

Zusammenfassung

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 $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie und Elementaranalyse wurde eine THF-stabilisierte, anionische Sodocenatstruktur postuliert, wie sie in der Literatur von ähnlichen Verbindungen bereits bekannt ist. Mit Hilfe dieser Ausgangsverbindung konnten in unserer Gruppe eine Reihe neuer ein- und zweikerniger Cobaltocen- und Vanadocen-Komplexe dargestellt werden.

Für die Synthese des ersten Bisnickelocen-Komplexes 1,8-Bis-[(pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadiendiyl)nickel(II)]naphthalin (**6**), in dem zwei Nickelocen-Einheiten durch ein Naphthalinmolekül wie mit einer Klammer zusammengehalten werden, wurde erfolgreich das Dinatrium-Salz **5** 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 **1** zur Klasse II der *Robin-Day*-Klassifizierung gehört.

VT- $^1\text{H-NMR}$ -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 zwischen 2 und 300 K ergeben eine antiferromagnetische Kopplung mit einer Néeltemperatur $T_N = 101 \text{ K}$, einer Kopplungskonstante $J = -31.49 \text{ cm}^{-1}$ 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** kokristallisiert. Die dotierten Proben wurden ebenfalls magnetisch untersucht und zeigen eine antiferromagnetische Kopplung mit einer Néeltemperatur $T_N = 90 \text{ K}$. 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 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Dichlormethan- d_2 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 $\delta_{293}^{\text{exp}}$ 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 $J = -1.24 \text{ cm}^{-1}$ 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.

Bei dem Versuch unsubstituiertes 1,8-Bisnickelocenylnaphthalin aus dem Dinatrium-Salz **5** und dem Tripledecker $[\text{Cp}_3\text{Ni}_2][\text{BF}_4]$ darzustellen, wurde stattdessen der einkernige *ansa*-Komplex 1,1'-(Naphthalin-1,8-diyl)nickelocen (**21**) erhalten. Als Mechanismus wurde eine Dismutierung diskutiert.

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 ?? zu entwickeln.

Das gefundene magnetische Verhalten konnte erfolgreich mit Hilfe von Strukturdaten der Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. VT- $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie in Toluol- d_8 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** cokristallisiert. 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 mit den Daten des isoelektronischen Cobalt-Komplexes überein, der kürzlich in unserer Arbeitsgruppe dargestellt wurde.

Die Kristallstruktur des *ansa*-Kations **23** zeigt einen bemerkenswertem 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 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 -cyclopentadiendiyl)nickel(II)]-8-ferrocenylnaphthalin (**11**), 1-Nickelocenylnaphthalin (**12**), die dreikernigen Komplexe 1,1'-Bis(8-ferrocenyl-1-naphthyl)nickelocene (**13**) und 1,1'-Bis-[(pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadiendiyl)nickel(II)]-8,8'-naphthyl]ferrocen (**14**). Da diese jedoch aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Nickelocen-Einheiten gegenüber Kieselgel und Alumini-umoxid nicht vollständig von den Nebenprodukten befreit werden konnten, wurden diese Komplexe nicht weiter untersucht.