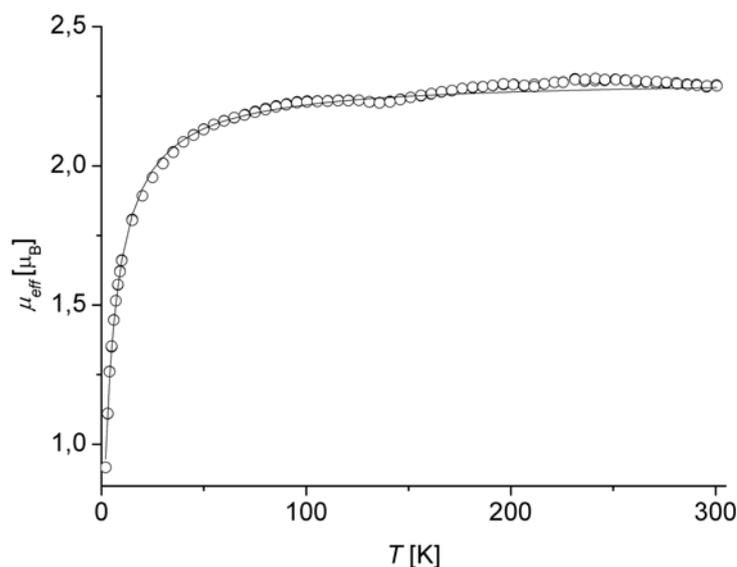


Abbildung 6.34: μ_{eff} als Funktion von T für das Dikation **8**: experimentelle Werte (Kreise), simulierte Werte (durchgezogene Linie)

In Abbildung 6.34 ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} als Funktion der Temperatur dargestellt. Der Graph bleibt bis etwa 100 K annähernd konstant und fällt dann mit sinkender Temperaturen ab. Die Funktion nähert sich bei hohen Temperaturen dem Wert $\mu_{eff} = 2.31 \mu_B$. Dies stimmt mit dem Erwartungswert für Komplexe mit $S_1 = S_2 = 0.5$, der mittels der Spin-only-Formel bestimmt wurde ($\mu_{so} = 2.45 \mu_B$), in erster Näherung überein, der geringere Wert ist auf den geringeren g -Faktor zurückzuführen. Damit sind effektiv zwei ungepaarte Elektronen in Komplex **8** vorhanden.

6.4.3 *ansa*-Nickelocene

ansa-Komplex **21**

Das ^1H -NMR-Spektrum des *ansa*-Nickelocen **21** in Toluol- d_8 bei 298 K ist in Abbildung 6.35 dargestellt. Die Protonen-Signale des Cp-Liganden sind sehr weit hochfeldverschoben ($\delta_{293}^{exp} = -280.06 \text{ ppm}, -248.79 \text{ ppm}$) und deuten auf eine positive Spindichte am Cp-Ring. Die Verschiebung für ein Cp-Signal ist sogar 25 ppm größer als im unsubstituierten Nickelocen, während das andere nur 8 ppm weniger hochfeldverschoben ist (Tabelle 6.8). Die Spindichte am Cp-Ring ist bei zwei C-Atomen im Cp-Liganden noch höher als im Nickelocen. Dies wird auch durch den Vergleich der Spindichte des *ansa*-Nickelocen **21** aus den DFT-Rechnungen (Abbildung 6.41, Seite 123) mit der Spindichte des Nickelocens^[81] deutlich (Abbildung 4.2, S. 36).

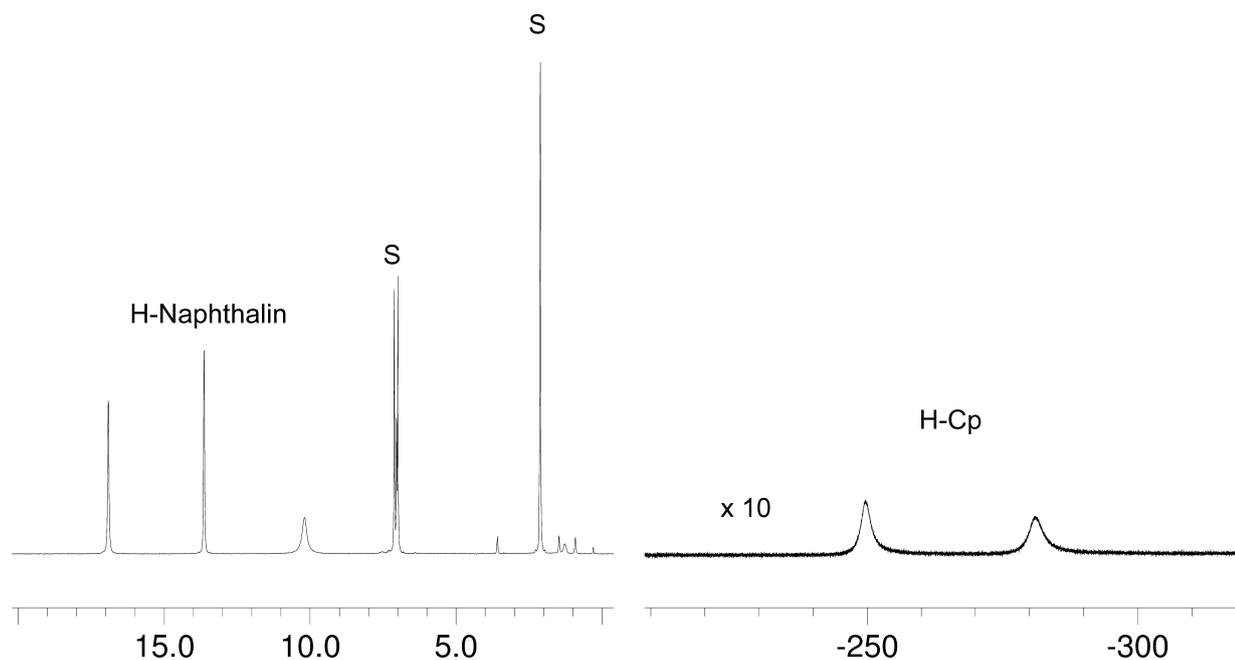


Abbildung 6.35: ^1H -NMR-Spektrum des *ansa*-Nickelocens **21** in Toluol- d_8

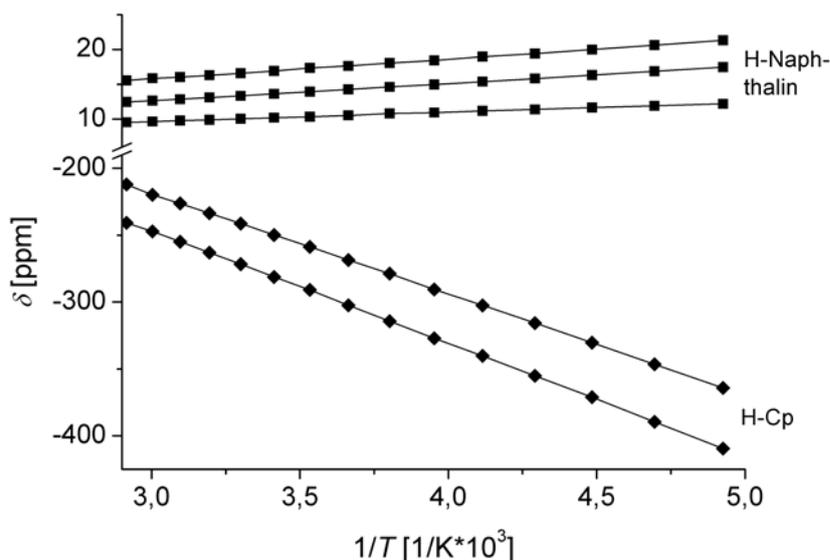
Die Naphthalin-Signale sind im Gegensatz zu den Bisnickelocenen **6** und **8** alle tieffeldverschoben. Der Shift ist auch deutlich geringer. Die Spindichte auf dem Naphthalin ist also deutlich kleiner. Das liegt an der geringeren Anzahl an ungepaarten Elektronen (der Nickel-Nickel-Neutralkomplex **6** besitzt vier ungepaarte Elektronen). Die chemische Verschiebung der Naphthalinsignale ist jedoch auch im Dikation **8** etwas höher als im *ansa*-Nickelocen **21**. Dies kann durch die Fixierung der Cp-Ringe mit der starren Naphthalin-Klammer erklärt werden, wodurch keine Wechselwirkung der π -Bindungssysteme der Cp-Liganden mit dem orthogonalen Naphthalin-Gerüst stattfindet. Im Falle der Bisnickelocene ist dies in Lösung durchaus möglich. Außerdem besitzt das Dikation **8** zwei Substituenten (die jedoch zusammen ebenfalls zwei ungepaarte Elektronen aufweisen).

Nicht nur die chemische Verschiebung, sondern ebenfalls die Signalbreite der drei Naphthalin-Signale ist auffällig. Das breiteste Signal hat mit 10.24 ppm den geringsten Shift. Dies ist ungewöhnlich, da normalerweise die Peakbreite und die chemische Verschiebung mit abnehmendem Abstand zum paramagnetischen Zentrum durch die veränderten Relaxationszeiten zunimmt. Vermutlich spielt hier neben der Kontaktverschiebung δ^{con} , die die Wechselwirkung über die Bindungen ausdrückt, noch die dipolare Wechselwirkung durch den Raum eine Rolle. Diese ist für den dipolaren Shift δ^{dip} verantwortlich und hängt neben dem Abstand auch noch stark vom Winkel der Ni-H Achse von der Molekülhauptachse ab.

Tabelle 6.8: Signalverschiebung im ^1H -NMR-Spektrum der *ansa*-Metallocene

	6	Cp_2Ni	22
H2/H7	10.24	-	7.72
H3/H6	16.89	-	7.46
H4/H5	13.66	-	7.80
Cp-H	-280.1/-248.8	-255.0	4.90/4.66

Wird die chemische Verschiebung δ^{exp} gegen die reziproke Temperatur T^{-1} aufgetragen, wird ein linearer Graph erhalten (Abbildung 6.36). Dies ist charakteristisch für *Curie*-Verhalten im gemessenen Temperaturbereich (-70 bis +70 °C).

Abbildung 6.36: Curie-Diagramm des *ansa*-Nickelocens **21**

Um das magnetische Verhalten bei tieferen Temperaturen zu untersuchen, wurden SQUID-Messungen zwischen 2 und 300 Kelvin durchgeführt. Die graphische Auftragung der molaren Suszeptibilität χ_m als Funktion der Temperatur ist in Abbildung 6.37 dargestellt. Die Kreise symbolisieren die experimentellen Werte. Der χ_m -Graph steigt zunächst mit sinkender Temperatur und läuft bei 25 K durch ein spitzes Maximum. Dies weist auf eine antiferromagnetische Kopplung hin.

Dieses Verhalten war zunächst überraschend. Da es sich um einen einkernigen Komplex

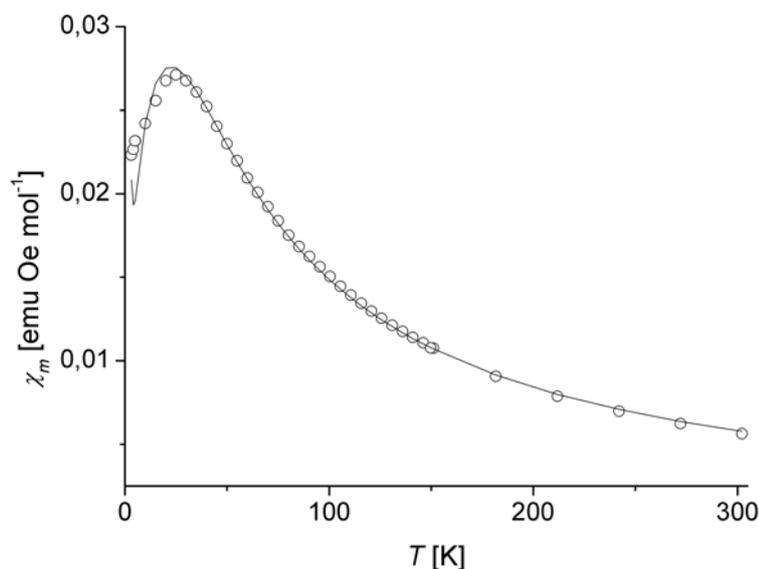


Abbildung 6.37: χ_m als Funktion von T , die Kreise entsprechen den experimentellen Werte, die durchgezogene Linie den berechneten Werten für das *ansa*-Nickelocen **21**

handelt, kann die Kopplung nur von einem intramolekularen Singulett-Triplett-Übergang oder von einer intermolekularen Wechselwirkung durch den Raum verursacht worden sein. Für einen Singulett-Triplett-Übergang ist die Kopplung zu groß. Außerdem zeigt die analoge *ansa*-Cobaltocen-Verbindung, die kürzlich in unserer Arbeitsgruppe dargestellt^[172] und untersucht wurde, auch ein Maximum im χ_m -Graph.^[207] Im Cobalt-Komplex kann dies nicht mit einer intramolekulare Kopplung begründet werden. Die Wechselwirkung sollte also intermolekularer Natur sein.

Bei Betrachtung der Kristallstruktur des *ansa*-Nickelocens **21** fällt eine Paarbildung von jeweils zwei Molekülen auf, die sich antiparallel mit abgewandtem Naphthalinsystem anordnen (Abbildung 6.38). Der Nickel-Nickel-Abstand beträgt nur 521 pm, das ist 176 pm weniger als der intramolekulare Nickel-Nickel-Abstand im zweikernigen Komplex **6**.

Die Suszeptibilität χ_m konnte erfolgreich mit dem Programm *JulX* als magnetisch-dimere Einheit des einkernigen Komplexes **21** simuliert werden. Die theoretischen Werte sind in Form einer durchgezogenen Linie in Abbildung 6.38 eingezeichnet. Sie stimmen gut mit den experimentellen Werten überein. Die Fitparameter ergaben eine Kopplungskonstante $J = -10.07 \text{ cm}^{-1}$, eine *Weiss*-Konstante $\theta = -0.2$ und ein g -Wert von 2.029. Für die Simulation musste eine paramagnetische Verunreinigung von 9.9% mit einem Spin $S = 1$ berücksichtigt werden. Jedes zehnte Molekül ist nicht in einem Dimer angeordnet, bzw. koppelt nicht mit seinem Nachbarn. Der hohe Anteil scheint nicht verwunderlich, da es sich nicht um einen realen zweikernigen Komplex handelt, sondern nur um eine Ordnung im kristallinen

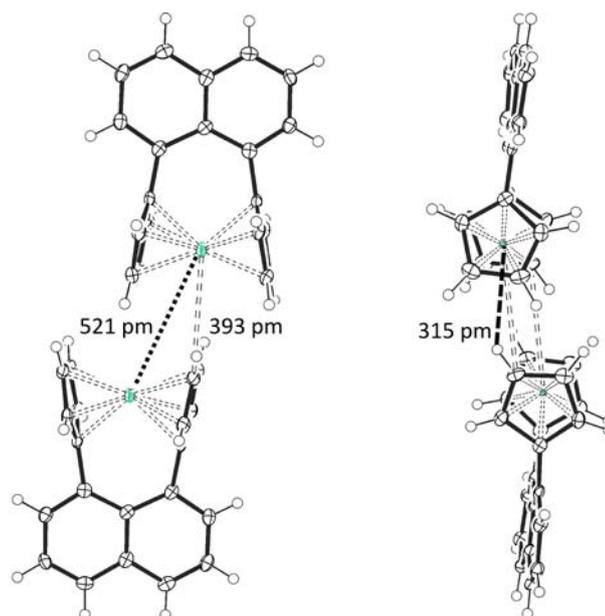


Abbildung 6.38: Paarbildung und Atomabstände im Kristall des *ansa*-Nickelocens **21**

System.

Die graphische Auftragung des effektiven magnetischen Momentes als Funktion der Temperatur ist in Abbildung 6.39 dargestellt und fällt bei tiefen Temperaturen ab. Bei hohen Temperaturen nähert sich die Kurve dem Wert $\mu_{eff} = 3.85 \mu_B$. Dies liegt etwas unter dem Erwartungswert für einen zweikernigen Komplex mit $S_1 = S_2 = 1$ der Spin-only-Formel ($\mu_{so} = 4 \mu_B$).

Um zu beweisen, dass diese Kopplung auf eine intermolekulare Wechselwirkung beruht, wurde dieser Komplex ebenfalls in einem strukturähnlichen Ruthenium-Derivat kokristallisiert und das magnetische Verhalten untersucht. Die magnetischen Messungen sind in Abbildung 6.40 dargestellt.

Die Abwesenheit eines Maximums bei 25 K bestätigt die intermolekulare Kopplung des *ansa*-Nickelocens **21** im Festkörper. Der Ursprung dieser Wechselwirkung ist jedoch nicht vollständig geklärt. Sowohl dipolare Wechselwirkungen zweier Nickel-Zentren durch den Raum (kürzeste Ni-Ni-Abstand 521 pm), als auch die dipolare Wechselwirkung über einen Cp-Liganden des Nachbarmoleküls (kürzeste Ni-C-Abstand 393 pm) sind für den Komplex **21** möglich (Abbildung 6.38).

Der χ_m -Graph weicht bei tiefen Temperaturen vom *Curie-Weiss*-Gesetz ab. In der Auftragung des effektiven magnetischen Momentes μ_{eff} als Funktion der Temperatur (Abbildung 6.40) ist ein Abfall bei tiefen Temperaturen zu erkennen. Dies deutet auf antiferromagnetische Wechselwirkung hin, deren Ursache nicht genau bestimmt werden konnte. Der μ_{eff} -Graph nähert sich bei hohen Temperaturen dem Wert $\mu_{eff} = 3.20 \mu_B$. Die Abweichung

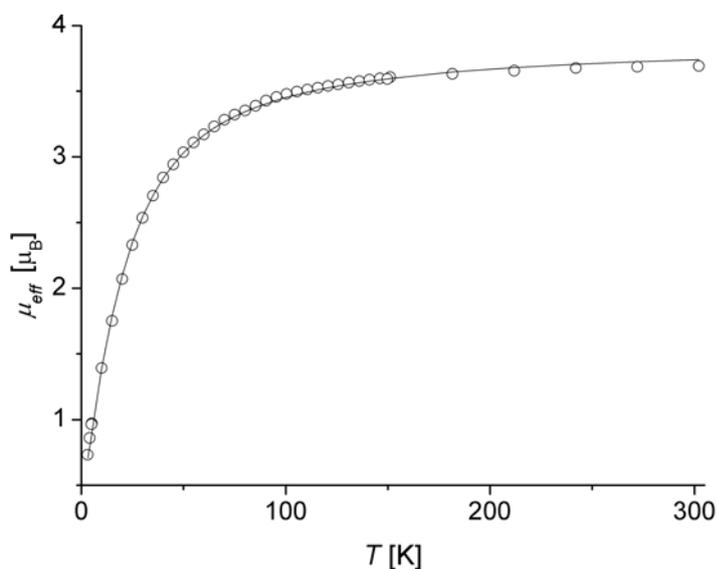


Abbildung 6.39: Effektives magnetisches Moment μ_{eff} als Funktion von T ; die Kreise entsprechen den experimentellen Werten, die Linie den berechneten Werten des *ansa*-Nickelocens **21**

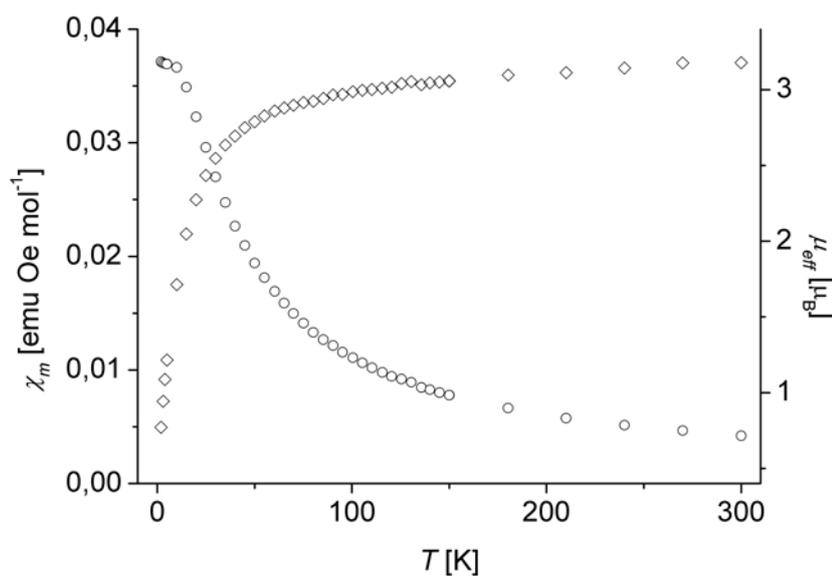


Abbildung 6.40: χ_m als Funktion von T (Kreise) und μ_{eff} als Funktion T (Quadrate) Graphen der dotierten Probe des *ansa*-Nickelocens **21** im *ansa*-Ruthenocen **22**

vom Erwartungswert (für Komplexe mit $S = 1$ $\mu_{so} = 2.83 \mu_B$) ist auf die Bestimmung der Dotierungsrate zurückzuführen.

Um den Einfluss der Verzerrung der Nickelocen-Einheit auf die elektronische Struktur des *ansa*-Nickelocens **21** zu untersuchen, wurden von Prof. Dr. Marc H. Prosenc DFT-Rechnungen durchgeführt.

Geometrische Optimierungen des Komplexes **21** ergaben eine annähernd C_{2V} -symmetrische Struktur. Die berechneten Bindungslängen und Winkel stimmen in erster Näherung gut mit den geometrischen Parametern aus der Röntgenkristallstrukturanalyse überein und sind in Tabelle 6.2 auf Seite 91 zusammengefasst. Der einzige Unterschied ist der Abstand der C-Atome C(13)/C(14) zu C(18)/C(19), der bei den berechneten Werten größer ist. Dies könnte auf Packungseffekte im Kristall zurückzuführen sein.

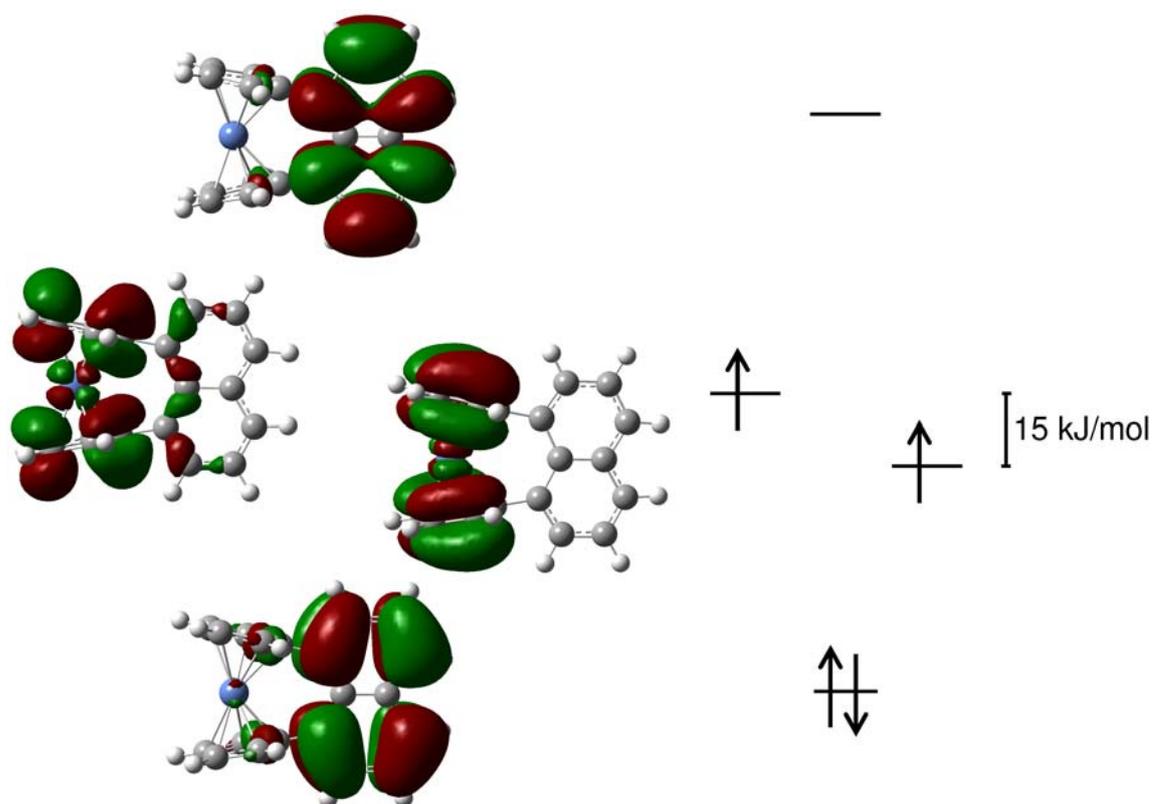


Abbildung 6.41: Grenzorbitale des *ansa*-Nickelocens **21**: das höchste, doppelbesetzte Molekülorbital (HOMO; unten), zwei einfachbesetzte Molekülorbitale (SOMO1; mitte, links, SOMO2; mitte, rechts) und das niedrigste nichtbesetzte Molekülorbital (LUMO; oben)

Berechnungen der elektronischen Struktur ergaben einen Triplet-Grundzustand. Die Grenzorbitale des Triplet-Grundzustands sind in Abbildung 6.41 dargestellt. Höher liegende Zustände, die mit einem „broken symmetry“ und U-DFT-Ansatz berechnet wurden, liegen

34 kJ/mol für ein open-shell-Singulett- und 69 kJ/mol für ein closed shell-Zustand über dem Triplett-Zustand.

Durch die Verzerrung der Nickelocen-Einheit ist die Entartung der beiden SOMO's aufgehoben. Dies wurde von *Lauher* und *Hoffmann* vorausgesagt, die einen Zusammenhang zwischen Cp-Cp-Winkel und Aufspaltung der MO's postuliert haben.^[208] Hervorgerufen wird diese Aufspaltung zum Einen durch die antibindende Wechselwirkung zwischen den Naphthalin- σ -Orbitalen mit dem π -System des Cp-Ringes im höher liegenden SOMO1 (Abbildung 6.41 Mitte, links). Außerdem führt die Verzerrung des Nickelocen-Fragmentes zu einer antibindenden Überlappung des π -Systems des Cp-Ringes mit dem Nickel $3d_{yz}$ -Orbital. Dies führt zu einer Destabilisierung des SOMO1. Das SOMO2 dagegen wird durch die nichtbindende Wechselwirkung zwischen dem π -System des Cp-Ringes und dem Naphthalin-Liganden weniger beeinträchtigt (Abbildung 6.41 Mitte, rechts). Außerdem wirkt der deutlich kleinere antibindende Beitrag zwischen dem π -System des Cp-Ringes und dem $3d_{xz}$ -Orbital des Nickels weniger destabilisierend.

Der Triplett-Grundzustand, den die Rechnungen ergeben haben, ist im Festkörper durch die dimere Anordnung des Komplexes **21** im Kristall, und der daraus resultierender magnetischer Kopplung, nicht zu finden. Dieses antiferromagnetische Verhalten der dotierten Probe würde für einen Singulett-Grundzustand mit thermisch leicht erreichbarem Triplett-Zustand sprechen.

ansa*-Nickeloceniumtetrafluoridoborat **23*

Das ^1H -NMR-Spektrum des *ansa*-Nickeloceniumtetrafluoridoborats **23** in Dichlormethan- d_2 ist in Abbildung 6.42 dargestellt.

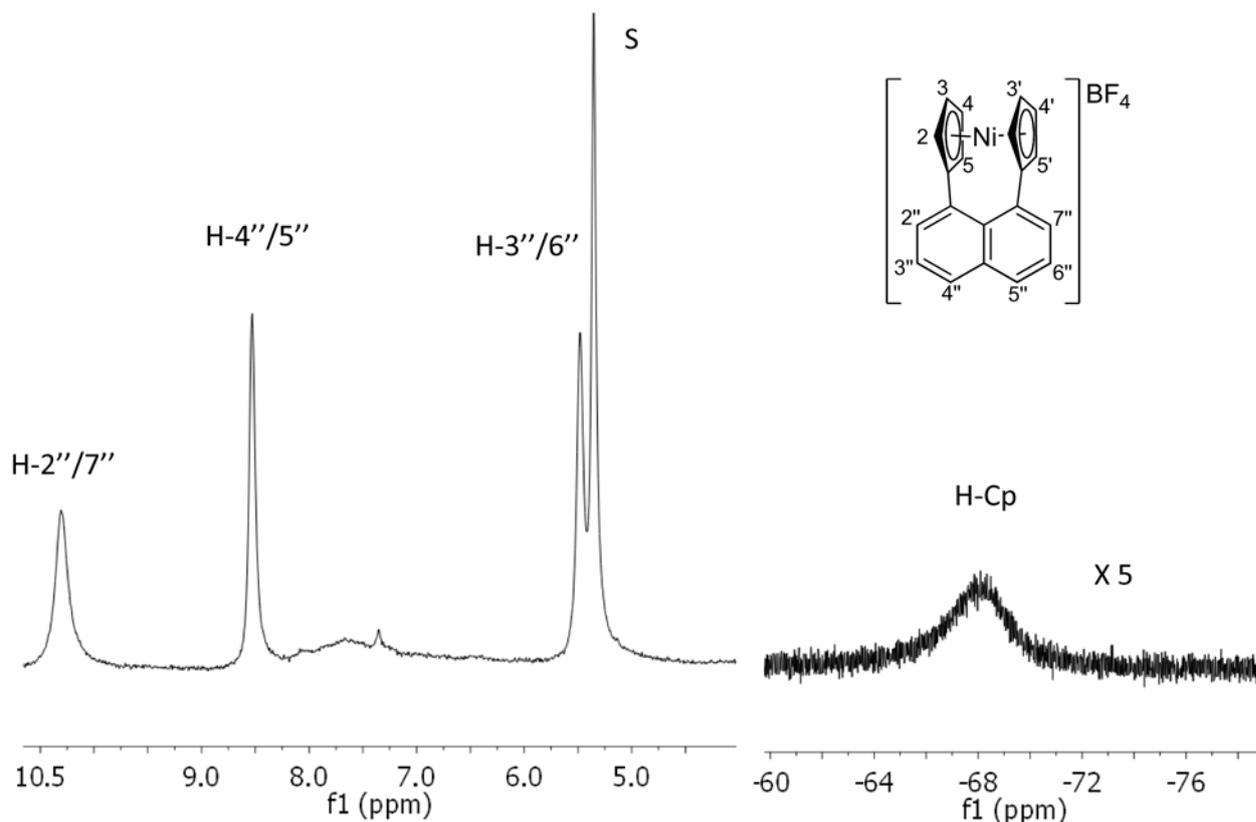


Abbildung 6.42: ^1H -NMR Spektrum des *ansa*-Nickeloceniumtetrafluoridoborats **23** in Dichlormethan- d_2

Es wurde nur ein Signal für die Cp-Protonen gefunden ($\delta_{293}^{\text{exp}} = -69$ ppm). Aufgrund der sehr limitierten Löslichkeit des Komplexes **23** in den meisten gängigen Lösungsmitteln und der Instabilität in Acetonitril konnte kein NMR-Spektrum mit einer höheren Konzentration aufgenommen werden. Das zweite Cp-Signal, das bei substituierten Nickelocenium-Salzen ca. bei -80 bis -100 ppm zu erwarten ist^[101] und meist deutlich breiter verläuft als das erste, konnte anscheinend nicht detektiert werden. Vermutlich ist die Konzentration zu gering.

Die Signale der 2''/7''- und 4''/5''-Protonen des Naphthalins sind tieffeldverschoben ($\delta_{293}^{\text{exp}} = 10.23/8.56$ ppm), während das Signal des 3''/6''-Protons hochfeldverschoben ist ($\delta_{293}^{\text{exp}} = 5.57$ ppm). Die Zuordnung der Signale erfolgte aufgrund der Linienbreite und der Verschiebung.

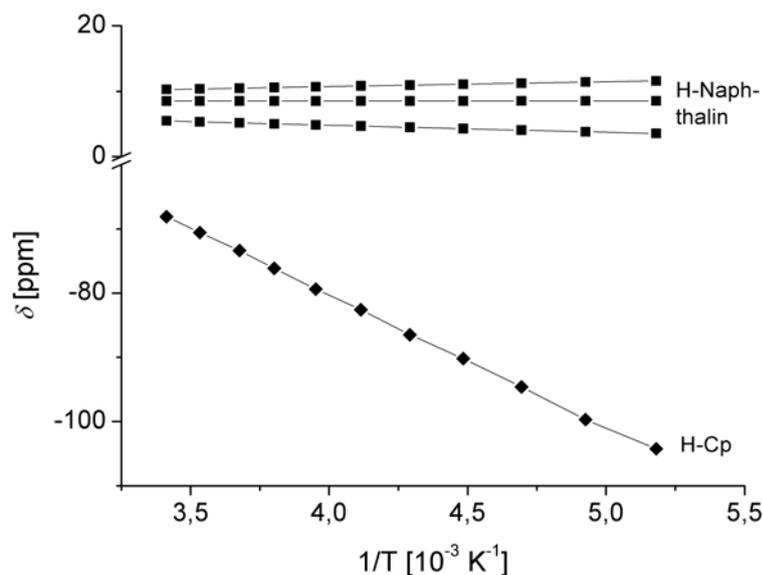


Abbildung 6.43: ^1H -NMR Spektrum des *ansa*-Nickeloceniumtetrafluoridoborats **23** in Dichlormethan- d_2

VT ^1H -NMR-Spektroskopie zwischen -90 und 20 °C zeigte einen linearen Zusammenhang zwischen der chemischen Verschiebung δ und der reziproken Temperatur und damit ein *Curie*-Verhalten im gemessenen Temperaturbereich (Abbildung 6.43).

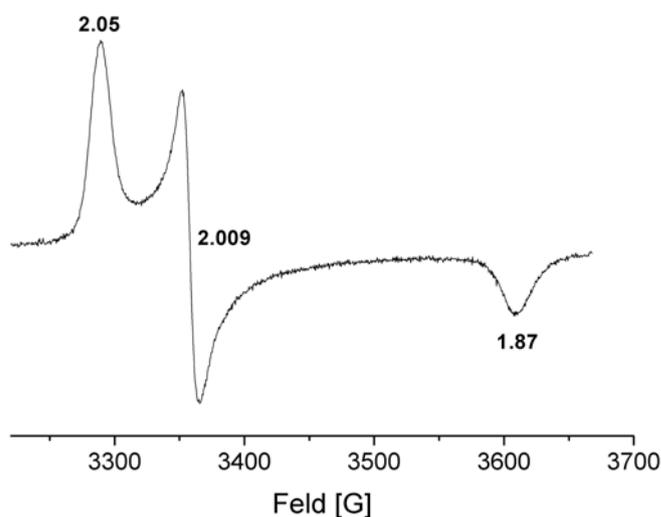


Abbildung 6.44: ESR Spektrum des *ansa*-Nickeloceniums **23** in einer gefrorenen Mischung aus 2-Methyl-THF und Aceton

Um die elektronische Entartung des Komplexes **23** zu untersuchen, wurden ESR-Messungen bei 100 K durchgeführt. Das ESR-Spektrum des Komplexes **23** zeigt die typischen Charak-

teristika eines Metallkomplexes mit einem Elektronenspin $S = 1/2$, einem Kernspin $I = 0$ und rhombischer Symmetrie (Abbildung 6.44).

Im Gegensatz zu Nickelocenium, das erst unter 20 K ein messbares Signal im ESR-Spektrum zeigt, konnte das Spektrum von Komplex **23** schon bei 100 K aufgenommen werden. Dieser signifikante Unterschied ist auf die Verzerrung der Nickelocenium-Einheit zurückzuführen.

Tabelle 6.9: ESR Parameter

	21	<i>ansa</i> -Cobaltocen
Medium	2-Methyl-THF/Acetone	Toluol
g_1	1.868	1.852
g_2	2.008	2.008
g_3	2.050	2.068
$\langle g \rangle$	1.975	1.976
Literatur	diese Arbeit	[172]

Eine bemerkenswerte Eigenschaft des Kation **23** ist das magnetische Verhalten im Festkörper, das zwischen 2 und 400 Kelvin untersucht wurde. In der Auftragung von χ_m als Funktion

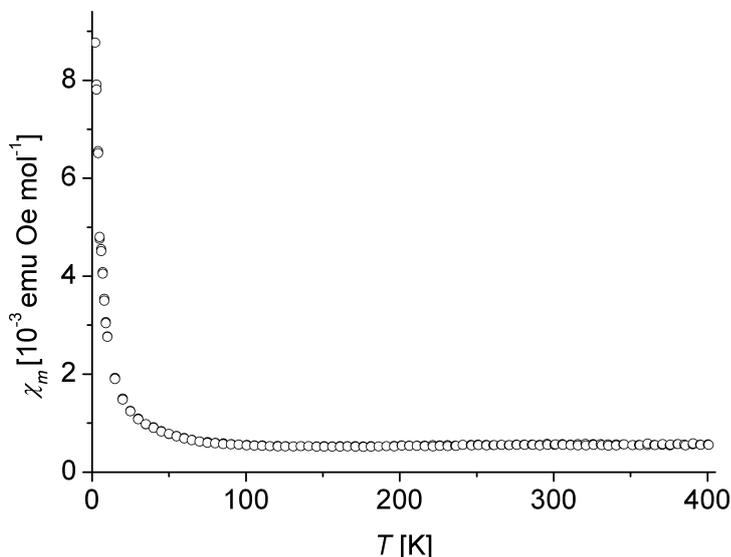


Abbildung 6.45: χ als Funktion von T des *ansa*-Nickeloceniumtetrafluoridoborats **23**

von T bleibt der Graph zwischen 400 und 70 K nahezu konstant (Abbildung 6.45). Dies ist sehr ungewöhnlich für paramagnetische Substanzen, deren Suszeptibilität im Normalfall temperaturabhängig ist. In diesem Fall ist es ein Anzeichen für eine starke antiferromagnetische Kopplung, die ein nahezu diamagnetisches Verhalten verursacht.

Dies wird in der Auftragung des magnetischen Momentes μ_{eff} als Funktion von T deutlich (Abbildung 6.46). Im Bereich zwischen 2 und 300 K steigt der Graph annähernd linear an, danach nimmt die Steigung etwas ab. Es ist jedoch noch keine Sättigung des magnetischen Momentes μ_{eff} zu erkennen, der Wert bei 400 K liegt bei etwa $\mu_{eff} = 1.34 \mu_B$ und der Erwartungswert der Spin-only-Formel beträgt $\mu_{so} = 1.73 \mu_B$. Dies spricht für eine starke antiferromagnetische Kopplung mit einer Néeltemperatur über 400 K.

VT ^1H -NMR-Spektroskopie in Lösung zeigte im Bereich zwischen 183 und 293 K *Curie*-Verhalten (Abbildung 6.43). Dieser auffällige Unterschied des magnetischen Verhaltens von **23** in verdünnter Form und im Festkörper kann mit den Strukturdaten erklärt werden (Abbildung 6.17, Seite 94). Im kristallinen System sind die Nickelocenium-Einheiten eindimensional mit einem sehr geringen Cp-Cp-Abstand von nur 330 pm angeordnet. Das ist nur 10 pm über der Summe der *van der Waals*-Radien, die für Kohlenstoffatome im Cp-Liganden

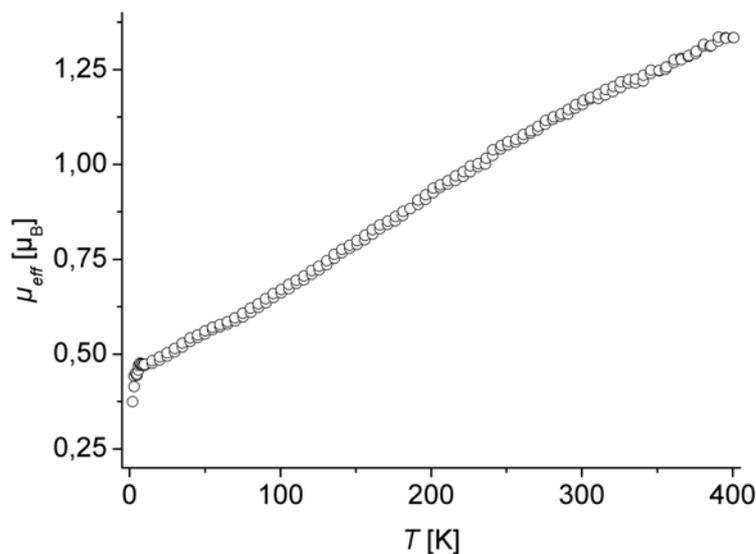


Abbildung 6.46: Effektives magnetisches Moment μ_{eff} als Funktion von T des *ansa*-Nickeloceniumtetrafluoridoborats **23**

angenommen werden.^[209] Wahrscheinlich wird die Wechselwirkung durch direkte Überlappung der beiden Cp- π -Bindungssysteme verursacht und resultiert in einem Superaustausch mit antiferromagnetischer Kopplung.

Ein ähnliches Verhalten ist von 1,1'-Dicyanonickelocen bekannt.^[16] *Köhler* konnte eine antiferromagnetische Kopplung, jedoch nicht ganz so stark ausgeprägt wie in Komplex **23**, nachweisen und erklärte dies mit der etwas versetzten Kopf-an-Kopf-Anordnung der Nickelocene im Kristall. Im Fall des Kations **23** ist bedingt durch die Verzerrung diese Anordnung etwas weniger versetzt, sodass jeweils vier Kohlenstoffatome des Cp-Ringes wechselwirken können. Dies könnte zu der stärkeren Kopplung führen. Theoretische Berechnungen dazu sind in Arbeit.

7 Zusammenfassung

Ein Ziel dieser Arbeit war die Synthese von Nickelocen-Verbindungen mit einer Kopf-an-Kopf-Anordnung sowie die möglichst umfangreiche Aufklärung der magnetischen Wechselwirkungen.

Als wichtige Ausgangsverbindung wurde Dinatrium-1,8-(dicyclopentadiendi-1'-yl)naphthalin (**5**) in einer *retro-Diels-Alder*-Reaktion aus 1,8-(3a,4,7,7a-Tetrahydro-4,7-methanoinden-7a,8a-diyl)naphthalin (**4**) dargestellt, erstmalig isoliert und charakterisiert. Anhand von ^1H -NMR Spektroskopie und Elementaranalyse wurde eine THF-stabilisierte, anionische Sodoocenatstruktur postuliert, wie sie in der Literatur von ähnlichen Verbindungen bereits bekannt ist.^[186] Mit Hilfe dieser Ausgangsverbindung konnten in unserer Gruppe eine Reihe neuer ein- und zweikerniger Cobaltocen- und Vanadocen-Komplexe dargestellt werden.^[171,181,182]

Für die Synthese des ersten Bisnickelocen-Komplexes 1,8-Bis-[(pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadienyl)nickel(II)]naphthalin (**6**), in dem zwei Nickelocen-Einheiten durch ein Naphthalinmolekül wie mit einer Klammer zusammengehalten werden, wurde erfolgreich das Dinatrium-Salz **4** eingesetzt. Durch Röntgenstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass im Ziel-Komplex **6** die Nickelocen-Einheiten Kopf-an-Kopf angeordnet sind.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen ergeben einen reversiblen Prozess für die erste und zweite Oxidation und einen quasireversiblen für die dritte. Die vierte Oxidation verläuft elektrochemisch irreversibel. Die relativ kleine Peakseparation $\Delta E_{1/2}(2-1) = 125 \text{ mV}$ zwischen erster und zweiter Oxidation zeugt von einer schwachen elektronischen Nickel-Nickel-Wechselwirkung, sodass das Bisnickelocen **6** zur Klasse II der *Robin-Day*-Klassifizierung gehört.

VT- ^1H -NMR-Spektroskopie in Lösung zwischen -60 und $70 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen der chemischen Verschiebung δ_T und der reziproken Temperatur und somit ein *Curie*-Verhalten im gemessenen Temperaturbereich. Der magnetische Kopplungsmechanismus des Bisnickelocens **6** im Festkörper konnte erfolgreich mit einer Kombination aus Röntgenstrukturanalyse und „Broken-Symmetry“-DFT-Rechnungen aufgeklärt werden. Magnetische Messungen der polykristallinen Probe mit einem SQUID-Magnetometer zwi-

schen 2 und 300 K ergeben eine antiferromagnetische Kopplung mit einer Néeltemperatur $T_N = 101$ K, einer Kopplungskonstante $J = -31.49$ cm⁻¹ und einem g -Faktor $g = 1.813$. Die Kristallstruktur des Bisnickelocens **6** zeigt eine etwas versetzte Kopf-an-Kopf-Anordnung der äußeren Cp*-Liganden mit den Nachbarmolekülen, sodass sich eine Ketten-Struktur der leicht verkippten, gestapelten Nickelocen-Einheiten durch den ganzen Kristall zieht. Um eine intermolekulare Wechselwirkung als Ursache für die magnetische Kopplung auszuschließen, wurde der strukturähnliche Bisruthenium-Komplex **7** dargestellt und mit dem Bisnickelocen **6** cokristallisiert. Die dotierten Proben wurden ebenfalls magnetisch untersucht und zeigen eine antiferromagnetische Kopplung mit einer Néeltemperatur $T_N = 90$ K. Die Differenz von 11 K ist auf den Beitrag der intermolekularen Kopplung zurückzuführen. Das Verdünnungsexperiment zeigt, dass eine intermolekulare Wechselwirkung mit den Nachbarmolekülen stattfindet, die jedoch kleiner ist als die intramolekulare.

In Übereinstimmung mit den magnetischen Messungen ergeben DFT-Rechnungen zu dem Bisnickelocen **6** einen Singulett-Grundzustand. Berechnungen der dipolaren Kopplung zeigen, dass diese aufgrund der großen Nickel-Nickel-Abstände (intramolekular 697 pm, intermolekular 741 pm) zu vernachlässigen ist. Für die intermolekulare Kopplung kommt somit nur eine Wechselwirkung der Cp*-Liganden in Frage. Für den Mechanismus der intramolekularen Kopplung spielen zwei Wechselwirkungen eine Rolle: zum Einen der Superaustausch, vermittelt durch Überlappung von Orbitalen der am Naphthalin gebundenen Cp-Liganden, der zu einer antiferromagnetischen Kopplung führt, und zum Anderen die Spinpolarisation über die σ -Bindungen des Naphthalin-Rückgrats, woraus eine ferromagnetische Wechselwirkung resultiert. Berechnungen der Austauschwechselwirkung am strukturidentischen, hypothetischen Bisnickelocen ohne Naphthalin-Klammer zeigen, dass der ferromagnetische Beitrag über das Naphthalin-Gerüst jedoch nur sehr klein ist (0.7 kJ/mol).

Durch Oxidation von Komplex **6** mit Ferroceniumtetrafluoridoborat konnte das paramagnetische Dikation **8** dargestellt werden. Die ¹H-NMR-Spektren in Dichlormethan-d₂ zwischen -80 und 20 °C zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung δ_T^{exp} und reziproker Temperatur und somit Curie-Verhalten im gemessenen Temperaturbereich. Die chemische Verschiebung δ_{293}^{exp} der Cp- und Cp*-Protonen war etwa halb so groß wie in der Neutralverbindung **6**. Zu erklären ist dies durch die geringere Anzahl ungepaarter Elektronen. SQUID-Messungen am Festkörper zwischen 2 und 300 K ergeben eine extrem schwache antiferromagnetische Wechselwirkung mit einer Néeltemperatur unter 2 K, einer Kopplungskonstante $J = -1.24$ cm⁻¹ und einem g -Faktor $g = 1.806$. Diese Werte stimmen sehr gut mit denen der isoelektronischen Biscobaltocen-Verbindung überein, die kürzlich von unserer Gruppe publiziert wurde.^[181]

Bei dem Versuch unsubstituiertes 1,8-Bisnickelocenyl-naphthalin **17** aus dem Dinatrium-Salz **4** und $[\text{Cp}_3\text{Ni}_2][\text{BF}_4]$ darzustellen, wurde stattdessen der einkernige *ansa*-Komplex 1,1'-(Naphthalin-1,8-diyl)nickelocen (**21**) erhalten. Als Mechanismus wurde eine Dismutierung diskutiert, die in ähnlicher Form von anderen Nickelocen-Komplexen schon berichtet wurde.^[136]

Um den Einfluss der Anordnung der Nickelocen-Einheiten im Kristallsystem auf die intermolekulare magnetische Wechselwirkung zu erforschen, wurde der einkernige Komplex **21** in Lösung und im Festkörper magnetisch untersucht. In diesem Zusammenhang ist es gelungen, einen direkten Syntheseweg für das *ansa*-Nickelocen **21** zu entwickeln.

Das gefundene magnetische Verhalten konnte erfolgreich mit Hilfe von Strukturdaten der Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. VT-¹H-NMR-Spektroskopie in Toluol-d₈ zwischen -70 und 70 °C zeigt ein *Curie*-Verhalten, SQUID-Messungen an einer kristallinen Probe zwischen 2 und 300 K ergeben eine antiferromagnetische Kopplung mit einer Néeltemperatur von $T_N = 25$ K. Die experimentellen Daten konnten unter der Annahme von dimeren magnetischen Einheiten erfolgreich simuliert werden. Als Fitparameter ergaben sich eine Kopplungskonstante von $J = -10.07 \text{ cm}^{-1}$ und ein *g*-Faktor von $g = 2.029$. In der Kristallstruktur konnte gezeigt werden, dass die Moleküle sich in Paaren anordnen, in denen der Nickel-Nickel-Abstand nur 521 pm und der kürzeste intermolekulare Nickel-Kohlenstoffabstand 393 pm beträgt.

Um diese These zu erhärten, wurde der entsprechende *ansa*-Ruthenocen-Komplex **22** synthetisiert und mit dem *ansa*-Nickelocen **21** cokrystallisiert. Die dotierten Proben zeigen in der graphischen Auftragung der molaren Suszeptibilität χ_m als Funktion der Temperatur nur einen Anstieg der Kurve und kein Maximum. Somit wird die intermolekulare Kopplung als Ursache für die antiferromagnetische Wechselwirkung bestätigt.

Die Messungen der dotierten Probe zeigen jedoch in der Auftragung des effektiven magnetischen Momentes μ_{eff} als Funktion der Temperatur einen Abfall von μ_{eff} unter 10 K. Dies könnte durch einen Singulett-Grundzustand mit thermisch leicht erreichbarem Triplett-Zustand hervorgerufen werden. Zur Ermittlung der Wechselwirkung wurden DFT-Rechnungen durchgeführt, die hervorgerufen durch die starke Verzerrung des Nickelocen-Fragmentes, eine Aufspaltung der beiden SOMO um 15 kJ/mol zeigen. Berechnungen der elektronischen Struktur ergeben jedoch einen Triplett-Grundzustand.

Durch Oxidation des *ansa*-Nickelocens **21** mit Ferroceniumtetrafluoridoborat konnte das Kation **23** dargestellt werden.

ESR-Spektroskopie bei 100 K zeigt ein typisches Signal für einen Metallkomplex mit einem ungepaarten Elektron und den *g*-Faktoren $g_1 = 1.868$, $g_2 = 2.008$ und $g_3 = 2.050$. Die

Ergebnisse stimmen sehr gut mit den Daten des isoelektronischen Cobalt-Komplexes überein, der kürzlich in unserer Arbeitsgruppe dargestellt wurde.^[171]

Die Kristallstruktur des *ansa*-Kations **23** zeigt einen bemerkenswerten Aufbau. Die Nickelocenium-Einheiten sind Kopf-an-Kopf angeordnet und bilden eine Säule durch den ganzen Kristall, in der der Nickel-Nickel-Abstand 676 pm und der kürzeste intermolekulare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstand nur 330 pm beträgt.

VT-¹H-NMR-Spektroskopie in Dichlormethan-d₂ zwischen 190 und 290 K ergibt ein *Curie*-Verhalten, SQUID-Messungen im Festkörper dagegen zeigen eine starke antiferromagnetische Kopplung mit einer Néeltemperatur über 400 K. Diese Wechselwirkung ist auf die Anordnung der Nickelocenium-Einheiten im Kristall zurückzuführen. Aus der direkten Überlappung der beiden Cp- π -Bindungssysteme resultiert vermutlich ein Superaustausch, der zu der antiferromagnetischen Kopplung führt.

In der hier vorliegenden Arbeit konnte anhand von vier paramagnetischen Nickel-Komplexen der Unterschied zwischen intramolekularer und intermolekularer magnetischer Wechselwirkung sowie die enorme Bedeutung der genauen Kenntnis der Kristallstruktur für die Aufklärung der magnetischen Austauschwechselwirkung demonstriert werden.

Es wurden außerdem verschiedene Eisen-Nickel-Verbindungen dargestellt: 1-[(Pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadienyl)nickel(II)]-8-ferrocenylnaphthalin (**11**), 1-Nickelocenyl-8-ferrocenylnaphthalin (**12**), die dreikernigen Komplexe 1,1'-Bis(8-ferrocenyl-1-naphthyl)nickelocene (**13**) und 1,1'-Bis[(pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadienyl)nickel(II)]-8,8'-naphthyl]ferrocen (**14**). Da diese jedoch aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Nickelocen-Einheiten gegenüber Kieselgel und Aluminiumoxid nicht vollständig von den Nebenprodukten befreit werden konnten, wurden diese Komplexe nicht weiter untersucht.

Das Azocobaltocen **24**, das für das Nebenprojekt synthetisiert werden sollte, konnte selbst über drei verschiedene Synthesewege nicht dargestellt werden.

8 Summary

The aim of this thesis was the synthesis of paramagnetic nickelocene compounds with a face-to-face arrangement and the evaluation of the magnetic coupling mechanism.

A synthetic route to disodium 1,8-(dicyclopentadiendiyl)naphthalene **5** has been demonstrated starting with 1,8-diiodonaphthalene **1**. The substitution of the diiodo functions with cyclopentadienyl substituents yields the *Diels-Alder* product **4**. In a subsequent *retro-Diels-Alder* reaction the disodium salt **5** forms, which is a very useful precursor for different cobalt and vanadium complexes synthesized in the Heck group ever since.^[171,172,181,182] The molecular structure could not be determined, but a sodacenate structure stabilized by a THF ligand was discussed.

A synthesis to the first head-to-head stacked paramagnetic nickelocene 1,8-bis-[(pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadiendiyl)-nickel(II)]naphthalene (**6**) starting with disodium salt **4** has been reported.

CV experiments demonstrate four one electron transfers, which are only partly resolved. The first and the second oxidation steps seem to be electrochemically reversible whereas the third redox couple is only partially reversible and the fourth one is chemically irreversible. The peak separation $\Delta E_{1/2}(2-1)$ is only 128 mV, which is characteristic for a weak metal-metal interaction, so that compound **6** belongs to class II of the *Robin-Day* classification.

X-ray structure analysis shows an intermolecular face-to-face arrangement of the Cp* ligands to their neighbor molecules in the crystal.

Solid state magnetic properties of the bisnickelocene complex **6** was successfully rationalized through a combination of structure analysis and broken symmetry DFT calculations. Additional measurements of the isolated molecules by doping experiments are in good agreement with these results.

SQUID experiments in solid state display antiferromagnetic behaviour with a Néel - temperature of 101 K, a coupling constant $J = -31.49 \text{ cm}^{-1}$ and a g -value $g = 1.813$. The antiferromagnetic coupling in the pure sample is slightly bigger compared to the diluted sample which is attributed to an intermolecular antiferromagnetic coupling. This interaction

is much weaker than the intramolecular one.

The theoretical evaluation of the intramolecular interaction in the bisnickelocene **6** yields in two main exchange pathways: 1. The direct overlap of the face-to-face Cp-ligands of the nickelocene moiety leads to a type of superexchange; 2. The through bond interaction via the naphthyl backbone leads to ferromagnetic coupling, which is only very small and overshadowed by the much stronger antiferromagnetic coupling. Broken symmetry DFT calculations of the electronic structure of complex **6** reveals a singlet ground state, which is in agreement with the experimental data.

Oxidation of compound **6** with ferrocenium tetrafluoridoborate yielded the dikation **8**. The paramagnetic ^1H NMR shift range amounts only half of the neutral compound **6**, which can be explained with the lower number of unpaired electrons. VT ^1H NMR spectroscopy in solution between -90 and 20° shows *Curie* behavior. Magnetic measurements of the solid material results in a very weak antiferromagnetic coupling at $T < 2$ K, a coupling constant $J = -1.24 \text{ cm}^{-1}$ and a g -value $g = 1.806$. These results are in agreement with the data of the corresponding cobalt compound recently published from our group.^[181]

The attempt of the synthesis of unsubstituted 1,8-bisnickelocenyl-naphthalene with disodium salt **4** and the $[\text{Cp}_3\text{Ni}_2][\text{BF}_4]$ tripledecker as CpNi transfer reagent yielded instead the *ansa*-nickelocene **21**. The mechanism is still unknown, but a dismutation was discussed. A similar dismutation reaction has been reported.^[133] To illustrate the interplay between the arrangement of the nickelocene units in the solid state structure and the magnetic behavior related to the intermolecular interactions the magnetic properties of the *ansa*-nickelocene **21** was investigated. In this context a more targeting synthesis could be established.^[136]

The magnetic measurements show an antiferromagnetic interaction with a Néel-temperature of 25 K. The experimental data has been simulated, with the assumption of a magnetic dimer and yields a coupling constant $J = -10.07 \text{ cm}^{-1}$ and a g value of $g = 2.029$. The crystal structure analysis demonstrates this dimeric arrangement with a nickel-nickel distance of only 521 pm and the shortest nickel-carbon distance of 393 pm. In order to evaluate this intermolecular magnetic interaction attributed to crystal packaging, diluted samples of **21** in a diamagnetic ruthenium host **22** were investigated by SQUID measurements. The susceptibility as a function of the temperature shows a rising graph without a maximum. These results are in agreement with the intermolecular coupling as the main mechanism of the magnetic interaction. However, the effective magnetic moment as a function of the temperature shows a decreased magnetic moment under 10 K. To investigate whether a singlet-triplet transition could be the reason, DFT calculation were performed. The distortion of the molecule due to

the naphthyl bridge yields a splitting of the two SOMO of 15kJ/mol, but calculations on the electronic ground state reveal a triplet ground state to be most favorable.

Oxidation of compound **21** with ferrocenium tetrafluoridoborate yielded the 1,1'-(naphthalin-1'',8''-diyl)nickelocenium tetrafluoridoborate. **23** VT ^1H NMR spectroscopy in solution between -90 and 20 °C illustrates Curie behavior. The splitting of the former e_g -orbitals caused by the bent structure, enables ESR spectroscopy of complex **23** already at 100 K with the g -values $g_1 = 1.868$, $g_2 = 2.008$ and $g_3 = 2.050$. These results are in agreement with the data of the isoelectronic cobalt complex recently investigated in our group.^[171]

VT ^1H NMR spectroscopy in solution between 190 and 290 K demonstrates *Curie*-behavior, but SQUID-measurements in solid states result in a very strong antiferromagnetic interaction with a Néel-temperature beyond 400 K. This coupling can be attributed to the one-dimensional stacking of the nickelocenium moiety in the crystal, presumably yielding in a superexchange which leads to the antiferromagnetic interaction. In this thesis the differences between intramolecular and intermolecular magnetic interactions have been demonstrated by four paramagnetic nickel-compounds. The enormous importance of the knowledge of the crystal structure for the evaluation of the magnetic coupling mechanism could be shown.

The iron-nickel compounds 1-[(pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadiendiyl)-nickel(II)]-8-ferrocenylnaphthalene (**11**), 1-nickelocenyl-8-ferrocenylnaphthalene (**12**), 1,1'-bis(-8-ferrocenyl-1-naphthyl)nickelocene (**13**) and 1,1'-bis[(pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadiendiyl)nickel(II)-8,8'-naphthyl]ferrocene (**14**) could be synthesized, but due to the instability of the nickelocene moiety against silica and aluminiumoxide, chromatography led to decomposition and the products could not be purified. Therefore no magnetic interactions were investigated.

The synthesis of the azocobaltocene **24** using three different pathways was not successful.

9 Experimenteller Teil

Generell

Die Ergebnisse des Nickel-Nickel-Komplexes **6** wurden im Rahmen dieser Arbeit bereits veröffentlicht.^[210]

Die Reaktionen wurden unter trockenem Stickstoff als Inertgas und mit „Standard-Schlenktechnik“ durchgeführt.

n-Pentan, *n*-Hexan, *n*-Heptan, Tetrahydrofuran (THF) und Diethylether wurden mit einer Natrium-Kalium-Legierung, Acetonitril und Pyrrolidin mit Calciumhydrid, Aceton mit aktiviertem Molsieb und Toluol und N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) mit Natrium getrocknet. Alle Lösungsmittel wurden beim Trocknen mit Stickstoff gesättigt.

Kupferiodid (CuI), Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) ([Pd(PPh₃)₄]), 1,8-Diaminonaphthalin, Dichlorotetrakisdimethylsulfoxidruthenium ([Ru(DMSO)₄]Cl₂), Eisendichlorid ([FeCl₂]), Ferroceniumtetrafluoridoborat ([Cp₂Fe][BF₄]) und wasserhaltiges Rutheniumtrichlorid ([RuCl₃ · xH₂O]) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Bisacetylacetonatnickel ([Ni(acac)₂]) wurde in Toluol gelöst und über einen Wasserabscheider nach *Dean-Stark* getrocknet. Wasserfreies Zinkchlorid wurde wie folgt erhalten: Zunächst wurde das ZnCl₂ mit Thionylchlorid versetzt und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach vollständiger Entfernung des Thionylchlorids wurde das trockene ZnCl₂ mit THF versetzt, über Nacht unter Rückfluss erhitzt und mit *n*-Hexan als THF-Addukt ZnCl₂ · THF gefällt. Thionylchloridreste führen zu einer starken Verfärbung der Lösung. Thionylchlorid wurde vor dem Gebrauch frisch destilliert. Cyclopentadienyllithium (LiCp) wurde durch Zugabe einer 1.6 M Lösung aus *n*-Butyllithium in *n*-Hexan zu einer Lösung aus frisch destilliertem Cyclopentadien in *n*-Hexan hergestellt. Der weiße Niederschlag wurde mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Analog wurde Pentamethylcyclopentadienyllithium (Cp*Li) aus Pentamethylcyclopentadien (Cp*H) dargestellt. Natriumhydrid (NaH) wurde in einer Suspension in Parafinöl erworben. Das Parafinöl wurde dekantiert und das NaH mehrfach mit *n*-Hexan gewaschen und getrocknet. Cobaltchlorid ([CoCl₂]) wurde über mehrere Stunden bei 150 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet, wobei ein Farbwechsel von rosa nach blau zu beobachten war. Hexaamminnickel(II)chlorid ([Ni(NH₃)₆]Cl₂) wurde aus einer wässri-

gen Lösung aus Nickel(II)chlorid ($[\text{NiCl}_2]$) durch Zugabe einer konzentrierten Ammoniaklösung (NH_3) gewonnen. Das Produkt wurde filtriert, mit Ethanol und Diethylether gewaschen und getrocknet.

(Pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(acetylacetonato)nickel(II) $\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{acac})$,^[183] Natriumbis(trimethylsilyl)amid ($\text{NaN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$), Nickelocen^[211], 1,1'-Dilithioferrocene-TMEDAAddukt $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Li}_2 \cdot 2/3 \text{TMEDA}$ ^[212], Monolithioferrocene FeCp_2Li ^[180], Diazocyclopentadien ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2$, **29**)^[197], 1'-Aminocobaltoceniumhexafluorophosphat **26**^[195] wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften synthetisiert.

9.1 Analytik

Dünnschichtchromatographie

Die Bestimmung der R_f -Werte wurde auf DC-Alufolien (Kieselgel 60 F₂₅₄- Platten der Firma Merck und Aluminiumoxid der Firma Macherey&Nagel) durchgeführt. Die Detektion erfolgte mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm.

Säulenchromatographie

Für die säulenchromatographische Trennung wurde Kieselgel (70-230 der Firma Merck), sowie desaktiviertes Aluminiumoxid (der Firma Macherey&Nagel) eingesetzt. Das Aluminiumoxid wurde zunächst mehrere Tage bei 150 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet und jeweils frisch mit 5% entgastem Wasser deaktiviert. Das Aluminiumoxid wurde dazu in einem ausreichend großem Kolben unter starkem Schütteln homogenisiert.

NMR-Spektroskopie

Die ^1H und ^{13}C Spektren wurden mit einem Varian Gemini 2000 BB (^1H : 200 MHz, ^{13}C : 50 MHz) und einem Bruker AVANCE 400 (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz) bei angegebener Temperatur gemessen. Die luftstabilen, diamagnetischen Verbindungen wurden bei Raumtemperatur gemessen. Die ^1H -NMR Spektren der paramagnetischen Verbindungen wurden in NMR Young-Tubes aufgenommen.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit einem „Finnigan MAT 311 A“ im Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg aufgenommen.

Elementanalytik

Die Elementaranalyse wurde von der Zentralen Elementaranalytik, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg durchgeführt. Luftstabile Proben wurden an einem „CHN-O-Rapid“ der Firma Heraeus, paramagnetische Verbindungen an einem „Vario EL III“ der Firma Elementar unter Argon als Inertgas gemessen.

Cyclovoltammetrie

Die Verbindung **6** wurde in THF an einem „Amel 5000“ System mit einem Platindraht als Arbeitselektrode und einem Platinblech (0.6 cm^2) als Gegenelektrode gemessen. Verbindung **21** wurde in Acetonitril an einem „Metrohm Autolab PGSTAT-101“ mit einer Platinscheibe als Arbeitselektrode, einem Platindraht als Referenzelektrode und einem Platinblech als Gegenelektrode gemessen. In beiden Fällen wurde $[n\text{-Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ (0.4 M) als Leitsalz verwendet und auf $E_{1/2}(\text{Ferrocen}/\text{Ferrocenium}) = 0 \text{ V}$ referenziert.

Magnetische Messungen

Die magnetischen Messungen wurden am Fachbereich Physik im Institut für Angewandte Physik in der Arbeitsgruppe von Prof. *Nielsen* durchgeführt. Die magnetische Suszeptibilität wurde in einem Temperaturbereich von 2–300 K bei einem angelegten magnetischen Feld von einem Tesla mit einem SQUID Magnetometer „MPMS-XL, Quantum Design“ gemessen. Die pulverisierten, mikrokristallinen Proben wurden in Quarzröhrchen eingeschmolzen oder in Gelatinekapseln mit Loch gemessen. Bei zu großen Kristallen wurden diese zuvor pulverisiert. Der diamagnetische Anteil wurde mit den Pascalschen Konstanten ermittelt und die experimentellen Werte korrigiert.^[3] Die temperaturabhängige Korrektur des Probenhalters wurde experimentell ermittelt und von den gemessenen Werten abgezogen.

Röntgenkristallstrukturanalyse

Die Kristalle wurden direkt aus der Mutterlauge in ein Polyalphaolefin-Öl überführt und mittels eines Polarisationsmikroskops ein geeigneter Kristall ausgewählt. An einer dünn ausgezogenen Kapillare wurde der Einkristall mittig auf den Goniometerkopf gesetzt und durch eine Cryostream-Stickstoffstrom-Kühlung im Stickstoffstrom bei angegebener Temperatur gemessen. Die Intensitätsmessungen der Reflexe erfolgten auf einem Einkristalldiffraktometer der Firma Bruker (AXS Smart APEX CCD) mit einer $\text{Mo-K}\alpha$ – Strahlung ($\lambda = 71.0739 \text{ pm}$). Die aufgenommenen Frames wurden mit dem Programm SAINT^[213] ausgelesen, die Absorptionskorrektur mit dem Programm SADBS^[214] durchgeführt. Für die Auswertung der Mes-

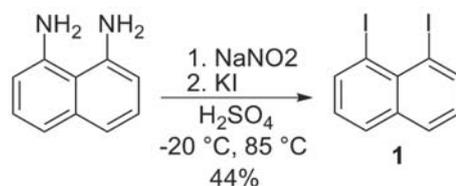
sung wurde das Softwarepaket SHELXTL^[215] verwendet. Die Raumgruppe wurde anhand der systematischen Auslöschungsbedingungen mit dem Programm XPREP bestimmt. Das Phasenproblem konnte mit dem Programm SHELXS-97^[216] mittels Patterson- oder direkten Methoden gelöst werden. Zur Strukturverfeinerung wurde SHELXL-97^[217] herangezogen. Die Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome erfolgte mit anisotropen Temperaturfaktoren. Der isotrope Auslenkungsparameter wurde an die verbundenen Atome gekoppelt, der das 1.2-fache von diesen beträgt. Die Abbildungen der Strukturen wurden mit dem Programm ORTEP-3.2^[218] und Diamond^[219] erzeugt. Die Schwingungsellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt und die Wasserstoffatome zum Teil für eine bessere Übersicht entfernt. Die Diederwinkel und deren Standardabweichung wurden mit dem Programm Diamond und Olex2^[220,221] ermittelt. Als Qualitätsmerkmal für das ermittelte Strukturmodell werden die R-Werte und der GOF („Goodness of fit“) angegeben:

$$R1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|} \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2}} \quad GOF = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{n - p}} \quad (9.1)$$

Die gelösten Strukturen wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) hinterlegt. Cambridge Crystallographic Data Centre 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, Phone: +44-(0)1223/336-408, Fax: +44-(0)1223/336-033 E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk. Web site: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

9.2 Synthese der Naphthalin-Verbindungen

9.2.1 Darstellung von 1,8-Diiodnaphthalin **1** in Anlehnung an die Synthese nach *House*^[222]

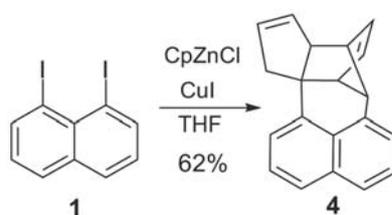


Eine Suspension aus 1,8-Diaminonaphthalin (19.87 g, 126.4 mmol) und Schwefelsäure (200 mL, 6.9 mol/L) wurde auf -20 °C gekühlt und unter starkem Rühren mit einem KPG-Rührer Natriumnitrit (26.42 g, 382.9 mmol) in Wasser (100 mL) zugetropft. Dabei entstand

ein schwarzer Schaum, der durch die Zugabe einiger Tropfen Diethylether zerfiel. Anschließend wurde Kaliumiodid (130.8 g, 783.3 mmol) in Wasser (100 mL) innerhalb einer halben Stunde zugetropft. Die braune Suspension wurde zunächst zwei Stunden auf 85 °C erhitzt, um den entstehenden Stickstoff auszugasen und anschließend unter Eiskühlung bis zur alkalischen Reaktion mit Natronlauge versetzt. Dabei entstand ein teerartiger, schwarzer Niederschlag und die Lösung hellte etwas auf. Der Niederschlag wurde abfiltriert und in einer Soxhlett-Apparatur zwei Tage mit Chloroform extrahiert. Der Extrakt wurde eingeeengt, in Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Die leicht violett gefärbte Lösung wurde mit wässriger Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeeengt. Nach Umkristallisation mit *n*-Hexan wurde 1,8-Diiodnaphthalin in gelben Plättchen erhalten (21.32 g, 56.11 mmol, 44%; Literatur 63%^[222]).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ /ppm = 8.42 (dd, ⁴J = 1.2 Hz, ³J = 7.3 Hz, 2H, H-2/7), 7.85 (dd, ⁴J = 1.1 Hz, ³J = 8.2 Hz, 2H, H-4/5), 7.08 (dd, ³J = 7.6 Hz, ³J = 7.9 Hz, 2H, H-3/6).

9.2.2 Darstellung von 1,8-(3a,4,7,7a-Tetrahydro-4,7-methanoinden-7a,8a-diyl)naphthalin (4)

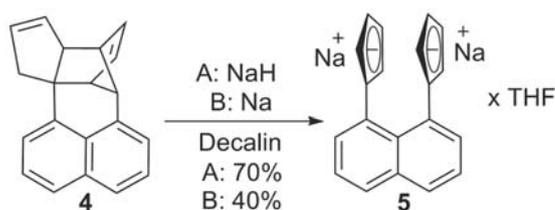


Cyclopentadienyllithium (CpLi) (3.94 g, 54.7 mmol) wurde in THF (100 mL) gelöst und bei 0 °C das Tetrahydrofuranaddukt des Zinkchlorids (ZnCl₂ · THF) (12.56 g, 60.27 mmol) zugegeben. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur (RT) wurde eine Lösung aus 1,8-Diiodonaphthalin (1) (3.80 g, 10.0 mmol) in THF (30 mL) zugetropft und Kupfer(I)iodid (CuI) (1.78 g, 9.35 mmol) zugegeben. Nach drei Tagen Rühren bei RT wurde die Reaktion durch Hydrolyse mittels Zugabe von gesättigter Ammoniumchloridlösung (NH₄Cl) abgebrochen und an der Luft weiterverarbeitet. Die Reaktionslösung wurde mit Diethylether extrahiert, über Natriumsulfat (Na₂SO₄) getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch mit Petrolether (50-70) an Kieselgel gereinigt. Das Produkt 4 wurde als farblose kristalline Nadeln erhalten (1.59 g, 6.20 mmol, 62%)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ/ppm = 7.73-7.68 (m, 1H; H-ar.), 7.66-7.61 (m, 1H; H-ar.), 7.43-7.36 (m, 3H; H-ar.), 7.27-7.21 (m, 1H; H-ar.), 6.37-6.33 (m, 1 H; H-6'), 6.30-6.25 (m, 1 H; H-5'), 5.67-5.61 (m, 1 H; H-3'), 5.27-5.33 (m, 1 H; H-2'), 3.26-3.23 (m, 1 H; H-8'), 3.22-3.11 (m, 2H; H-4', H-1'a), 2.98-2.93 (m, 1 H; H-3a'), 2.91-2.88 (m, 1H; H-7'), 2.17-2.09 (m, 1 H, H-1'b).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ/ppm = 145.4 (ar-quart), 139.0 (C-50), 138.5 (ar-quart.), 133.9 (C-60), 133.6 (ar-quart.), 131.8 (C-30), 130.6 (ar-quart), 129.5 (C-20), 126.5 (ar), 125.6 (ar), 125.3 (ar), 125.0 (ar), 124.2 (ar), 117.5 (ar), 66.2 (C- 3a'), 64.2 (C-8'), 54.6 (C-7'), 52.2 (C-4'), 35.0 (C-7a').

9.2.3 Darstellung des THF-Addukt von Dinatrium-1,8-(dicyclopentadiendi-1'-yl)naphthalen (5) Variante A: mit Natriumhydrid



Eine Suspension aus Natriumhydrid (NaH) (33.9 g, 1,41 mol) und 1,8-(3a,4,7,7a-Tetrahydro-4,7-methanoindene-7a,8a-diyl)naphthalin (**4**) (2.68 g, 10.5 mmol) in Dekalin (270 mL) wurde zwei Tage unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und mit *n*-Hexan (3 x 50 mL) gewaschen, um die Dekalinreste zu entfernen. Das Produkt wurde mit THF aus dem hellgraufarbenen Rückstand extrahiert (7 x 50 mL), wobei sich das Filtrat intensiv gelb bis schwarz färbte. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Produkt **5** als schwarzer Niederschlag erhalten (2.20 g, 7.33 mmol, 70%). Der Niederschlag wurde in *n*-Hexan suspendiert, mit Ultraschall behandelt, filtriert und getrocknet, wobei das Produkt **5** eine hellgraue Farbe annahm. Mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie konnte ein THF-Molekül pro Einheit ermittelt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, THF-d_8) δ/ppm = 7.19-7.06 (m, 6 H; H-Naphthalin), 5.67 (m, 4 H; H-Cp), 5.42 (m, 4 H; H-Cp).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, THF-d_8) δ/ppm = 145.1 (Cp-quart), 138.3 (ar-quart), 132.1 (ar-quart), 126.5(ar), 124.4 (ar), 121.2 (ar), 105.0 (C-Cp), 103.5 (C-Cp).

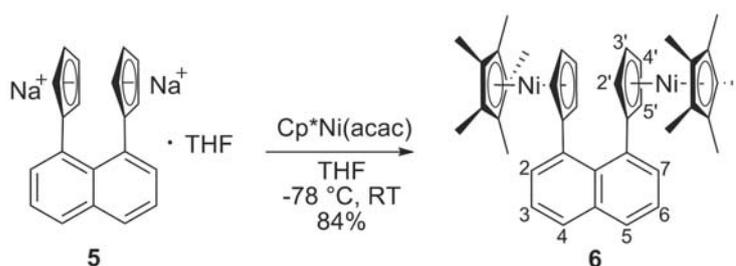
CHN: C₂₄H₂₂ONa₂ berechnet: C 77.40%, H 5.95%; gefunden: C 76.84% H 5.40%.

MS (EI) [m/z (%)] : mit D₂O versetzt

9.2.4 Darstellung des THF-Addukt von Dinatrium-1,8-(dicyclopentadiendi-1'-yl)naphthalen (5) Variante B: mit elementarem Natrium

Zu einer Lösung aus 1,8-(3a,4,7,7a-Tetracyclo-4,7-methanoinden-7a,8a-diylnaphthalin (4) (3.077 g, 12.00 mmol) in Dekalin (120 mL) wurde elementares Natrium (3.722 g, 161.9 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch für drei Tage unter Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde filtriert und der Rückstand mehrmals mit *n*-Pentan gewaschen. Das Produkt wurde mittels THF aus dem Rückstand extrahiert. Die Extraktionslösung verfärbte sich dabei von hellgelb zu dunkelbraun. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Produkt **5** als gelbliches Pulver erhalten (1.436 g, 4.787 mmol, 40%). Die deutlich kleinere Ausbeute im Vergleich zur Variante A ist auf die unvollständige Extraktion aus dem Natriumrückstand zurückzuführen. Der sehr feine „Natriumsand“ verstopfte mehrere Filterfritten, sodass das Gemisch mehrfach überführt werden musste.

9.2.5 Darstellung von 1,8-Bis[(pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadiendiyl)nickel(II)]naphthalin (6)



Eine Lösung aus dem THF-Addukt des Dinatrium-1,8-(dicyclopentadiendi-1'-yl)-naphthalins (**5**) (1.69 g, 5.63 mmol) in THF (35 mL) wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und Cp*Ni(acac) (1.44 g, 4.91 mmol) in THF (10 mL) langsam zugetropft. Die rote Lösung wurde über Nacht gerührt wobei sie auf RT erwärmt wurde und die Farbe sich von rot nach schwarz änderte. Das THF wurde entfernt, das Produkt mit *n*-Hexan extrahiert und bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert.

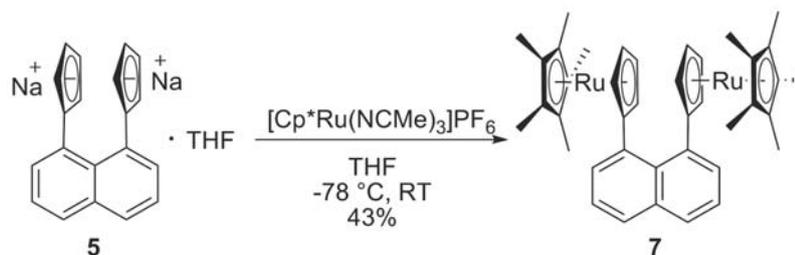
Das Produkt **6** wurde in Form von schwarzen Kristallen erhalten (2.64 g, 4.12 mmol, 84%), die unterm Lichtmikroskop eine rote Farbe zeigten.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, Toluol- d_8 , 298 K) δ/ppm = 202.45, (s, 30 H, CH₃), 27.63 (s, 2H, H 3, H 6), -24.57 (s, 2H, H 4, H 5), -34.92 (s, 2H, H 2, H 7), -162.93 (s, 4H, H 2'/5' or H 3'/4'), -173.38 (s, 4H, H 2'/5' or H 3'/4').

MS (EI) [m/z (%): 640 (46) [M⁺], 505 (36) [M⁺-Cp*], 446 (47) [M⁺-(Cp*Ni)], 312 (48) [M⁺-(Cp*₂Ni)], 254 (100) [M⁺-(Cp *₂ Ni₂)], 239 (53).

CHN C₄₀H₄₄Ni₂ berechnet: C 74.81%, H 6.91%; gefunden: C 74.14%, H 7.71%.

9.2.6 Darstellung von 1,8-Bis-[(pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-(η^5 -cyclopentadiendiyl)ruthenium(II)]naphthalin (**7**)



Eine Lösung aus Dinatrium-1,8-(dicyclopentadiendi-1'-yl)naphthalin · THF (**5**) (0.909 g, 2.45 mmol) in THF (150 mL) wurde auf -78 °C gekühlt und [Cp*Ru(NCCH₃)₃][PF₆] (2.34 g, 4.64 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt wobei sie auf RT erwärmt wurde. Da ein Niederschlag zu sehen war, der die Farbe des Transferreagenzes hatte wurde die Lösung kurz auf ca. 60 °C erhitzt, wobei der Niederschlag in Lösung ging. Nach der Entfernung des Lösungsmittels, wurde das Rohprodukt an der Luft säulenchromatographisch mit Toluol an desaktiviertem Aluminiumoxid (5%) gereinigt. Das Produkt wurde als bernsteinfarbenes Pulver erhalten (720 mg, 0.997 mmol, 43%). Kristalle für Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer Benzol- d_6 -Lösung isoliert werden.

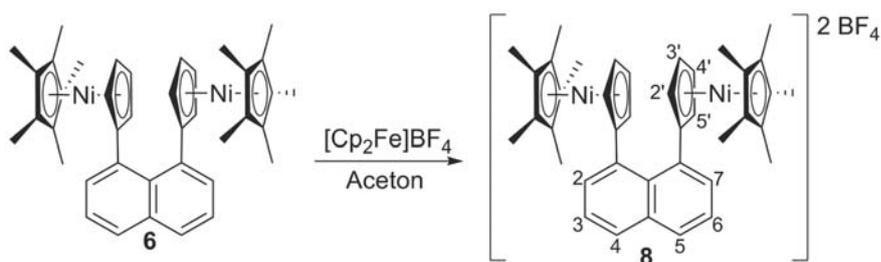
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Dichlormethan- d_2) δ/ppm = 7.85 (dd, 3J = 7.1, 4J = 1.3, 2H, H-2, H-7), 7.61 (dd, 3J = 8.1, 4J = 1.2, 2H, H-4, H-5), 7.33 (dd, 3J = 7.9, 3J = 7.2, 2H, H-3, H-6), 4.59 – 4.45 (m, 4H, H-2', H-5'), 4.14 – 3.99 (m, 4H, H-3', H-4'), 1.69 (s, 30H, Cp*-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Dichlormethan- d_2) δ/ppm = 135.50 (C-1, C-8) 135.43 (C-4a) 131.77 (C-2, C-7) 131.50 (C-8a) 126.59 (C-4, C-5) 124.20 (C-3, C-6) 96.34 (C-1') 84.30 (C-Cp*) 75.47 (C-2', C5') 72.38 (C-3', C4') 11.39 (C-Cp*-CH₃).

MS (EI) [m/z (%):

CHN ($C_{40}H_{44}Ru_2$) erwartet: C 66.09%, H 6.10%; gefunden: C 66.26%, H 6.25%.

9.2.7 Darstellung von 1,8-Bis[(pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadiendiyl)nickel(II)]naphthalin-bistetrafluoridoborat (**8**)



1,8-Bis[(pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadiendiyl)nickel(II)]naphthalin (**6**) (215 mg, 0.335 mmol) wurde in Aceton gelöst (160 mL) und eine Lösung aus $[Cp_2Fe][BF_4]$ (165 mg, 0.605 mmol) in Aceton (20 mL) langsam zugetropft. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt und der Rückstand mit Toluol (100 mL) extrahiert, um das gebildete Ferrocen sowie den Überschuss an **6** zu entfernen. Der schwarze Rückstand wurde mit Aceton (100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel des tiefroten Extraktes wurde im Vakuum entfernt und 1,8-Bis[(pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadiendiyl)nickel(II)]naphthalinbistetrafluoridoborat (**8**) als schwarzer, mikrokristalliner Feststoff erhalten (237 mg, 0.291 mmol, 96% bezogen auf $[Cp_2Fe][BF_4]$).

Kristalle für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse wurden durch folgende Prozedur erhalten: Eine konzentrierte, aber nicht gesättigte Dichlormethan-Lösung von **8** wurde in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Die noch gefrorene Lösung wurde mit etwa doppeltem Volumen Diethylether langsam überschichtet und bei Raumtemperatur aufgetaut. Es bildeten sich nach ein bis zwei Wochen schwarze Nadeln, die bis zu 4 cm lang waren. Unter dem Lichtmikroskop konnte eine rote Farbe der kleineren Kristalle erkannt werden. Da anscheinend sowohl Dichlormethan- als auch Diethylethermoleküle mitauskristallisierten, die jedoch sehr leicht aus dem Kristall diffundieren, konnten keine Kristalle einer ausreichenden Qualität für eine komplette Strukturanalyse dargestellt werden. Die Erhöhung der Dichlormethanmenge, wodurch nur ein Teil von **8** gefällt und deutlich kleineren Nadeln entstanden, führte zum selben Ergebnis.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, Dichlormethan- d_2 , 293 K) δ/ppm = 89.28 (s, 30 H, Cp*), 19.06 (s, 2H, H-3, H-6), -11.64 (s, 2 H, H-3, H-4), -20.62 (s, 2 H, H-2, H-7), -48.13 (bs, 4 H, H-Cp), -83.63 (bs, 4H, H-Cp).

CHN ($\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{F}_8\text{Ni}_2$) berechnet: C 58.89%, H 5.44%, gefunden: C 58.53%, H 5.58%.

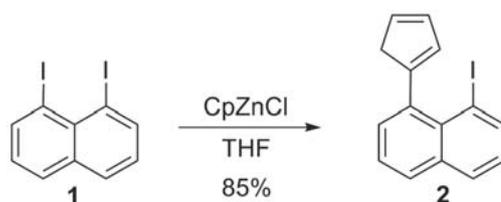
9.2.8 Versuch der Darstellung von 1,8-Bis[(pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadiendiyl)nickel(II)]naphthalin-tetrafluoridoborat (Monokation)

Die Darstellung entsprach der des Dikations **8** (Synthese 9.2.5). Die Neutralverbindung **6** (207 mg, 0.322 mmol) wurden mit 0.9 Äquivalenten $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BF}_4]$ (78 mg, 0.286 mmol) oxidiert. Dabei entstand ausschließlich das Dikation **8** (98 mg, 0.120 mmol, 84%). Nichtoxidiertes Edukt **6** wurde gemeinsam mit dem entstandenen Ferrocen extrahiert.

9.2.9 Versuch der Darstellung von Natrium-1-[(pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadiendiyl)nickel(II)]-8-(cyclopentadiendiyl)naphthalin (**5**)

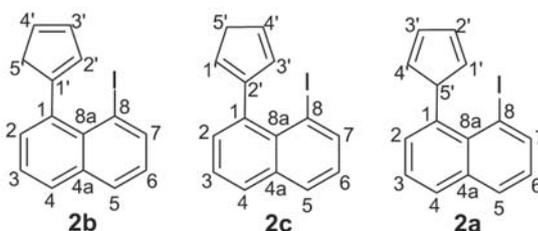
Die Synthese erfolgte analog zur Synthese des Bisnickelocens **6**. Das Dinatrium-Salz **5** (212 mg, 0.569 mmol) wurde mit 0.9 Äquivalenten $\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{acac})$ (147 g, 0.502 mmol) umgesetzt, wobei sich ausschließlich das disubstituierte Produkt **6** bildete (132 mg, 0.206 mmol, 82% bezogen auf $\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{acac})$).

9.2.10 Darstellung von 1-(Cyclopentadienyl)-8-iodnaphthalin (**2**) (und deren Isomere) in Anlehnung an die Synthese von *Malessa*^[168]



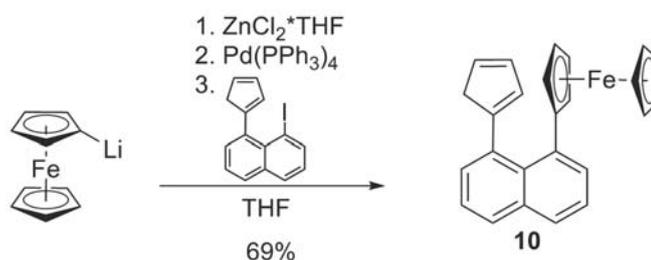
Eine Lösung aus Cyclopentadienyllithium (3.764 g, 52.26 mmol) in THF (80 mL) wur-

de bei 0 °C mit $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{THF}$ (11.867 g, 56.95 mmol) gelöst in THF (25 mL) versetzt. Die orangefarbene Lösung wurde für eine Stunde gerührt und anschließend eine Lösung aus Diiodnaphthalin (3.260 g, 8.580 mmol) in THF (15 mL) zugetropft. Die nun rote Lösung wurde für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Zum Abbruch der Reaktion wurde die Lösung mit Diethylether (75 mL) versetzt und mit gesättigter Ammoniumchloridlösung gewaschen. Das Produkt wurde mit Diethylether extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel in Petrolether (50-70)/Diethylether 99:1. Das Produkt ist ein rotbraunes Öl, welches als Isomerengemisch aus 1-(Cyclopentadien-1'yl)-8-iodnaphthalin, 1-(Cyclopentadien-2'yl)-8-iodnaphthalin und 1-(Cyclopentadien-5'yl)-8-iodnaphthalin im Verhältnis 2:1:0.1 erhalten wurde (14.132 g, 44.42 mmol, 85%; Lit.: 85%^[168]).



¹H-NMR (200 MHz, CDCl_3) δ /ppm = 8.23-8.21 (m, 1 H; H-7), 7.89-7.86 (m, 1 H; H-5), 7.81-7.78 (m, 1 H; H-6), 7.49-7.44 (m, 2 H; H-4, H-2), 7.09 (dd, $J = 7.5$, $J = 7.9$ Hz, 1 H; H-6), 6.69-6.67 (m, 1.71 H; 2 H vinyl a, H vinyl b), 6.57-6.55 (m, 0.40 H; H vinyl b), 6.47-6.45 (m, 0.65 H; H vinyl a), 6.33-6.31 (0.45 H; H vinyl b), 3.30-3.15 (m, 2 H; CH_2 a+b).

9.2.11 Darstellung von 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-(ferrocen-1''-yl)-naphthalin (10)

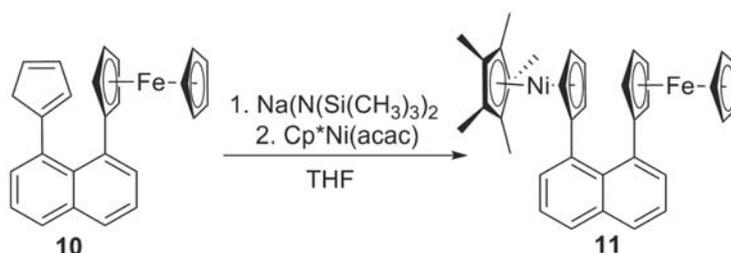


Monolithioferrocen (1.82 g, 9.48 mmol) gelöst in THF (20 mL) wurde auf 0 °C gekühlt und $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{THF}$ (2.7 g, 13.4 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde zwei Stunden bei RT gerührt und Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (0.560 g, 0.485 mmol, 5 mol-%) und 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnaphthalin (2.20 g, 6.92 mmol) in THF (10 mL) zugegeben. Die Reaktion wurde für eine weitere Stunde gerührt und durch Hydrolyse mittels Zugabe von gesättigter $[\text{NH}_4]\text{Cl}$ -Lösung abgebrochen. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 x 100 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Na_2SO_4 getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit heißem *n*-Hexan an Kieselgel über eine kurze Filterfritte gereinigt. Das Produkt **10** wurde als Isomerenmisch aus 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-(ferrocenyl)naphthalin und 1-(Cyclopentadien-2'-yl)-8-(ferrocenyl)naphthalin in einem Verhältnis 2:1 als orangener Feststoff erhalten (1.79 g, 4.77 mmol, 69%).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8.20\text{-}8.18$ (m, 1 H; H-2), 7.82-7.77 (m, 2 H; H-3, H-4), 7.53-7.33 (m, 3 H; H-5, H-6, H-7), 6.25-6.23 (m, 0.42 H; H vinyl b), 6.22-6.20 (m, 0.58 H; H vinyl a), 6.18-6.16 (m, 0.42 H; H vinyl b), 6.08-6.06 (m, 0.62 H; H vinyl a), 6.00-5.98 (m, 0.43 H; H vinyl b), 5.89-5.89 (m, 0.56 H; H vinyl a), 4.32-4.31 (m~t, $^3J = 1.80$ Hz, 1.14 H; $\text{H}\alpha\text{-a}$), 4.28-4.27 (m~t, $^3J = 1.81$ Hz, 0.83 H; $\text{H}\alpha\text{-b}$), 4.05-4.04 (m~t, $^3J = 1.81$ Hz, 0.88 H; $\text{H}\beta\text{-b}$), 3.98-3.96 (m, 5 H; FcCp, $\text{H}\beta\text{-a}$), 2.90 (m~d, $^3J = 1.28$ Hz, 0.91 H; $\text{CH}_2\text{-b}$), 2.69 (m~d, $^3J = 1.34$ Hz, 1.14 H; $\text{CH}_2\text{-a}$).

MS (FAB) $[\text{m}/z$ (%): 376.1 $[\text{M}^+]$ (79%), 312.1 $[\text{M}^+ - \text{Cp}]$ (20%), 154.0 $[\text{M}^+ - \text{Fc}]$ (100%).

9.2.12 Darstellung von 1-[(Pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadienyl)nickel(II)]-8-ferrocenyl-naphthalin (**11**)



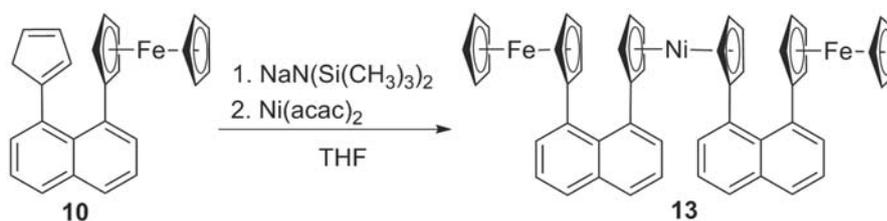
1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-ferrocenyl-naphthalin **10** (0.817 g, 2.17 mmol) wurde in THF (50 mL) gelöst und Natriumhexamethyldisilazid ($\text{Na}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)$) (452 mg, 2.47 mmol) in kleinen Portionen zugegeben. Die orangefarbene Lösung wurde für 30 Minuten bei RT gerührt,

wobei sie sich dunkel färbte. Cp*Ni(acac) (0.631 g, 2.16 mmol) in THF (5 mL) wurde zugegeben und die Lösung färbte sich schwarz. Nach Rühren über Nacht wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in eine Soxhlett-Apparatur über Nacht mit *n*-Hexan extrahiert. Das Volumen des Extraktes wurde reduziert und das Produkt bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert. Der erhaltene Niederschlag wurde mehrfach neu kristallisiert, bis das Produkt **11** als braunschwarzer Feststoff erhalten wurde (753 mg, $\approx 61\%$ durch die Verunreinigung konnte die genaue Ausbeute nicht bestimmt werden).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) $\delta/\text{ppm} = 26.53$ (s), 13.75 (s), 7.15-8.16 (m, 6 H; H 2/3/4/5/6/7), 3.80-4.00 (m, 2 H; H-2'', H-5''), 3.22 (s, 5 H; H-6''), 2.91 (m, H-3'', H-4''), 4.01 (s), -28.31 (s, 2 H; H-2'/5'), -34.84 (s, 2 H; H-3'/4').

MS (FAB) $[m/z (\%)]$: 568.1 $[\text{M}^+]$ (43%), 433.1 $[\text{M}^+-\text{Cp}^*]$ (43%), 310.1 $[\text{M}^+-\text{Cp}^*\text{NiCp}]$ (100%), 252.2 $[\text{M}^+-\text{Cp}^*\text{Ni}+\text{CpFe}]$ (42%).

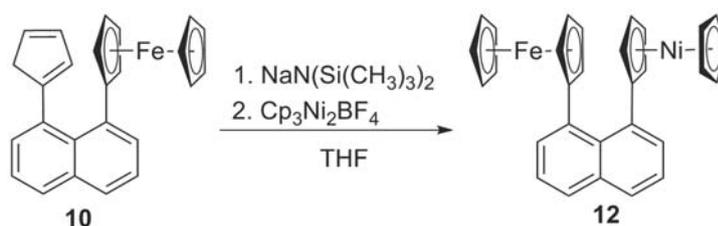
9.2.13 Darstellung von 1,1'-Bis(8-ferrocenyl-1-naphthyl)nickelocen (13)



Eine Lösung aus 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-ferrocen-1'-yl-naphthalin **10** (0.486 g, 1.29 mmol) gelöst in THF (25 mL) wurde mit $\text{NaN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ (0.250 g, 1.36 mmol) versetzt und für zwei Stunden bei RT gerührt, wobei sich die Lösung dunkel färbte. Anschließend wurde Bisacetylacetonatonickel(II) ($\text{Ni}(\text{acac})_2$) (0.366 g, 1.41 mmol) zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Das Produkt **13** wurde bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert und konnte als schwarzer Feststoff erhalten werden (380 mg, $\approx 38\%$ durch die Verunreinigung konnte die genaue Ausbeute nicht bestimmt werden).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) $\delta/\text{ppm} = 28.23$ (s, 2 H, H-naph), 13.94 (s, 2 H, H-naph), 9.69 (s, 2H, H-naph), 7.24-7.60 (m), 3.57-4.00 (m, 8 H, Fe- C_5H_4), 3.19 (s, 10 H, Fe- C_5H_5), -3.93 (s, 2 H, H-naph), -31.08 (s, 2 H, H-naph), -34.06 (s, 2 H, H-naph).

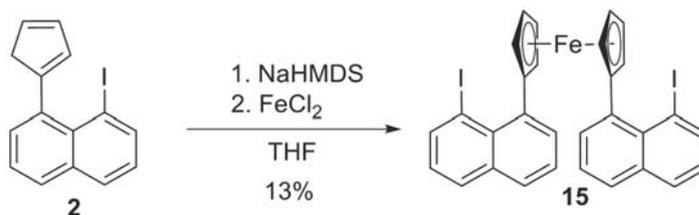
9.2.14 Darstellung von 1-Nickelocenyl-8-ferrocenylnaphthalin (12)



1-(Cyclopentadienyl-1'-yl)-8-(ferrocenyl-1''-yl)naphthalin **10** (0.108 g, 0.288 mmol) gelöst in THF (10 mL) wurde auf 0 °C gekühlt mit einer Lösung aus $\text{Na}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)$ (0.0965 g, 0.526 mmol) in THF (5 mL) versetzt. Die Reaktionslösung verfärbte sich dunkel und wurde 35 Minuten bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf -78 °C abgekühlt, Tris-(η^5 -cyclopentadienyl)dinickeltetrafluoroborat (0.3038 g, 0.761 mmol) in THF (10 mL) zugegeben und über Nacht gerührt, wobei die Lösung auf RT erwärmt wurde. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand getrocknet, in *n*-Hexan (15 mL) aufgenommen und filtriert. Das *n*-Hexan wurde entfernt und das Nebenprodukt Nickelocen durch Sublimation aus dem Rückstand entfernt. Das so erhaltene orangefarbene Rohprodukt wurde in wenig *n*-Hexan gelöst und bei -20 °C kristallisiert. Das Produkt **12** wurde als braunschwarzer Niederschlag erhalten, der noch Nickelocen enthält.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) δ/ppm = 28.39, 13.52 (s, H-3, H-6, H-7, H-5, H-4, H-2), 3.78 (m, H-2''/H-5'', H-3''/H-4'', H-6'') 3.15, -3.30, -28.89, -30.84 (s, H-3, H-6, H-7, H-5, H-4, H-2).

9.2.15 1,1'-Bis(8''-iodo-1''-naphthyl)ferrocen (15)



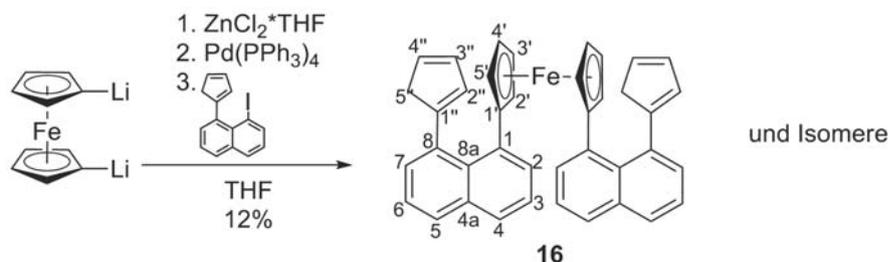
1-Iodo-8-cyclopentadienylnaphthalin **2** (2.408 g, 7.569 mmol) wurde in THF (50 mL) gelöst und bei 0 °C mit einer Lösung von $\text{Na}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)$ (1.533 g, 8.360 mmol) in THF (10 mL)

versetzt. Nach 30 Minuten Rühren wurde die orangebraune Lösung zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung aus Eisen(II)chlorid (2.462 g, 19.42 mmol) in THF (70 mL) getropft. Dabei färbte sich die Lösung rot. Nach weiteren zwei Stunden Rühren wurde das Lösungsmittel entfernt und das Produkt mit einer Lösung aus Dichlormethan/*n*-Hexan (1:4) extrahiert. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/*n* Hexan (1:4) als Laufmittel. Das Produkt **15** wurde als roter Feststoff erhalten (659.2 mg, 0.984 mmol, 13 %, Literatur: 33%^[163]). R_F (dichlormethane/*n*-Hexan, 1:4) = 0.12.

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ/ppm = 8.21 (m~dd, $^3J = 7.2$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2 H; H-7), 8.03 (m~dd, $^3J = 7.2$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 2 H; H-2), 7.73 (m~dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 0.8$ Hz, 2 H; H-4), 7.56 (m~dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 2 H; H-5), 7.17 (m~dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^3J = 7.0$ Hz, 2 H; H-6), 6.94 (m~dd, $^3J = 7.7$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz, 2 H; H-3), 4.40 (m~t, $^3J = 1.8$ Hz, 4 H; H-2', H-5'), 4.26 (m~t, $^3J = 1.8$ Hz, 4 H; H-3', H-4').

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ/ppm = 141.7 (C-7), 136.7 (C-8a), 135.3 (C-4a), 133.8 (C-2), 129.3 (C-5), 127.8 (C-4), 126.1 (C-6), 124.7 (C-3), 123.5 (C-1), 92.5 (C-8), 90.8 (C-1'), 75.7 (C-2'/5'), 69.7 (C-3'/4').

9.2.16 Darstellung von 1,1'-Bis(8'-cyclopentadienyl-1'-naphthyl)-ferrocen (**16**)



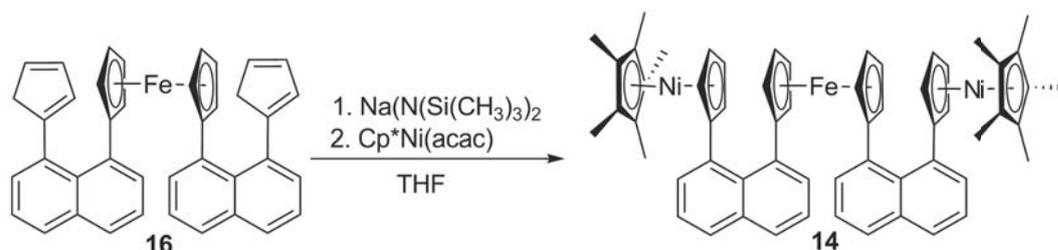
Dilithioferrocen (0.4308 g, 1.564 mmol) gelöst in THF (20 mL) wurde bei 0 °C langsam unter Rühren mit $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{THF}$ (0.7146 g, 3.429 mmol) in THF (6 mL) versetzt. Die rote Reaktionslösung wurde zwei Stunden bei 0 °C gerührt und anschließend mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.0837 g, 0.0724 mmol, 5 mol% bezogen auf Dilithioferrocen) versetzt. Nach 10 Minuten Rühren bei RT wurde langsam 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnaphthalin **2** (1.0097 g, 3.174 mmol) in THF (8 mL) zugetropft. Die braune Reaktionslösung wurde zwei Tage unter Rückfluss erhitzt und durch Hydrolyse mittels Zugabe von gesättigter NH_4Cl abgebrochen. Anschließend wurde mit gesättigter Natriumchloridlösung (NaCl) (50 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit

Dichlormethan (30 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das braunfarbene Rohprodukt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (60 mesh ASTM) mit einem Gemisch von Petrolether (50-70) und Dichlormethan im Verhältnis 4:1 gradiert auf 1:1 als Laufmittel gereinigt. Das Produkt wurde als orangefarbene Lösung eluiert, das Lösungsmittel wurde entfernt und ein orangefarbener Feststoff als Isomergemisch erhalten (0.1034 g, 0.1825 mmol, 12% bezogen auf Dilithioferrocen).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 7.94$ (m~ddd, $J = 1.4, 7.2, 9.5$, 1H, H-2a) 7.87 (m~ddd, $J = 1.4, 7.2, 8.8$, 1H, H-2b), 7.60 (m~dddd, $J = 1.5, 3.0, 6.6, 7.9$, 2H, H-7), 7.56 (m~ddd, $J = 1.3, 3.4, 8.1$, 2H, H-4), 7.45 (m~ddd, $J = 1.4, 2.6, 7.0$, 1H, H-5.1), 7.28 (m~ddd, $J = 1.6, 2.8, 7.1$, 1H, H 5.2), 7.23 (m~ddd, $J = 1.6, 3.3, 7.1$, 2H, H-6), 7.14-7.11 (m, 1H, H 3.1), 7.11 – 7.07 (m, 1H, H-3.2), 6.26-6.20 (m, 4H, CpH-A, CpH-B), 6.11-6.07 (m, 2H, CpH A), 6.04-6.01 (m, 2H, CpH-A), 6.00-5.96 (m, 2H, CpH-B), 5.85-5.82 (m, 2H, CpH-B), 4.05 (m~dt, $J = 1.9, 9.2$, 2H, H 2'a, H-5'a), 3.98 (m~dt, $J = 1.9, 9.5$, 2H, H-2'b, H-5'b), 3.73 (m~dt, $J = 1.9, 5.2$, 2H, H-3'b, H 4'b), 3.64-3.60 (m, 2H, H-3'a, H-4'a), 2.77 (m~ddd, $J = 0.8, 2.1, 2.8$, 2H, $\text{CH}_2 - \text{A}$), 2.53 – 2.50 (m, 2H, $\text{CH}_2 - \text{B}$).

$^{13}\text{C NMR}$ (200 MHz, C_6D_6) $\delta/\text{ppm} = 149.1$ (t/m, C-8), 136.8 (t/m, C-8a), 135.7 (t/m, C-4a), 132.3 (d, C-2), 132.2 (s, CpH-A/B), 132.0 (d, Cp-quart.), 131.5 (CpH- A), 131.4 (s, CpH-B), 129.2 (s, C-5.2), 128.9 (s, C-5.1), 128.7 (s, C-7), 128.5 (CpH-B), 127.5 (d, C-4), 125.2 (d, C-6), 124.7 (s, C-3), 92.5 (d, C-1'b), 91.5 (d, C-1'a), 74.0 (d, C-2'a, C-5'a), 72.6 (d, C-2'b, C-5'b), 69.6 (d, C-3'b, C-4'b), 69.1 (d, C-3'a, C-4'a), 44.6 (s, CH_2 A), 41.5 (s, CH_2 B). quart. Fc kann nicht zugeordnet werden

9.2.17 Darstellung von 1,1'-Bis[(pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-(η^5 -cyclopentadiendiyl)-nickel(II)-8,8''-naphthyl]ferrocen (14)

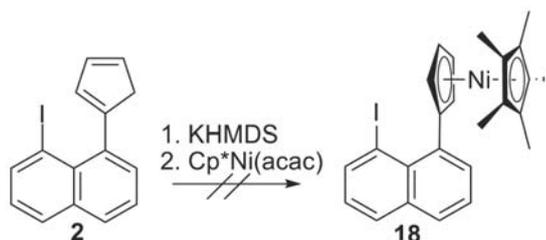


Eine orangefarbene Lösung aus 1,1-Bis(8'-cyclopentadien-1''-yl-naphth-1'-yl)ferrocen **16**

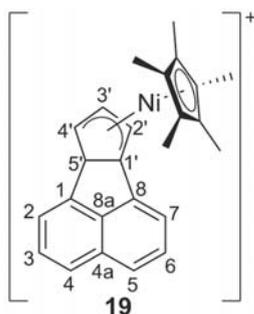
(0.1164 g, 0.2055 mmol) in THF (10 mL) wurde nacheinander bei RT tropfenweise mit einer Lösung aus $\text{Na}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)$ (0.0819 g, 0.447 mmol) in THF (5 mL), sowie mit einer Lösung aus $\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{acac})$ (0.1263 g, 0.4310 mmol) in THF (5 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei RT gerührt, wobei sie sich dunkel verfärbte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der schwarze Rückstand in *n*-Hexan (20 mL) aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde eingeeengt und bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert. Es bildete sich ein schwarzbraunfarbener Niederschlag. Nach zahlreichen Umkristallis-Versuchen wurden 112 mg ($\approx 12\%$ aufgrund der Verunreinigung konnte die genaue Ausbeute nicht bestimmt werden)

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 δ/ppm = 247.94 (s, 30 H, Ni-Cp*), 26.48 (s, 2 H, H-naph), 13.31 (s, 2H, H-naph), 2.24-0.87 (m, 8H, Fe-C₅H₄), -5.67 (s, 2H, H-naph), -29.68 (s, 2H, H-naph), -36.82 (s, 2H, H-naph), -203.76 (Ni-C₅H₄), -252.64 (Ni-C₅H₄).

9.2.18 Versuch der Darstellung von 1-[(Pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadienylnickel(II)]-8-iodnaphthalin (17)



1-(Cyclopentadien-1'yl)-8-iodonaphthalin (1.46 g, 4.59 mmol) in THF (20 mL) wurde bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ mit KHMDS (877 mg, 4.40 mmol) in THF (5 mL) versetzt. Die Lösung verfärbte sich dabei orangerot. Nach 40 Minuten Rühren wurde auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Nach der Zugabe von $\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{acac})$ (1.18 g, 4.01 mmol) in THF (1 mL) wurde die Lösung grün. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt und dabei auf RT erwärmt, das Lösungsmittel destilliert und der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen. Dabei ging nur ein kleiner Teil in Lösung und ein olivgrünes, feinpulvriges Produkt blieb zurück. Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie bestätigten nicht die Bildung von 1-[(Pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadienylnickel(II))]-8-iodnaphthalin sondern die Bildung des Kations **19**.



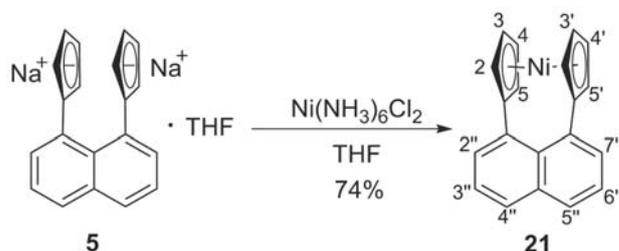
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, Aceton₆) δ/ppm = 7.33 (dd, $J = 1.6$ Hz, $J = 7.5$ Hz, 1 H, H-6), 7.23 (dd, $J = 1.2$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 1 H, H-5), 7.12 (m, 2 H, H-3, H-4), 6.97 (m, 2 H, H-2, H-7), 6.67 (d, $J = 5.1$ Hz, 1 H, H-2'), 6.20 (d, $J = 5.1$ Hz, 1 H, H-3'), 4.26 (s, 1 H, H-5'), 2.44 (s, 1 H, H-4'), 1.43 (s, 15 H, Cp*-CH₃).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, Aceton₆) δ/ppm = 146.25 (C-1), 144.71 (C-8), 136.39 (C-3'), 134.00 (C-2'), 132.20 (C-3), 126.73 (C-4), 121.70 (C-5), 117.67 (C-1), 105.13 (C-1'), 102.66 (Cp*C), 75.46 (C-5'), 56.75 (C-4'), 9.45 (Cp*CH-3).

MS (FAB) [m/z(%): 383.2 [M⁺] (100%), 384.2 [M⁺⁺¹] (84%), 368.2 [M⁺⁻ CH₃] (64%), 284.2 [M⁺⁻ Cp*].

9.3 Synthese der *ansa*-Metallocen-Komplexe

9.3.1 Darstellung von 1,1'-(Naphthalin-1,8-diyl)nickelocen (21) Variante 1 mit Hexaaminnickel(II)chlorid



Eine Lösung aus dem THF-Addukt des Dinatrium-1,8-(dicyclopentadiendi-1'-yl)-naphthalin (**5**) (64 mg, 1.73 mmol) und Hexaaminnickel(II)chlorid ($\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$) (401 mg, 1.73 mmol) in THF (60 mL) wurde über Nacht zum Sieden erhitzt, wobei Ammoniak gebildet wurde. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan extrahiert. Das Volumen

des Extraktes wurde reduziert und bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert. Das Produkt **21** wurde in Form grüner kristalliner Nadeln erhalten (403 mg, 1.29 mmol 74%).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 293 K) $\delta/\text{ppm} = 17.63$ (s, 2H, H-2, H-7), 14.28 (s, 2H, H-3, H-6), 10.54 (s, 2H, H-3, H-4), -286.60 (s, 2H, H-2', H-5'), -302.46 (s, 2H, H-3', H-4').

MS (FAB) m/z : 312.1 (100 %), 314.1 (46 %), 313.01 (31 %).

HRMS (FAB) for $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Ni}[\text{M}]^+$ berechnet 312.046272; gefunden 312.044898.

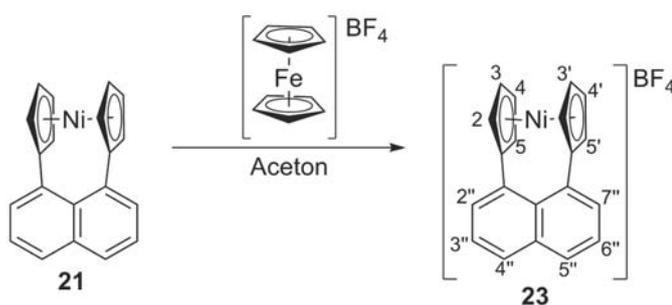
CHN ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{Ni}$) berechnet: C 76.74%, H 4.51%, gefunden: C 76.30%, H 4.57%.

9.3.2 Darstellung von 1,1'-(Naphthalin-1,8-diyl)nickelocen (**21**)

Variante 2 mit $[\text{Cp}_3\text{Ni}_2][\text{BF}_4]$

Dinatrium-Salz **5** (244 mg, 0.655 mmol) wurde in THF gelöst (100 mL) und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit $[\text{Cp}_3\text{Ni}_2][\text{BF}_4]$ (520 mg, 1.302 mmol) versetzt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Reaktionsrückstand bis zur Trockene eingengt. Auch bei RT sublimierte dabei schon Nickelocen aus dem Gemisch. Der grün-schwarze Rückstand wurde in *n*-Hexan aufgeschlämmt und filtriert. Die Lösung wurde erneut bis zur Trockene eingengt und im Anschluss auf $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt um restliches Nickelocen zu entfernen. Das gelingt jedoch nicht vollständig. Auch Umkristallisationen in *n*-Hexan oder Toluol konnten nicht alle Nickelocenreste entfernen, sodass nur das Gemisch erhalten wurde (168 mg).

9.3.3 Darstellung von 1,1'-(Naphthalin-1'',8''-diyl)nickelocenium-tetrafluoridoborat (**23**)



1,1'-(Naphthalin-1,8-diyl)nickelocen (**21**) (150 mg, 0.48 mmol) wurde in Aceton gelöst (150 mL) und eine Lösung aus $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BF}_4]$ (87 mg, 0.32 mmol) in Aceton (3 mL) langsam zugetropft. Bei der Zugabe des blauen Oxidationsmittels zur tiefgrünen Lösung, konnte

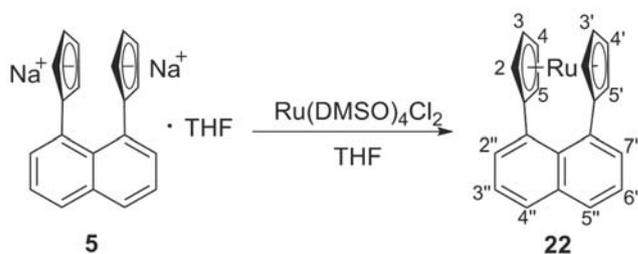
ein Farbwechsel zu rotbraun beobachtet werden. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt und der Rückstand mit Toluol (100 mL) extrahiert, um das gebildete Ferrocen sowie den Überschuss an **21** zu entfernen. Der nun schwarze Rückstand wurde mit Aceton (300 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel des tiefroten Extraktes wurde im Vakuum entfernt und 1,1'-(Naphthalin-1'',8''-diyl)nickeloceniumtetrafluoridoborat (**23**) als schwarzer, kristalliner Feststoff erhalten (125 mg, 0.310 mmol, 98%).

Kristalle für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse wurden analog der Prozedur von **8** erhalten. Eine konzentrierte, aber nicht gesättigte Dichlormethan-Lösung von **23** wurde in einem Schlenkrohr vorgelegt und mittels flüssigem Stickstoff eingefroren wurde. Die noch gefrorene Lösung wurde mit etwa doppeltem Volumen Diethylether langsam überschichtet und bei Raumtemperatur aufgetaut.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, Dichlormethan- d_2 , 293 K) $\delta/\text{ppm} = 10.28$ (s, 2 H, H-2'', H-7''), 8.51 (s, 2 H, H-4'', H-5''), 5.46 (s, 2 H, H-3''-H-6''), -68.12 (bs, 8 H, H-2-5, H-2'-5').

CHN ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{BF}_4\text{Ni}$) berechnet: C 60.08%, H 3.53%, gefunden: C 60.09%, H 3.52%.

9.3.4 Darstellung von 1,1'-(Naphthalin-1'',8''-diyl)ruthenocen (**22**)



Dinatrium-1,8-(dicyclopentadiendi-1'-yl)-naphthalin · THF (**5**) (207 mg, 0.559 mmol) gelöst in THF (15 mL) wurde auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und Tetrakisdimethylsulfoxiddichloridruthenium(II) ($\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$) (240 mg, 0.495 mmol) in kleinen Portionen zugegeben. Die Reaktionslösung wurde zwei Tage bei RT gerührt, wobei ein weißer Niederschlag gebildet wurde. Nach dem Refluxieren der Reaktionslösung über Nacht, wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an der Luft mit Toluol an desaktiviertem Aluminiumoxid (5%) gereinigt. Das Produkt **22** wurde als bernsteinfarbene Kristalle erhalten (156 mg, 0.438 mmol, 89%).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) $\delta/\text{ppm} = 7.92$ (m~dd, $^3J = 8.3\text{ Hz}$, $^4J = 1.4\text{ Hz}$, 2H; H-2, H-7), 7.80 (m~dd, $^3J = 7.0\text{ Hz}$, $^4J = 1.5\text{ Hz}$, 2H, H-4, H-5), 7.46 (m~dd, $^3J = 8.1\text{ Hz}$,

$^3J = 7.0$ Hz, 2H, H-3, H-6), 4.90 (m~dd, $J = 1.7$ Hz, $J = 1.7$ Hz, 4H, H-2', H-5'), 4.66 (m~dd, $J = 1.7$ Hz, $J = 1.7$ Hz, 4H, H-3', H-4').

^{13}C NMR (50 MHz, C_6D_6) $\delta/\text{ppm} = 132.53$ (C-2, C-7), 130.13 (C-4, C-5), 124.39 (C-3, C-6), 86.63 (C-1', C-1''), 73.62 (C-2', C-5'), 73.10 (C-3', C-4').

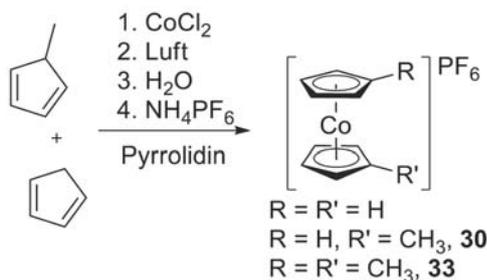
MS (FAB) m/z : 356.1 (100%), 355.1 (68%), 358.1 (55%), 354.1 (51%), 357.1 (44%), 353.1 (41%), 359.1 (28%), 350.1 (22%), 360.2 (4%).

HRMS (FAB) for $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Ru}[\text{M}]^+$ berechnet 356.013898; gefunden 356.014587.

9.4 Synthese der Azo-Verbindungen

9.4.1 Darstellung von Methylcobaltoceniumhexafluoridophosphat

(30) Variante 1

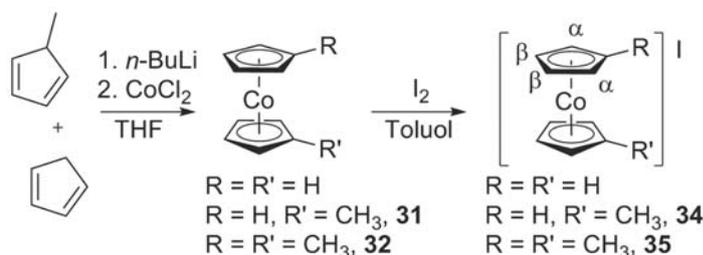


Cyclopentadien (46 mL, 0.55 mol) und Methylcyclopentadien (48 mL, 0.56 mol) wurden in Pyrrolidin (200 mL) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Bei langsamer Zugabe von Cobalt(II)-chlorid (29 g, 0.22 mol) unter Rühren trat eine violette Färbung ein. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 Stunden gerührt. Der Kolben wurde geöffnet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der schwarze teerartige Niederschlag wurde in 600 mL heißem Wasser aufgeschlemmt. Durch Filtration wurden eine orange Lösung und ein grauschwarzer Niederschlag erhalten. Die wässrige Lösung wurde mit Diethylether extrahiert, um nicht umgesetztes Cyclopentadien zu entfernen. Nach Behandlung mit Aktivkohle konnten die Derivate durch Zugabe von Ammoniumhexafluoridophosphat (25.8 g, 0.158 mol) als gelbes Salz gefällt werden. Eine Abtrennung der un- sowie disubstituierten sollte bei der Oxidation zur Carbonsäure erfolgen. Das Produkt wurde als Gemisch aus Cobaltoceniumhexafluoridophosphat, Methylcobaltoceniumhexafluoridophosphat **30** und 1,1'-Dimethylcobaltoceniumhexafluoridophosphat **33** im Verhältnis 0.04 : 1 : 0.9 in Form eines

gelben Pulvers erhalten (1.84 g)

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6 δ/ppm = 5.94 (s, 10 H, H-Cobaltocen) 5.86 (s, 5 H, H-Cp **30**), 5.85 (d, 2 H, J = 2.4 Hz, 2 H, H- α **30**), 5.79 (t, 2 H, J = 2.0 Hz, 2 H, H- β **30**), 5.76-5.72 (m, 8 H, Komplex **33**), 2.23 (s, 3 H, $-\text{CH}_3$ **30**). 2.20 (s, 6 H, $-\text{CH}_3$ Komplex **33**).

9.4.2 Darstellung von Methylcobaltoceniumhexafluoridophosphat (30) Variante 2



Cyclopentadien (10.7 mL, 8.58 g; 130 mmol) und Methylcyclopentadien (10.4 g, 130 mmol) wurden in THF (200 mL) gelöst und bei 0 °C unter Rühren eine Lösung aus *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (162 mL, 1.6 M, 260 mmol) zugetropft. Anschließend wurde Cobaltdichlorid (17.6 g 130 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt und das Produkt durch Sublimation gereinigt. Ein Gemisch (11.25 g) aus Cobaltocen, Methylcobaltocen **31** und Dimethylcobaltocen **32** wurde erhalten, dessen Verhältnis nicht bestimmt werden konnte. Das Gemisch wurde in Toluol (120 mL) gelöst und unter Rühren bei 0 °C eine Lösung aus Iod (7.46 g, 29.4 mmol) gelöst in Toluol (150 mL) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei 0 °C gerührt und der entstandene gelbe Niederschlag abfiltriert. Durch Umkristallisation in Acetonitril (100 mL) Diethylether (600 mL) konnte das Produkt in Form eines gelben Puders als Gemisch aus Cobaltoceniumiodid, Methylcobaltoceniumiodid **34** und 1,1'-Dimethylcobaltoceniumiodid **35** im Verhältnis 0.6 : 1 : 0.4 erhalten werden (12.3 g).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6 δ/ppm = 5.99 (s, 10H, H-Cobaltocen), 5.93 (m t, 2H, J = 3.5 Hz, 2 H, H- α **34**), 5.92 (s, 5H, H-Cp **34**), 5.85-5.81 (m, 2H, H- β **34**), 5.84-5.80 (m, 4H, H- β **35**), 5.78 (t, 4H, H5, J = 3.7 Hz, H- α **35**), 2.26 (s, 3H, CH_3 **34**). 2.23 (s, 6H, CH_3 **35**).

9.4.3 Versuch der Darstellung von Azocobaltocenium bishexfluoridophosphat (25)

Aminocobaltoceniumhexafluoridophosphat^[195] (**26**) (170 mg, 0.487 mmol) und Braunstein (MnO₂) wurden in 300 mL Wasser aufgeschlemmt und für vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde heiß filtriert und das Wasser entfernt. Dabei wurde eine gelb-orange Substanz erhalten (165 mg).

¹H NMR (400 MHz, Aceton-d₆) δ /ppm = 5.49 (s, 5H), 5.45 (m t, 2H, $J=2.1$ Hz), 5.35 – 5.32 (m, 2H).

MS (FAB) m/z: 204.02 (100%), 205.03 (11%).

10 Anhang

10.1 Magnetische Kenngrößen und Kristallographische Daten

Tabelle 10.1: Physikalische Kenngrößen und Konstanten^[7]

	CGS	Umrech- nungsfak- tor	SI
Physikalische Größen			
Feldstärke H	Oe	$10^3/4\pi$	A/m
magnetische Volu- menssuszeptibilität χ_V	emu Oe ⁻¹	4π	dimensionslos
Molare magnetische Suszeptibilität χ_m	emu Oe ⁻¹ mol ⁻¹	$4\pi/10^6$	m ³ mol ⁻¹
Konstanten			
Boltzmann-konstante k	0.69503877 cm ⁻¹ K ⁻¹ 1.3806580 · 10 ⁻¹⁶ erg K ⁻¹		1.38066 · 10 ⁻²³ JK ⁻¹
Bohrsche- Magneton μ_B	4.66864 · 10 ⁻⁵ cm ⁻¹ G 9.27401549 · 10 ⁻²¹ erg T ⁻¹		9.27402 · 10 ⁻²⁴ Am ²

Tabelle 10.2: Kristalldaten der Bismetallocen-Komplexe

Verbindung	6	7
Summenformel	C ₄₀ H ₄₄ Ni ₂	C ₄₀ H ₄₄ Ru ₂
Molgewicht [g/mol]	642.17	726.80
Temperatur [K]	153(2)	153(2)
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> – 1	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a, b, c [Å]	8.3609(3), 18.6327(8), 22.4812(9)	9.1730(16), 11.330(2), 9.907(3)
α, β, γ [°]	107.088(1), 96.427(1), 98.991(1)	90.00, 90.00, 90.00
Volumen [Å ³]	3260.0(2)	3202.5(10)
Z	4	4
ρ_{calc} [mg/mm ³]	1.308	1.508
μ [mm ⁻¹]	1.181	0.970
F(000)	1360	1488
Kristallgröße [mm ³]	0.5×0.36×0.19	0.26×0.05×0.03
2 Θ [°]	3.46 bis 60	3.84 bis 55
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11, – 26 ≤ k ≤ 26, – 31 ≤ l ≤ 31	-11 ≤ h ≤ 11, – 14 ≤ k ≤ 14, – 40 ≤ l ≤ 39
Anzahl gemessener Reflexe	80167	33277
Symmetrieunabhängige Reflexe	18733 [<i>R</i> _{int} = 0.0500]	7258 [<i>R</i> _{int} = 0.0524]
Daten/Unterdrückung/Parameter	18733/0/777	7258/0/389
Goodness-of-fit on F ²	0.895	1.090
<i>R</i> Indexes [I > 2ρ (I)]	<i>R</i> 1 = 0.0369, <i>wR</i> 2 = 0.0798	<i>R</i> 1 = 0.0304, <i>wR</i> 2 = 0.0512
<i>R</i> Indexes [gesamt]	<i>R</i> 1 = 0.0576, <i>wR</i> 2 = 0.0846	<i>R</i> 1 = 0.0427, <i>wR</i> 2 = 0.0550
CCDC-Nr.	732145	

Tabelle 10.3: Kristalldaten der *ansa*-Metallocen-Komplexe

Verbindung	21	22	23
Summenformel	C ₂₀ H ₁₄ Ni	C ₂₀ H ₁₄ Ru	C ₂₀ H ₁₄ BF ₆ Ni
Molgewicht [g/mol]	313.02	355.38	399.83
Temperatur [K]	153(2)	153(2)	153(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>
a, b, c [Å]	7.775(3), 9.636(3), 9.907(3)	7.718(2), 18.825(6), 9.664(3)	7.929(3), 13.471(4), 8.457(3)
α, β, γ [°]	74.899(4), 75.097(4), 72.607(4)	90.00, 106.246(3), 90.00	90.00, 117.385(3), 90.00
Volumen [Å ³]	670.8(4)	1347.9(7)	802.1(5)
Z	2	4	2
ρ_{calc} [mg/mm ³]	1.550	1.751	1.656
μ [mm ⁻¹]	1.434	1.151	1.252
F(000)	324	712	406
Kristallgröße [mm ³]	0.31×0.07×0.03	0.24×0.07×0.02	0.16×0.14×0.03
2 Θ [°]	4.34 bis 50	4.32 bis 53.98	5.42 to 53°
Indexbereich	-8 ≤ h ≤ 8, - 11 ≤ k ≤ 11, -11 ≤ l ≤ 9	-9 ≤ h ≤ 9, - 23 ≤ k ≤ 23, -12 ≤ l ≤ 12	-9 ≤ h ≤ 9, - 16 ≤ k ≤ 16, -10 ≤ l ≤ 10
Anzahl gemessener Reflexe	3141	10155	7928
Symmetrieunabhängige Reflexe	2145 [<i>R</i> _{int} = 0.0178]	2872 [<i>R</i> _{int} = 0.0723]	1727 [<i>R</i> _{int} = 0.0307]
Daten/Unterdrückung/Parameter	2145/0/190	2872/2/206	1727/0/143
Goodness-of-fit on F ²	1.100	1.094	1.089
<i>R</i> Indexes [I>2 ρ (I)]	<i>R</i> 1 = 0.0543, <i>wR</i> 2 = 0.1367	<i>R</i> 1 = 0.0492, <i>wR</i> 2 = 0.0910	<i>R</i> 1 = 0.0489, <i>wR</i> 2 = 0.1196
<i>R</i> Indexes [gesamt]	<i>R</i> 1 = 0.0633, <i>wR</i> 2 = 0.1429	<i>R</i> 1 = 0.0852, <i>wR</i> 2 = 0.1045	<i>R</i> 1 = 0.0544, <i>wR</i> 2 = 0.1235
CCDC-Nr.	844818	844819	847211

10.2 Gefahrstoffe

	GHS- Signatur	GHS-Gefahren (H-Sätze)	GHS-Maßnahmen (P-Sätze)	CAS-Nr.
Aceton	02-07	225-319 EUH060-336	210-241- 303+361+353- 305+351+338	67-64-1
Acetonitril	02-07	225-302+312+332- 319	210+305+351+338- 403+235	75-05-8
Ammoniaklösung (30%)	05-07- 09	314-335-400	280-273-300+340- 305+351+338	1336-21-6
Ammoniumchlorid	07	302-319	0 305+351+338	12125-02-9
Ammoniumhexa- fluoridophosphat	05	314	280-305+351+338- 310	16941-11-0
Benzol-d ₆	02-07- 08	225-304-315-319- 340-350-372	201-210-233-302 +352-305+351 +338-314-403+235	1076-43-3
Benzophenon	09	410	273	119-61-9
Calciumhydrid	02	260	402+404	7789-78-8
Celite	08	373	260	61790-53-2
Chloroform	07-08	351-302-373-315	302+352-314	67-66-3
Cobalt(II)acetyl- acetonat	07-08	302-315-334-317	280-302+352- 304+341	21679-46-9
Cobalt(II)chlorid	07-08- 09	350i-341-360-302- 334-317-410	201-281-273- 308+313-304+341	7646-79-9
Cobaltocene	02	228	210	1277-43-6

	GHS- Signatur	GHS-Gefahren (H-Sätze)	GHS-Maßnahmen (P-Sätze)	CAS-Nr.
Cobaltocenium- hexafluoridphos- phat	07	332-312-302	280-301+312	12427-42-8
1,8-Diaminonaph- thalin	07	302-317 262-280- 302+352	479-27-6	
1,8-Diodnaphtha- lin	07	335-319-315	280-305+351 +338	1730-04-7
Dekalin	06-09	226-314-331-411	261-273-280- 305+351+338-310	91-17-8
Dichlormethan	08	351	281-308+313	75-09-2
Dicyclopentadien	02-07- 09	225-302+332-315- 319-335-411	210-273-302+352- 304+340-305+351 +338-403+235	77-73-6
Diethylether	02-07	224-302-336- EUH019-EUH066	210-240-403+235	60-29-7
Eisen(II)chlorid	05-07	302-315-318	280-302+352- 305+351+338	7758-94-3
Ethanol	02	225	210	64-17-5
Ferrocen	02-07- 09	228-302-441	210-260-273	102-54-5
Ferroceniumtetra- fluoridoborat	07	315-319-335	261-305+351+338	11077-24-0
Hexaamminni- ckel(II)chlorid	07-08	302-312-317-332- 334-350	201-261-280-308 +313	10534-88-0
Iod	07-09	332-312-400	273-302+352	7553-56-2

	GHS- Signatur	GHS-Gefahren (H-Sätze)	GHS-Maßnahmen (P-Sätze)	CAS-Nr.
Kalium	02-05	260-314-EUH014	280-301+330 +331- 305+351+338- 402+404	7440-09-7
Kieselgel	-	-	260	7631-86-9
Kupfer(I)iodid	07-09	302-315-319-335- 400	261-273-305+351 +338	7681-65-4
Kupfer(I)oxid	07-09	410-302	102-301+312	1317-39-1
Natrium	02-05	260-314-EUH014	280-301+330+331- 305+351 +338	7440-23-5
Natriumamid	02-05	261-314-EUH014- EUH019-EUH029	280-301+330+331- 305+351+338- 402+404	7782-92-5
Natriumazid	06-09	300-400-410 EUH: 032	273-309-310	26628-22-8
Natrium-bis(trimethylsilyl)amid	05	314	280-305+351+338- 310	1070-89-9
Natriumhexafluoridophosphat	05-07	280-305+ 351+338	302-312-314-334- 280-305+351 +338-310	21324-39-0
Natriumhydrid	02	260	223-231+232- 370+378	7646-69-7
Natriumhydroxid	05	314-290	280-301+330 +331- 305+351+338	1310-73-2
Natriumnitrit	03-06- 09	272-301-400	273	7632-00-0

	GHS-Signatur	GHS-Gefahren (H-Sätze)	GHS-Maßnahmen (P-Sätze)	CAS-Nr.
<i>n</i> -Butyllithium, 15% in <i>n</i> -Hexan	02-05-07-08-09	225-250-304-314-336-361-373-411	210-222-231-261-273-422	109-72-8
<i>n</i> -Heptan	02-07-08-09	225-304-315-336-410	210-273-301+310-331-302+352-403+235	142-82-5
<i>n</i> -Hexan	02-07-08-09	225-304-361-373-315-336-411	210-240-273-301+310-331-302+352-403+235	110-54-3
Nickel(II)acetylacetonat	07-08	302-334	261-344+311	3264-82-2
Nickel(II)chlorid	06-08-09	350i-341-360D-331-301-372-315-334-317-410	273-281-302+352-304+340-309+310	7718-54-9
Nickelocen	07	302-317	280	1271-28-9
Nitromethan	02-07	226-302	210	75-52-5
<i>n</i> -Pentan	02-07-08-09	225-304-361-373-315-336-411	210-240-273-301+310-331-302+352-403+235	109-66-0
<i>para</i> -Toluolsulfonsäurechlorid	05	315-318	280-305+351+338	98-59-9
1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien	02	226	210	4045-44-7
Petrolether (50/70)	02-07	350-340-304-225	201-210-301+310-308+313-331	64742-49-0

	GHS- Signatur	GHS-Gefahren (H-Sätze)	GHS-Maßnahmen (P-Sätze)	CAS-Nr.
Pyrrolidin	02-05- 07	225-332-302-314	210-233-280- 301+330+331- 305+351+338- 309+310	123-75-1
Rutheniumtrichlorid	05	280-305+351+338	302-312-314-334- 280-305+351 +338-310	10049-08-8
Schwefelsäure, konz.	05	314-290	280-301+330 +331- 309-310-305+351 +338	7664-93-9
N,N,N',N'-Tetra- methylethylendia- min	02-05- 07	225-332-302-314	210-233-280- 301+330+331- 305+351+338- 309+310	110-18-9
Tetrabutylammo- niumchlorid	07	319-315	305+351+338- 302+352	1112-67-0
Tetrafluoridobor- säure-Diethylether- Komplex	02-05- 06	300-310-314-331	261-264-280- 301+310-302+350- 351+338	16872-11-0
Tetrahydrofuran	02-07	225-319-335- EUH019	210-233-243- 305+351 +338	109-99-9
Thionylchlorid	05-07	302+332-314- EUH014-EUH029	208-301+330 +331-305+351 +338 7719-09-7	
Toluol	02-07- 08	225-304-361-373- 315-336	210-301+310-331- 302+352	108-88-3
Trityliumhexaflu- ridophosphat	05	314	280-305+351 +338- 310	437-17-2

	GHS- Signatur	GHS-Gefahren (H-Sätze)	GHS-Maßnahmen (P-Sätze)	CAS-Nr.
Trityliumtetrafluoridoborat	05	314	280-301+330 +331- 305+351 +338	341-02-6
Zink(II)-chlorid	05-07- 09	302-314	335-410	7646-85-7

Literatur

- [1] W. Motzer, *Physik – Formeln, Gesetze und Fachbegriffe*, Compact GmbH München, **2010**.
- [2] C. Mathonère, J.-P. Sutter, J. V. Yakhmi in *Magnetism: Molecules to Materials IV- Nanosized Magnetic Materials* (Hrsg.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH Verlag GmbH, **2002**, Kap. 1 *Bimetallic Magnets: Present and Perspectives*, S. 1–40.
- [3] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532–536.
- [4] E. König, G. König, *Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group II: Atomic and Molecular Physics* (Hrsg.: K.-H. Hellwege, A. M. Hellwege, O. Madelung), Springer Verlag Berlin, **1973**.
- [5] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, **1993**.
- [6] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 3. Aufl., **1994**.
- [7] B. Weber, *Skript zur Vorlesung "Molekulare Magneten"*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2009**.
- [8] J. H. van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, **1932**.
- [9] N. Robertson, G. T. Yee in *Molecular Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare, R. I. Walton), John Wiley & Sons, Ltd., **2010**, Kap. 3 *Molecular Magnetic Materials*, S. 143–209.
- [10] A. F. Orchard, *Magnetochemistry* (Hrsg.: R. G. Compton), Oxford University Press, **2007**.
- [11] R. McWeeny, *Spins in Chemistry*, Dover Publications, Inc., Mineola, New York, **2004**.
- [12] P. Curie, *Ann. Chim. Phys. (Fr.)* **1895**, *5*, 289–404.
- [13] B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. Roy. Soc. A* **1952**, *214*, 451.
- [14] J. C. Bonner, M. E. Fischer, *Phys. Rev. A* **1964**, *135*, 640–644.

- [15] W. E. Estes, D. P. Gavel, W. E. Hatfield, D. J. Godsjon, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1415–1421.
- [16] 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.
- [17] T. P. Radhakrishnan, *Resonance* **1998**, *3*, 8–17.
- [18] T. P. Radhakrishnan, *Resonance* **1998**, *3*, 30–42.
- [19] J. Blümel, N. Hebenanz, P. Hudeczek, F. H. Köhler, W. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4223–4230.
- [20] C. Kollmar, M. Couty, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7994–8005.
- [21] J. S. Miller, J. C. Calabrese, H. Rommelmann, S. R. Chittipedd, J. H. Zhang, W. M. Reiff, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 769–781.
- [22] J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 385–415.
- [23] J. S. Miller, A. J. Epstein, *MRS Bulletin* **2000**, 21–28.
- [24] M. Rosenblum, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 159–162.
- [25] D. P. Mingos, R. Winpenny, *Single Molecule Magnets and Related Phenomena, Bd. Structure and Bonding*, Springer, Berlin, **2010**.
- [26] E. Coronado, J. Galán-Mascarós, J. Miller in *Comprehensive Organometallic Chemistry III, Bd. 12* (Hrsg.: R. H. Crabtree, D. M. P. Mingos), Elsevier, Oxford, **2007**, S. 413–443.
- [27] K. Awaga, E. Coronado, M. Drillon, *MRS Bulletin* **2000**, 52–57.
- [28] D. Gatteschi, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 635–645.
- [29] J. S. Miller, *Adv. Mater* **1994**, *6*, 332–333.
- [30] J. Veciana, J. Cirujeda, C. Rovira, J. Vidal-Gancedo, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 221–225.
- [31] F. Palacio in *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices* (Hrsg.: E. Coronado, P. Delhaes, D. Gatteschi, J. S. Miller), Kluwer Academic Publishers, **1996**, Kap. *Magnetic Phenomena in Molecular Materials*, S. 5–64.
- [32] A. J. Epstein, *MRS Bulletin* **2000**, 33–40.
- [33] O. Kahn, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 647–657.
- [34] G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bulletin* **2000**, 66–71.

- [35] A. K. Boudalis, Y. Sanakis, J. M. Clemente-Juan, A. Mari, J.-P. Tuchagues, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2409–2415.
- [36] R. E. P. Winpenny, E. J. L. McInnes in *Molecular Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare, R. I. Walton), John Wiley & Sons, Ltd., **2010**, Kap. 5 *Molecular Nanomagnets*, S. 281–348.
- [37] M. Verdaguer, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1115–1128.
- [38] J. S. Miller, J. C. Calabrese, A. J. Epstein, R. W. Bigelow, J. H. Zhang, W. M. Reiff, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1026–1028.
- [39] G. T. Yee, J. S. Miller in *Magnetism: Molecules to Materials V* (Hrsg.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, Kap. 7: *Metallocene-based Magnets*, S. 223–257.
- [40] V. Gama, M. T. Duarte in *Magnetism: Molecules to Materials V* (Hrsg.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, Kap. 1 *Metallocenium Salts of Radical Anion Bis(Dichalcogenate) Metalates*, S. 1–40.
- [41] J.-H. Her, P. W. Stephens, J. Ribas-Ario, J. J. Novoa, W. W. Shum, J. S. Miller, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3296–3307.
- [42] J. S. Miller, P. K. Gantzel, A. L. Rheingold, M. L. Taliaferro, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4201–4206.
- [43] J. S. Miller, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1846–1857.
- [44] C. Kollmar, O. Kahn, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2988–2997.
- [45] B. D. Koivisto, R. G. Hicks, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2612–2630.
- [46] D. B. Amabilino, J. Cirujeda, J. Veciana in *Metal-Organic and Organic Molecular Magnets* (Hrsg.: P. Day, A. E. Underhill), The Royal Society of Chemistry, **1999**, Kap. *Crystal architectures of organic molecular-based magnets*, S. 22–40.
- [47] J. M. Thomas, *Cryst. Eng. Comm* **2011**, 4304–4306.
- [48] T. Lis, *Acta Cryst. B* **1980**, *36*, 2042–2046.
- [49] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5873–5874.
- [50] R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1804–1816.

- [51] E. Coronado, B. Tsukerblat, R. Georges in *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices* (Hrsg.: E. Coronado, P. Delhaes, D. Gatteschi, J. S. Miller), Kluwer Academic Publishers, **1996**, Kap. *Exchange Interactions I: Mechanism*, S. 65–85.
- [52] C. Janiak, T. Klapötke, H.-J. Meyer, R. Alsfasser, *Moderne Anorganische Chemie* (Hrsg.: E. Riedel), Walter de Gruyter, Berlin, 3. Aufl., **2007**.
- [53] M. Opel, *Vorlesungsskript „Magnetismus“ (WS2004/2005)*, Walther-Meißner-Institut (WMI), Bayerische Akademie der Wissenschaften, Technische Universität München, **2004**, S. 91–114.
- [54] F. H. Köhler in *Magnetism: Molecules to Materials* (Hrsg.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, **2001**, Kap. 12 *Probing Spin Densities by NMR Spectroscopy*, S. 379–421.
- [55] G. LaMar, W. D. Horrocks, H. R. Holm, *NMR of Paramagnetic Molecules*, Academic Press: New York, **1973**.
- [56] B. R. McGarvey, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6000–6007.
- [57] F. H. Köhler, B. Metz, W. Strauss, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4402–4413.
- [58] K. D. Behringer, J. Blümel, *Magn. Reson. Chem.* **1995**, *33*, 729–733.
- [59] I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi, *Prog. Nuc. Magn. Res. Spec.* **2002**, *40*, 249–273.
- [60] G. A. Pearson, R. I. Walter, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5262–5268.
- [61] J. Heck, G. Rist, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *342*, 45–65.
- [62] F. H. Köhler in *Encyclopedia of Magnetic Resonance*, John Wiley & Sons, Ltd, **2011**, Kap. *Paramagnetic Complexes in Solution: The NMR Approach*, S. 1–8.
- [63] H. Hilbig, P. Hudeczek, F. H. Köhler, X. Xie, P. Bergerat, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4246–4257.
- [64] W. Dunham, G. Palmer, R. Sands, A. J. Bearden, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.* **1971**, *253*, 373–384.
- [65] L. Banci, I. Bertini, C. Luchinat in *Bioinorganic Chemistry*, Springer Verlag Berlin/Heidelberg, **1990**, S. 113–136.
- [66] S. C. Jones, D. O’Hare, *Chem. Commun.* **2003**, 2208.
- [67] C. Cremer, P. Burger, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7664–7677.
- [68] K. De Buysser, G. Herman, E. Bruneel, S. Hoste, I. Van Driessche, *Chem. Phys.* **2005**, *315*, 286–292.

- [69] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005.
- [70] J. L. Deutsch, S. M. Poling, *J. Chem. Educ.* **1969**, *46*, 167–168.
- [71] C. Piguet, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 815.
- [72] J. Lölliger, R. Scheffold, *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 646–647.
- [73] S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 637–670.
- [74] C. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 4. Aufl., **2005**.
- [75] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823–916.
- [76] J. J. Van Benschoten, J. Y. Lewis, W. R. Heineman, D. A. Roston, P. T. Kissinger, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 772–776.
- [77] M. B. Robin, P. Day in *Mixed Valence Chemistry-A Survey and Classification* (Hrsg.: H. Emeléus, A. Sharpe), Academic Press, **1968**, S. 247–422.
- [78] P. Zanello, *Inorganic Electrochemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2003**.
- [79] E. O. Fischer, R. Jira, *Z. Naturforsch.* **1953**, *8*, 217.
- [80] G. Wilkinson, P. L. Pauson, J. M. Birmingham, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1011–1012.
- [81] P. Hrobárik, R. Reviakine, A. V. Arbuznikov, O. L. Malkina, V. G. Malkin, F. H. Köhler, M. Kaupp, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 024107–1.
- [82] S. E. Anderson, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1564–1572.
- [83] M. F. Rettig, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3432–3441.
- [84] J. H. Schachtschneider, R. Prins, P. Ros, *Inorg. Chim. Acta* **1967**, *1*, 462–466.
- [85] K. W. Barnett, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *78*, 139–165.
- [86] G. Wilkinson, P. L. Pauson, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1970–1974.
- [87] R. Prins, J. D. W. van Voorst, C. J. Schinkel, *Chem. Phys. Lett.* **1967**, *1*, 54–55.
- [88] R. Prins, J. D. W. van Voorst, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 4665–4673.
- [89] P. Baltzer, A. Furrer, J. Hulliger, A. Stebler, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1543–1548.
- [90] M. Nussbaum, J. Voitländer, *Z. Naturforsch.* **1965**, *20 A*, 1417.
- [91] J. H. Ammeter, J. D. Swalen, *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 678–698.
- [92] H. M. McConnell, C. H. Holm, *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 314–315.
- [93] K. Eberl, F. H. Köhler, L. Mayring, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 575–576.

- [94] N. Hebindanz, F. H. Köhler, F. Scherbaum, B. Schlesinger, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, *27*, 798–803.
- [95] J. Blümel, P. Hofmann, F. H. Köhler, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, *31*, 2–6.
- [96] H. P. Fritz, H. J. Keller, K. E. Schwarzhans, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 105–111.
- [97] H. P. Fritz, H. J. Keller, K. E. Schwarzhans, *Z. Naturforsch.* **1968**, *B 23*, 298.
- [98] H. P. Fritz, F. H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *385*, 22–25.
- [99] R. Prins, F. J. Reinders, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4929–4931.
- [100] D. Levy, L. Orgel, *Mol. Phys.* **1960**, *3*, 583–587.
- [101] J. J. Schneider, U. Denninger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 1908–1912.
- [102] J. Blümel, N. Hebindanz, P. Hudeczek, F. H. Köhler, A. Steck, W. Strauss, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *233*, 153–159.
- [103] W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2632–2634.
- [104] J. D. L. Holloway, W. L. Bowden, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7089–7090.
- [105] C. Ohrenberg, W. E. Geiger, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2948–2950.
- [106] R. J. Gale, R. Job, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 40–42.
- [107] J. Tiroufflet, E. Laviron, R. Dabard, J. Komenda, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1963**, 857–62.
- [108] R. J. Wilson, L. F. Warren, J. M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 758–759.
- [109] D. Chong, J. Slote, W. E. Geiger, *J. Electroanal. Chem.* **2009**, *630*, 28–34.
- [110] J. D. L. Holloway, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2038–2044.
- [111] S. P. Gubin, S. A. Smirnova, L. I. Denisovich, A. A. Lubovich, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *30*, 243–255.
- [112] J. D. Payne, N. E. Murr, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1137–1138.
- [113] A. J. Bard, E. Garcia, S. Kukharensko, V. V. Strelets, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3528–3531.
- [114] S. Pasykiewicz, A. Pietrzykowski, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 199–206.
- [115] S. Pasykiewicz, W. Buchowicz, A. Pietrzykowski, *Transition Met. Chem.* **1998**, *23*, 301–303.

- [116] S. Pasykiewicz, W. Buchowicz, J. Poplawska, A. Pietrzykowski, J. Zachara, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *490*, 189–195.
- [117] W. Buchowicz, K. Starega, A. Pietrzykowski, L. B. Jerzykiewicz, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1192–1197.
- [118] E. O. Fischer, P. Meyer, C. G. Kreiter, J. Müller, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3014–3026.
- [119] K. W. Barnett, D. L. Beach, S. P. Gaydos, T. G. Pollmann, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *69*, 121–130.
- [120] K. W. Barnett, F. D. Mango, C. A. Reilly, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3387–3389.
- [121] U. Kölle, F. Khouzami, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 640–641.
- [122] U. Kölle, F. Khouzami, H. Lueken, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1178–1196.
- [123] E. O. Fischer, o. Beckert, W. Hofner, H. O. Stahl, *Z. Naturforsch.* **1955**, *B10*, 598.
- [124] N. B. Ivchenko, P. E. Ivchenko, L. E. Nifant'ev, V. V. Bagrov, L. G. Kuz'mina, *Russ. Chem. Bull.* **2000**, *49*, 1287–1291.
- [125] H. Werner, G. Mattmann, A. Salzer, T. Winkler, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *25*, 461–474.
- [126] H. Werner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 1–9.
- [127] H. Werner, A. Salzer, *Synth. React. Inorg. Met.-Org.* **1972**, *2*, 239–248.
- [128] A. Salzer, H. Werner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 930–932.
- [129] E. Dubler, M. Textor, H.-R. Oswald, A. Salzer, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 125–125.
- [130] H. Schottenberger, G. Ingram, D. Obendorf, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, 109–119.
- [131] B. Hetnarski, Z. Brabowski, W. Kutkiewicz, *Chem. Abstr.* **1970**, *72*, 79199q.
- [132] M. Dubeck, A. H. Filbey, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1257–1258.
- [133] D. Astruc, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 383–391.
- [134] W. H. Morrison, S. Krogsrud, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1998–2004.
- [135] M.-H. Delville, F. Robert, P. Gouzerh, J. Linares, K. Boukheddaden, F. Varret, D. Astruc, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *451*, C10–C12.
- [136] P. Hudeczek, F. H. Koehler, *Organometallics* **1992**, *11*, 1773–1775.
- [137] J. C. Smart, B. L. Pinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 956–957.

- [138] P. R. Sharp, K. N. Raymond, J. C. Smart, R. J. McKinney, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 753–757.
- [139] F. Köhler, K. Doll, W. Prössdorf, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *224*, 341–353.
- [140] U. T. Mueller-Westerhoff, P. Eilbracht, *Tetrah. Let.* **1973**, *14*, 1855–1858.
- [141] M. Böhm, *Theor. Chem. Acc.* **1981**, *60*, 233–268.
- [142] E. E. Bunel, L. Valle, N. L. Jones, P. J. Carroll, M. Gonzalez, N. Munoz, J. M. Manriquez, *Organometallics* **1988**, *7*, 789–791.
- [143] J. M. Manriquez, M. D. Ward, W. M. Reiff, J. C. Calabrese, N. L. Jones, P. J. Carroll, E. E. Bunel, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6182–6193.
- [144] T. J. Katz, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3281–3283.
- [145] J. M. Manriquez, M. D. Ward, J. C. Calabrese, P. J. Fagan, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *176*, 527–534.
- [146] E. E. Bunel, P. Campos, J. Ruz, L. Valle, J. M. Manriquez, *Organometallics* **1988**, *7*, 474–476.
- [147] E. E. Bunel, L. Valle, N. L. Jones, P. J. Carroll, C. Barra, M. Gonzalez, N. Munoz, G. Visconti, A. Aizman, J. M. Manriquez, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6596–6598.
- [148] S. Barlow, V. J. Murphy, J. S. O. Evans, D. O'Hare, *Organometallics* **1995**, *14*, 3461–3474.
- [149] S. Barlow, D. O'Hare, *Acta Cryst. C* **1996**, *52*, 578–581.
- [150] F. H. Köhler, A. Schell, B. Weber, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5219–5227.
- [151] 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.
- [152] P. Bergerat, J. Blümel, M. Fritz, J. Hiermeier, P. Hudeczek, O. Kahn, F. H. Köhler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1258–1260.
- [153] P. Jutzi, U. Siemeling, A. Müller, H. Bögge, *Organometallics* **1989**, *8*, 1744–1750.
- [154] C. Elschenbroich, B. Kanellakopulos, F. H. Köhler, B. Metz, R. Lescouzec, N. W. Mitzel, W. Strauß, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1191–1200.
- [155] H. Hopf, J. Dannheim, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 724–725.
- [156] A. Kasahara, T. Izumi, Y. Yoshida, I. Shimizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 1901–1906.

- [157] M.-T. Lee, B. M. Foxman, M. Rosenblum, *Organometallics* **1985**, *4*, 539–547.
- [158] R. Arnold, B. M. Foxman, M. Rosenblum, W. B. Euler, *Organometallics* **1988**, *7*, 1253–1259.
- [159] R. Arnold, S. A. Matchett, M. Rosenblum, *Organometallics* **1988**, *7*, 2261–2266.
- [160] H. M. Nugent, M. Rosenblum, P. Klemarczyk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3848–3849.
- [161] B. M. Foxman, D. A. Gronbeck, M. Rosenblum, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, 287–294.
- [162] R. D. A. Hudson, B. M. Foxman, M. Rosenblum, *Organometallics* **2000**, *19*, 469–474.
- [163] D. A. Gronbeck, S. A. Matchett, M. Rosenblum, *Tetrah. Let.* **1990**, *31*, 4977–4980.
- [164] M. Rosenblum, H. M. Nugent, I.-S. Jang, M. M. Labs, W. Cahalane, P. Klemarczyk, W. M. Reif, *Macromolecules* **1995**, *28*, 6330–6342.
- [165] R. D. A. Hudson, B. M. Foxman, M. Rosenblum, *Organometallics* **1999**, *18*, 4098–4106.
- [166] B. M. Foxman, D. A. Gronbeck, N. Khrushova, M. Rosenblum, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4078–4082.
- [167] C. Elschenbroich, M. Wolf, O. Schiemann, K. Harms, O. Burghaus, J. Pebler, *Organometallics* **2002**, *21*, 5810–5819.
- [168] M. Malessa, J. Heck, J. Kopf, M. H. Garcia, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 857–856.
- [169] M. Enders, G. Kohl, H. Pritzkow, *Organometallics* **2004**, *23*, 3832–3839.
- [170] N. Pagels, J. Heck, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *693*, 241–246.
- [171] N. Pagels, O. Albrecht, D. Görlitz, A. Y. Rogachev, M. H. Prosenc, J. Heck, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4166–4176.
- [172] N. Pagels, Diss., Universität Hamburg, **2011**.
- [173] H. Nishihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 407–428.
- [174] M. Kurihara, H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *226*, 125–135.
- [175] M. Kurihara, T. Matsuda, A. Hirooka, T. Yutaka, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12373–12374.
- [176] D. E. Herbert, U. F. J. Mayer, I. Manners, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5152–5173.
- [177] P. Eilbracht, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3136–3141.

- [178] W. Buchowicz, L. B. Jerzykiewicz, A. Krasińska, S. Losi, A. Pietrzykowski, P. Zanello, *Organometallics* **2006**, *25*, 5076–5082.
- [179] W. Buchowicz, M. Szmajda, *Organometallics* **2009**, *28*, 6838–6840.
- [180] M. Malessa, Dissertation, Universität Hamburg, **2001**.
- [181] N. Pagels, M. H. Prosenc, J. Heck, *Organometallics* **2011**, *30*, 1968–1974.
- [182] R. G. Harms, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **2010**.
- [183] E. E. Bunel, L. Valle, J. M. Manriquez, *Organometallics* **1985**, *4*, 1680–1682.
- [184] N. Oshima, H. Suzuki, Y. Moro-Oka, *Chem. Lett.* **1984**, 1161–1164.
- [185] B. Steinmetz, W. A. Schenk, *Organometallics* **1999**, *18*, 943–946.
- [186] S. Harder, M. H. Prosenc, U. Rief, *Organometallics* **1996**, *15*, 118–122.
- [187] M. Werner, Dissertation, Universität Hamburg, **2009**.
- [188] S. Trtica, Dipolarbeit, Universität Hamburg, **2006**.
- [189] N. Pagels, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **2006**.
- [190] R. Scholl, C. Seer, R. Weitzenbock, *Chem. Ber.* **1910**, *43*, 2202–9.
- [191] D. H. Hua, J. W. McGill, M. Ueda, H. A. Stephany, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637-639*, 832–836.
- [192] G. Dyker, *J. Chem. Phys.* **1993**, *58*, 234–238.
- [193] M. E. Switzer, M. F. Rettig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 687–688.
- [194] M. E. Switzer, M. F. Rettig, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1975–1981.
- [195] J. Sheats, M. D. Rausch, *J. Org. Chem.* **1970**, *36*, 3245–3249.
- [196] O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4055–4060.
- [197] W. v. E. Doering, C. H. DePuy, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 5955–7.
- [198] L. McElwee-White, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3466–3474.
- [199] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Cryst.* **1980**, *B36*, 225–2260.
- [200] H. Braunschweig, M. Gross, K. Radacki, *Organometallics* **2007**, *26*, 6688–6690.
- [201] P. Hudeczek, F. H. Köhler, P. Bergerat, O. Kahn, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 70–78.
- [202] C. Elschenbroich, F. Lu, K. Harms, *Organometallics* **2002**, *21*, 5152–5154.
- [203] P. Buchalski, E. Kaminska, K. Piwowar, K. Suwinska, L. Jerzykiewicz, F. Rossi, F. Laschi, F. F. de Biani, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4934–4941.

- [204] R. M. Pagni, M. N. Burnett, J. R. Dodd, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1972–1973.
- [205] P. Panissod, M. Drillon in *Magnetism: Molecules to Materials IV-Nanosized Magnetic Materials* (Hrsg.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2002**, Kap. 7 *Magnetic Ordering due to Dipolar Interaction in Low Dimensional Materials*, S. 233–270.
- [206] Z.-F. Xu, Y. Xie, W.-L. Feng, H. F. Schaefer, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2716–2729.
- [207] N. Pagels.
- [208] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729–1742.
- [209] C. Elschenbroich, *Organometall Chemie*, B. G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 4. Aufl., **2003**.
- [210] S. Trtica, M. H. Prosenc, M. Schmidt, J. Heck, O. Albrecht, D. Görlitz, F. Reuter, E. Rentschler, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1667–1673.
- [211] K. W. Barnett, *J. Chem. Educ.* **1974**, *51*, 422–423.
- [212] M. D. Rausch, D. J. Ciappinelli, *J. Organomet.Chem.* **1967**, *10*, 127–136.
- [213] SAINT 6.02, Program for data reduction, Bruker Industrial Automation, 2000.
- [214] SADABS, Program for area detector absorption corrections, Siemens Analytical X-Ray Instruments.
- [215] G. Sheldrick, SHELXTL-NT V5.1, Bruker Crystallographic Research Systems, Bruker Analytical X-Ray Instruments Inc., 1997.
- [216] G. Sheldrick, SHELXS-97, Program for crystal structure solution by Patterson and direct methods, Universität Göttingen, 1997.
- [217] G. Sheldrick, SHELXL-97, Program for crystal structure refinement, Universität Göttingen, 1997.
- [218] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- [219] Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization, Version 3.2g, Crystal Impact - K. Brandenburg & H. Putz GbR, 2011.
- [220] L. J. Bourhis, D. Watkin, J. Howard, H. Puschmann, M. Sadki, *Acta Cryst. A* **2006**, *62*, s246.
- [221] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339–341.
- [222] H. O. House, D. G. Koepsell, W. J. Campbell, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1003–1011.