

Synthese und Charakterisierung mehrkerniger benzolverbrückter Cobalt-Sandwich-Komplexe

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
an der Fakultät für Mathematik, Informatik und
Naturwissenschaften
Fachbereich Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von Christoph Lindström, geb. Strohecker
aus Hamburg

Hamburg, April 2016

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom Mai 2011 bis April 2016 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. Jürgen Heck angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Heck
 2. Gutachterin: Prof. Dr. Carmen Herrmann
- Datum der Disputation: 01.07.2016

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung	3
3	Theoretische Grundlagen.....	5
3.1	Das Phänomen des Magnetismus.....	5
3.1.1	Magnetische Wechselwirkungen	5
3.1.2	Diamagnetismus	6
3.1.3	Paramagnetismus	6
3.1.4	Kooperativer Magnetismus.....	7
3.1.5	Frustrierte Systeme	9
3.2	Molekulare Materialien	11
3.2.1	Molekulare magnetische Materialien	12
3.2.2	Einzelmolekülmagnete	14
3.2.3	Magnetische Austauschwechselwirkungen	16
3.2.4	<i>Through-space</i> -Kopplung.....	16
3.2.5	<i>Through-bond</i> -Kopplung	16
3.3	Analytische Methoden.....	18
3.3.1	NMR-Spektroskopie an diamagnetischen und paramagnetischen Substanzen ..	18
3.3.2	VT- ¹ H-NMR Experimente	21
3.3.3	Messmethoden zur Bestimmung des magnetischen Verhaltens.....	23
3.3.4	Cyclovoltammetrie.....	24
3.4	Kenntnisstand	26
3.4.1	Cobaltocen und Cobaltocenderivate	26
3.4.2	Mehrkernige verbrückte Sandwichkomplexe	32
4	Ergebnisse und Diskussion	43
4.1	Darstellung mehrkerniger benzolverbrückter (η^6 -Boratabenzol)- (η^5 -cyclopentadienyl)cobalt-Komplexe	43
4.2	Darstellung mehrkerniger benzolverbrückter Cobaltocen-Derivate.....	49
4.2.1	1,4-Bis(cobaltocenyl)benzol 13	51
4.2.2	1,3-Bis(cobaltocenyl)benzol 16	52
4.2.3	Versuche zu Darstellung von 1,3,5-Tris(cobaltocenyl)benzol 66	53
4.3	Diskussion und Vergleich der erhaltenen Molekülstrukturen mittels Kristallstrukturanalyse	57

4.3.1	<i>m</i> -Bis-boratabenzolcobalt(III)-Komplex 4	57
4.3.2	<i>p</i> -Bis(cobaltocenium)benzol 12	59
4.3.3	<i>m</i> -Biscobaltoceniumbenzol 15	62
4.3.4	1,3-Dibrom-5-[(η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -2',5'-cyclopentadien-1'-yl)cobalt(I)]benzol (18)	64
4.3.5	STM von dem 1,3,5- Boratabenzolcobalt-Komplex 8	66
4.4	Redoxverhalten.....	68
4.4.1	<i>m</i> -Bis-Boratabenzolcobalt(III)-Komplex 4	69
4.4.2	1,3,5-Boratabenzolcobalt-Komplex 8	71
4.4.3	<i>p</i> -Biscobaltoceniumbenzol 12	74
4.4.4	<i>m</i> -Biscobaltoceniumbenzol 15	76
4.5	Magnetische Messungen	79
4.5.1	Die magnetischen Wechselwirkungen in benzolverbrückten Metallocen-Derivaten	79
5	Zusammenfassung	91
6	Summary	95
7	Experimental Teil.....	99
7.1	Analytische Methoden.....	99
7.2	Lösungsmittel.....	100
7.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften.....	100
7.4	Darstellungen von Cobaltocen (1) ^[58]	101
7.5	Darstellungen von 1,3-Bis(trimethylsilyl)benzol (2) nach <i>van Epp</i> ^[97]	102
7.6	Darstellung von 1,3-Bis(dibromboryl)benzol (3) nach <i>Haberecht</i> ^[95]	103
7.7	Darstellung von 1,3-Bis[(η^6 -boratabenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt(III)]benzolhexafluorophosphat (4)	104
7.8	Darstellung von 1,3-Bis[(η^6 -boratabenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt(II)]benzol (5)	105
7.9	Darstellung von 1,3,5-Tris(trimethylsilyl)benzol (6) nach <i>Boudjouk</i> ^[98]	106
7.10	Darstellung von 1,3,5-Tris(dibromboryl)benzol (7) nach <i>Haberecht</i> ^[95]	107
7.11	Darstellung von 1,3,5-Tris[(η^6 -boratabenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt(III)]benzolhexafluorophosphat (8)	108
7.12	Darstellung von 1,3,5-Tris[(η^6 -boratabenzene)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt(III)]benzol (9)	109
7.13	Darstellungen von Cobaltoceniumiodid (10) angelehnt an <i>Bockmann</i> ^[119]	110

7.14	Darstellung von 1,4-Bis[(η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -2',5'-cyclopenta-1',3'-dien-1'-yl)cobalt(I)]benzol (11).....	111
7.15	Darstellung von 1,4-Bis(cobaltocen-1'-ylium)benzolhexafluorophosphat (12)...	112
7.16	Darstellung von 1,4-Bis(cobaltocen-1'-yl)benzol (13)	113
7.17	Darstellung von 1,3-Bis[(η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -cyclopenta-2',5'-dien-1'-yl)cobalt(I)]benzol (14).....	114
7.17.1	Variante 1	114
7.17.2	Variante 2	114
7.18	Darstellung von 1,3-Bis(cobaltocen-1'-ylium)benzolhexafluorophosphat (15)...	116
7.19	Darstellung von 1,3-Bis(cobaltocen-1'-yl)benzol (16)	117
7.20	Darstellung von 1,3,5-Triiodbenzol (17a) nach <i>Banno</i> ^[105]	118
7.21	Darstellung von 1,3-Dibrom-5-[(η^5 -cyclopentadienyl)-(η^4 -2',5'-cyclopentadien-1'-yl)cobalt(I)]benzol (18).....	119
7.22	Darstellung von 1-Brom-3,5-Bis[(η^4 cyclopenta-2',5'-dien-1'-yl)-(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt(I)]benzol (19)	120
7.22.1	Variante 1: Ausgehend von dem Cobalt(I)-Komplex 18	120
7.22.2	Variante 2: Ausgehend von 1,3,5-Tribrombenzol (17)	120
7.23	Darstellung von 1,3,5-Tris-[(η^4 cyclopenta-2',5'-dien-1'-yl)-(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt(I)]benzol (20)	121
7.23.1	Variante 1: Ausgehend vom Co(I)-Komplex 18	121
7.23.2	Variante 2: Ausgehend vom Co(I)-Komplex 19	121
7.23.3	Variante 3: Ausgehend vom 1,3,5-Triiodbenzol (17a).....	121
8	Verwendete Chemikalien	123
9	Literaturverzeichnis	135
10	Anhang	141
10.1	Magnetische Kenngrößen	141
10.2	Kristalldaten	142
10.3	IR-Spektrum.....	146
10.4	NMR-Spektren	147

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schematische Darstellung der Verknüpfung oligomerer Metallocene durch Benzol als Brücke.....	3
Abbildung 2:	Paramagnetische Substanz ohne den Einfluss eines äußeren Magnetfeldes (A); Paramagnetische Substanz unter Einfluss eines äußeren Magnetfeldes bei hohen Temperaturen (B); Paramagnetische Substanz unter Einfluss eines äußeren Magnetfeldes bei niedrigen Temperaturen (C).	6
Abbildung 3:	Schematische Darstellung eines Festkörpers in dem sich eine ferromagnetische Ausrichtung ausgebildet hat (A); ein Festkörper mit einer Antiferromagnetische Ausrichtung (B); ein Festkörper in dem sich eine ferrimagnetische Ausrichtung ausbildete (C).	7
Abbildung 4:	Das Modell eines 2-dimensionalen Spin Glases und deren Wechselwirkungen.	10
Abbildung 5:	Das Modell des Spin Eis Systems und der "Zwei-nah-zwei-fern-Regel" bezogen auf die einzelnen Tetraeder.....	10
Abbildung 6:	Schematische Darstellung eines triangulären Systems, das aufgrund seiner gleichberechtigten Spins eine Spinfustration aufweist. ^[20] ...	11
Abbildung 7:	Die Kristallstruktur von $[Fc^*][TCNE]$. ^[26]	13
Abbildung 8:	Die Grundkörper des Metallocen- TCNE oder TCNQ Donor-Akzeptor Systems.	13
Abbildung 9:	Die Molekülstruktur des Mn ₁₂ ac ($[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]$) Die Struktur ist reduziert um eine bessere Übersicht zu ermöglichen, aus diesem Grund sind die Wasserstoffatome sowie die Wassermoleküle nicht abgebildet. ^[34]	15
Abbildung 10:	Der Superaustauschmechanismus für μ -oxido-Komplex mit unterschiedlichen M-O-M-Winkeln. Der Superaustausches führt dies zu einer antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung. ^[38]	17
Abbildung 11:	Modell des Doppelaustausches zwischen der Mn(III)- und der Mn(IV)-Spezies, hier wird der Austausch von dem diamagnetischen Sauerstoff vermittelt. ^[38]	17
Abbildung 12:	Vier Beispiele aus der Verbindungsklasse der Sandwich-Komplexe. ^[37]	26
Abbildung 13:	Das MO-Schema von Cobaltocen um die Position des antibindenden Elektrons hervorzuheben. ^[37]	26
Abbildung 14:	Verschiedene Cobaltocen-Derivate mit unterschiedlichen Oxidationsstufen des Cobalts. ^[37]	27
Abbildung 15:	Verschiedene Cobaltocen-Derivate, die modifizierte Liganden aufweisen. ^[56,57]	28

Abbildung 16:	Ansa-Cobaltocen (32) ^[62] , NLO-aktives Cobaltocen-Derivat. (33) ^[61] Cobaltocen-Derivat (31) ^[59] das als Katalysator für die 2+2+2-Cycloaddition eingesetzt wird. 29
Abbildung 17:	Beispiele für Cobaltocen-Derivate, die mittels [Cp*Coacac] dargestellt werden. ^[62,67] 31
Abbildung 18:	Zweikernige Komplexe die einen <i>through-bond</i> -Effekt aufweisen. 1,4-Bistrovacen[5]naphthalin (44), ^[39] 1,4-Bis-[(η^6 -Boratabenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)-cobalt]benzol, ^[72] 1,2-Bisferrocenylacetylen, ^[73] 1,1'-Biferrocen (45), ^[74] 1,3-Benzolverbrückte paramagnetische Metallocenderivate (46,47). ^[71] 33
Abbildung 19:	Zweikernige Komplexe die eine <i>through-space</i> Wechselwirkung aufweisen ^[39,62,70,75,76] 34
Abbildung 20:	Das Model der auftretenden Kommunikation, die innerhalb der Vanadium-Kerne in dem 1,8-di([5]trovacenyl)Naphthalin (39) zu finden ist. ^[39] 34
Abbildung 21:	Zwei Biferrocen-Derivate die mittels Fulvalen verbrückt sind. 35
Abbildung 22:	Die drei möglichen Brückenfunktionen für zweikernige Sandwichkomplexe, die mittels Benzol verbrückt sind. 37
Abbildung 23:	1,3- und 1,4-Benzolverbrückte Sandwichkomplexe. ^[6,39,71,82] 38
Abbildung 24:	Modell zur <i>through bound</i> Wechselwirkung aufgrund der Spin Polarisierung, in Abhängigkeit von der Anordnung der Spinträger (paramagnetische Metallocene) zueinander. ^[71] 40
Abbildung 25:	Unterschiedliche 1,3,5-benzolverbrückte Sandwich-Komplexe, Der Komplex 59 ist ein Heteroaromat. Das 1,3,5-Tris[5]Trovacenylbenzol 60 ist ein interessantes Beispiel, da es sich um eine paramagnetische Verbindung handelt, die drei Sandwichkomplexe über ein Benzol verbrückt. ^[87-90] 41
Abbildung 26:	Die strukturelle Analogie zwischen den Konzepten der beiden unterschiedlichen 1,3,5-benzolverbrückten Sandwichcobalt-Komplexen. 53
Abbildung 27:	Molekülstruktur des 1,3-Boratabenzolcobalt(III)-Komplexes 4 . Wasserstoffatome, das co-kristallisierte Acetonitril sowie die Hexafluorophosphate wurden für die besser Übersicht weglassen. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %..... 57

Abbildung 28:	Die Kristallpackung des dikationischen 1,3-Boratabenzolcobalt(III)-Komplexes 4 . Die Wasserstoffatome, das co-kristallisierte Acetonitril, sowie die Gegenionen wurde für die bessere Übersicht wegelassen. Für die Darstellung der Struktur wurden thermische Elipsoide gewählt, sie entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %..... 59
Abbildung 29:	Die Molekülstruktur von 1,4-Bis(cobaltocenium)benzols 12 . Die Wasserstoffatome, das co-kristallisierte Acetonitril, sowie die Gegenionen wurden für die bessere Übersicht weggelassen. Für die Darstellung der Struktur wurden thermische Elipsoide gewählt, sie entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. 60
Abbildung 30:	Anordnung der 1,4-Bis-Cobaltocenium-Derivates 12 , für eine bessere Übersicht wurden die Wasserstoffatome sowie die Gegenionen weggelassen. Es wurden thermische Elipsoide gewählt, sie entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %..... 61
Abbildung 31:	Molekülstruktur von <i>m</i> -Bis(cobaltocenium)benzol 15 , die Wasserstoffatome sowie die Hexafluorophosphate wurden für die bessere Übersicht weggelassen. Für die Darstellung der Struktur wurden thermische Elipsoide gewählt, sie entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %..... 62
Abbildung 32:	Molekülstruktur des Co(I)-Komplexes 18 , die Wasserstoffatome wurden für die bessere Übersicht weggelassen. Für die Darstellung der Struktur wurden thermische Elipsoide gewählt, sie entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %..... 64
Abbildung 33:	STM von dem 1,3,5- Boratabenzolcobalt-Komplex 8 auf einer Au (111)-Oberfläche..... 66
Abbildung 34:	ESI-Massenspektrum von dem dreifach geladenen Boratabenzolcobalt-Komplex 8 67
Abbildung 35:	Die beiden Orientierungsmöglichkeiten, um einen Sandwichkomplex 22 auf einer Cu (111) Oberfläche zu positionieren. ^[106] 67
Abbildung 36:	Darstellung der Komplexe, die mittels Cyclovoltammetrie auf ihr Redoxverhalten untersucht wurden. 68
Abbildung 37:	Das Cyclovoltammogramm der Verbindung 4 69
Abbildung 38:	Das Cyclovoltammogramm des Komplexes 8 71
Abbildung 39:	Cyclovoltammogramm des Komplexes 12 normiert auf $E_{1/2}(\text{FcH}) = 0 \text{ V}$ 74
Abbildung 40:	Das Cyclovoltammogramm des <i>m</i> -Biscobaltocenium-Komplexes 15 76
Abbildung 41:	Die Modelldarstellung der magnetischen Kommunikation, die mittels des verbrückenden Aromaten zustande kommt. 79

Abbildung 42:	Schematische Darstellung der möglichen Austausch-Kopplung, die innerhalb eines triangulären Systems (a) mit einem positiven J und J' (b), mit einem negativen J und J' und $ J > J' $, dementsprechend weist das System ein <i>spin doublet</i> auf(c)mit einem negativen J und J' . Außerdem ist $ J < J' $ ein <i>spin state doublet</i> (d). Die schematischen Darstellungen (c) und (d) liegen in einem dynamischen Gleichgewicht nebeneinander vor. ^[88] 79
Abbildung 43:	Die Suszeptibilität χ gegen die Temperatur des Komplexes 5 81
Abbildung 44:	μ_{eff} als Funktion der Temperatur des Komplexes 5 82
Abbildung 45:	Modelldarstellung der verschiedenen Austauschkopplungen, die innerhalb eines triangulären Systems 9 theoretisch auftreten können. 83
Abbildung 46:	Die Suszeptibilität χ gegen die Temperatur des Komplexes 9 84
Abbildung 47:	μ_{eff} als Funktion der Temperatur des Komplexes 9 84
Abbildung 48:	Die Suszeptibilität χ gegen die Temperatur des Komplexes 13 86
Abbildung 49:	Schematische Darstellung des magnetischen Verhaltens des Komplexes 13 , die aufgrund von through-bound-Kommunikation zustande kommt. 86
Abbildung 50:	μ_{eff} als Funktion der Temperatur des Komplexes 13 87
Abbildung 51:	Die Suszeptibilität χ_m gegen die Temperatur des Komplexes 16 88
Abbildung 52:	μ_{eff} als Funktion der Temperatur des Komplexes 16 89
Abbildung 53:	Die benzolverbrückten Sandwichkomplexe. 91
Abbildung 54:	Benzene bridged Sandwichcomplexes 95
Abbildung 55:	Das IR-Spektrum von Cobaltocen (1) in Nujol. 146
Abbildung 56:	¹ H-NMR-Spektrum von Verbindung 2 in CDCl ₃ 147
Abbildung 57:	Dept- ¹³ C-NMR-Spektrum von Verbindung 2 in CDCl ₃ 147
Abbildung 58:	HSQC-NMR-Spektrum von Verbindung 2 in CDCl ₃ 148
Abbildung 59:	¹ H-NMR-Spektrum von Verbindung 3 in CDCl ₃ 148
Abbildung 60:	¹ H-NMR-Spektrum von Verbindung 4 in CD ₃ CN. 149
Abbildung 61:	¹ H-NMR-Spektrum von Verbindung 6 in CDCl ₃ 149
Abbildung 62:	¹ H-NMR-Spektrum von Verbindung 7 in Toluol-d ₈ 150
Abbildung 63:	¹ H-NMR-Spektrum von Verbindung 8 in CD ₃ CN. 150
Abbildung 64:	¹ H-NMR-Spektrum von Cobaltoceniumiodid (10) in CDCl ₃ 151
Abbildung 65:	¹ H-NMR-Spektrum von Verbindung 11 in Benzol-d ₆ 151
Abbildung 66:	¹ H- ¹ H-COSY- NMR-Spektrum von Verbindung 11 in Benzol-d ₆ . .. 152

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 67:	Dept- ¹³ C-NMR-Spektrum von Verbindung 11 in Benzol-d ₆	152
Abbildung 68:	HSQC-NMR-Spektrum von Verbindung 11 in Benzol-d ₆	153
Abbildung 69:	¹ H-NMR-Spektrum von Verbindung 12 in CD ₃ CN.....	153
Abbildung 70:	¹ H-NMR-Spektrum von Verbindung 14 in Benzol-d ₆	154
Abbildung 71:	¹ H- ¹ H-COSY- NMR-Spektrum von Verbindung 14 in Benzol-d ₆ ..	154
Abbildung 72:	Dept- ¹³ C-NMR-Spektrum von Verbindung 14 in Benzol-d ₆	155
Abbildung 73:	HSQC-NMR-Spektrum von Verbindung 14 in Benzol-d ₆	155
Abbildung 74:	¹ H-NMR-Spektrum von Verbindung 15 in CD ₃ CN.....	156
Abbildung 75:	¹ H-NMR-Spektrum von Verbindung 17 in CDCl ₃	156
Abbildung 76:	¹ H-NMR-Spektrum von Verbindung 18 in CDCl ₃	157
Abbildung 77:	¹ H- ¹ H-COSY- NMR-Spektrum von Verbindung 18 in CDCl ₃	157
Abbildung 78:	Dept- ¹³ C-NMR-Spektrum von Verbindung 18 in CDCl ₃	158
Abbildung 79:	HMBC-NMR-Spektrum von Verbindung 18 in CDCl ₃	158
Abbildung 80:	¹ H-NMR-Spektrum von Verbindung 19 in C ₆ D ₆	159
Abbildung 81:	¹ H- ¹ H-COSY- Spektrum von Verbindung 19 in C ₆ D ₆	160
Abbildung 82:	Dept- ¹³ C-NMR-Spektrum von Verbindung 19 in C ₆ D ₆	160
Abbildung 83:	HSQC-NMR-Spektrum von Verbindung 19 in Benzol-d ₆	161
Abbildung 84:	HMBC-NMR-Spektrum von Verbindung 19 in Benzol-d ₆	161
Abbildung 85:	¹ H-NMR-Spektrum von Verbindung 20 in Benzol-d ₆	162

Schemaverzeichnis

Schema 1:	Darstellung einer konventionellen Produktionslinie. ^[21]	11
Schema 2:	Darstellung eines Molekularen Materials. ^[21]	12
Schema 3:	Das Gleichgewicht metastabiler Biradikale. ^[29]	14
Schema 4:	Darstellung des Bis(η^2 -ethene)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt über das Cobaltocenat als Intermediat. ^[59]	28
Schema 5:	Der postulierte Mechanismus zu Darstellung des (η^6 -Boratabenzol)-(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt-Komplexes 34 . ^[63]	29
Schema 6:	Zwei unterschiedliche Synthese-Prinzipien für die Bildung eines stabilen exo-(η^4 -cyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt(I)-Komplexes (27). ^[37,64,65]	30
Schema 7:	Cobaltocen-Derivate, die mittels Liganden-Austausch aus Bis-(η^2 -ethen)-(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt-Derivaten gebildet werden. ^[69] ...	31
Schema 8:	Oxidation von Cobaltocen (1) zu Cobaltocenium (25) in Wasser. ^[37]	32
Schema 9:	Die postulierte Struktur des acetylenverbrückten Metallocenderivates nach <i>Bunel et al.</i> ^[82]	36
Schema 10:	Darstellung eines benzolverbrückten Ferrocen-Derivates mittels <i>Negishi</i> -Kreuzkupplung. ^[6]	38
Schema 11:	Bildung des exo-Cobalt(I)-Derivates 27 aufgrund einer Reaktion zwischen einem Halogenorganyl und zwei Cobaltocenen. ^[64]	43
Schema 12:	Bildung eines exo-Cobalt(I)-Derivates mit einem geminalen Dihalogenorganyl mit anschließender Insertion unter Bildung eines Cyclopentadienyl-cyclohexadienylcobalt-Salzes. ^[92]	43
Schema 13:	Die Bildung eines (η^6 -Boratabenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt-Komplexes. ^[93]	44
Schema 14:	Die Bildung eines Bis(η^6 -Boratabenzol)cobalt-Komplexes, aufgrund einer zweiten reduktiven Insertion. ^[94]	44
Schema 15:	Synthesestrategie zur Darstellung mehrkerniger (η^6 -Boratabenzol)-(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt-Komplexe. Für das 1,3-verbrückte System ist R^{1-4} , = H und $n=2$, bei dem 1,3,5-verbrückte System, ist $R^1=SiMe_3$, $R^2=BBR_2$, $R^3=[BC_5H_5CoCp]^+$, $R^4=[BC_5H_5CoCp]$, $n=3$	45
Schema 16:	Synthese des aktivierten Benzol-Derivates. ^[97]	46
Schema 17:	Synthese von 1,3-Bis(dibromboryl)benzol. ^[95]	46
Schema 18:	Synthese des 1,3-Bis[(η^6 -Boratabenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt]benzol-Derivates 4	47
Schema 19:	Darstellung der Redoxreaktion zwischen dem Salz 4 zur Bildung des Produktes 5 mit Cobaltocen (1).	47

Schemaverzeichnis

Schema 20:	Darstellung von 1,3,5- <i>Tris</i> (trimethylsilyl)benzol. ^[98]	48
Schema 21:	Umsetzung von 1,3,5- <i>Tris</i> (trimethylsilyl)benzol (6) mit BBr ₃ in Toluol zum 1,3,5- <i>Tris</i> (dibromboryl)benzol (7). ^[95]	48
Schema 22:	Darstellung des 1,3,5- <i>Tris</i> [(η^6 -Boratabenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt]benzol-Derivates 8	49
Schema 23:	Die Reduktion zur Bildung des paramagnetischen 1,3,5-Produktes 9 . .	49
Schema 24:	Nucleophile Addition eines Lithiumorganyls am Cobaltocenium-Salz 25 . ^[65]	50
Schema 25:	Darstellung benzolverbrückter Dicobaltocene.	50
Schema 26:	Synthese von 1,4-Bis(cobaltocenyl)benzol 13	51
Schema 27:	Synthese von 1,3-Bis(cobaltocenyl)benzol 16	52
Schema 28:	Dreistufige Retrosynthese zur Bildung des 1,3,5- <i>Tris</i> -Co(I)-Komplex 20	54
Schema 29:	Vergleich der Ausbeuten zur Bildung der Bis-Co(I)-Komplexe 14 und 19	55
Schema 30:	Die Zusammenfassung für die Versuche der Darstellung des <i>Tris</i> -Co(I)-Komplexes 20	56
Schema 31:	Die Redoxübergänge für den Komplex 4	69
Schema 32:	Der Redoxverlauf des Komplexes 8	71
Schema 33:	Darstellung der Redoxpaare des Komplexes 12	74
Schema 34:	Darstellung der Redoxpaare des Komplexes 15	76

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Benzol-Derivate als Inkrementsystem für die Abschätzung der chemischen Verschiebung δ^{dia} des hervorgehobenen Protons. ^[41]	19
Tabelle 2:	Vergleich der Kommunikation der drei Bisferrocenylbenzol-Komplexe. ^[6] .	37
Tabelle 3:	Vergleich der Redoxpotentiale zweier unterschiedlicher dreikerniger benzolverbrückten Sandwichkomplexe.....	42
Tabelle 4:	Ausgewählte Bindungslängen im 1,3-Bisbenzolverbrückten Boratabenzolcobalt(III)- Komplex 4	58
Tabelle 5:	Ausgewählte Bindungslängen des 1,4-Bis(cobaltocenium)benzol 12 .	61
Tabelle 6:	Ausgewählte Bindungslängen des 1,3-Bis(cobaltocenium)benzol Komplexes 15	63
Tabelle 7:	Vergleich der signifikanten Charakteristika der Strukturen 4 und 15 .	63
Tabelle 8:	Vergleich der Bindungslängen der Verbindungen 12 und 15	64
Tabelle 9:	Ausgewählte Bindungslängen in der Verbindung 18	65
Tabelle 10:	Elektrochemische Daten des <i>m</i> -Bis-Boratabenzolcobalt(III)-Komplex 4 in CH ₃ CN mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (0.2 mol/L).....	69
Tabelle 11:	Elektrochemische Daten analogen Bis-Metallocen-Derivaten: Die Verbindungen 46-47 , 67	70
Tabelle 12:	Elektrochemische Daten vom 1,3,5-Tris-Boratabenzolcobalt(III)-Komplex 8 .	71
Tabelle 13:	Elektrochemische Daten von analogen Metallocen-Derivaten.	73
Tabelle 14:	Elektrochemische Daten vom <i>p</i> -Biscobaltoceniumbenzol 12 .	74
Tabelle 15:	Elektrochemische Daten von analogen Bis-Sandwich-Komplexen.	75
Tabelle 16:	Elektrochemische Daten vom <i>m</i> -Biscobaltoceniumbenzol 15 .	76
Tabelle 17:	Elektrochemische Daten der Strukturanaloga des <i>m</i> -Biscobaltocenium-Komplexes 15	78
Tabelle 18:	Parameter für die Simulation des magnetischen Verhaltens des Komplexes 5	80
Tabelle 19:	Parameter für die Simulation des Spin-Systems 9 mit dem Hamaltonian aus Gleichung 41.....	83
Tabelle 20:	Parameter für die Simulation des Spinsystems Komplex 13 .	85
Tabelle 21:	Parameter für die Simulation das Spinsystem des Komplexes 16 .	87
Tabelle 22:	Verwendete Chemikalien mit der entsprechenden GHS-Signatur sowie deren H- und P-Sätze ^[120]	123
Tabelle 23:	Physikalische Kenngrößen für die Umrechnung von Gaußsches CGS- in SI-Einheiten. ^[10]	141

Tabellenverzeichnis

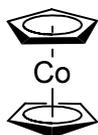
Tabelle 24:	Konstanten in CGS- und in SI-Einheiten. ^[10]	141
Tabelle 25:	Kristallographische Daten vom Komplex 4 , siehe Abbildung 27.	142
Tabelle 26:	Kristallographische Daten vom Komplex 12 , siehe Abbildung 29.	143
Tabelle 27:	Kristallographische Daten von dem Komplex 15 , die Molekülstruktur ist in der Abbildung 31 gezeigt.....	144
Tabelle 28:	Kristallographische Daten von dem Komplex 18 , die Molekülstruktur ist in der Abbildung 32 gezeigt.....	145

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångstrom
(VT)-NMR	(Variable Temperatur)-Kernspinresonanz
acac	Acetylacetonat
Cp	Cyclopentadienid
CV	Cyclovoltammetrie
DCM	Dichlormethan
ESR	Elektronenspinresonanz
MS	Massenspektrometrie
SQUID	<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>
T_C	<i>Curie-Temperatur</i>
TCNE	Tetracyanoethylen
THF	Tetrahydrofuran
T_N	<i>Néel-Temperatur</i>
XRD	Röntgenstrukturanalyse
VSM	<i>Vibrating Sample Magnetometer</i>
SMM	<i>Singel Molecular Magnets</i>

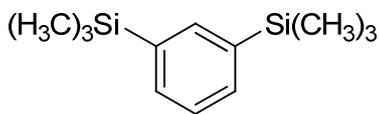
Verbindungsverzeichnis

[57]



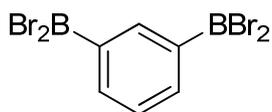
1

[97]



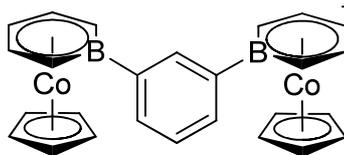
2

[95]



3

2+



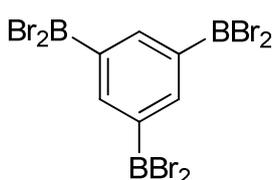
4

[98]



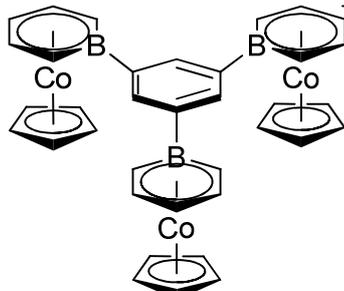
6

[95]



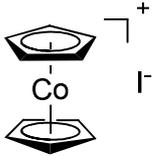
7

3+

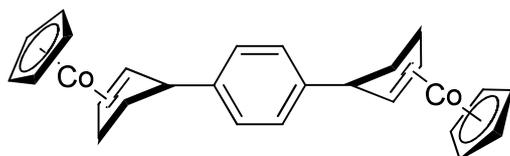


8

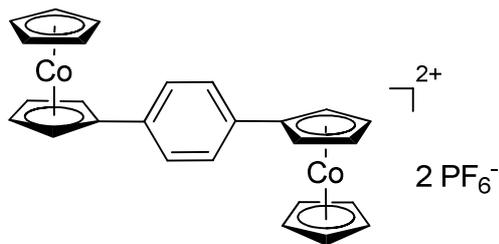
[120]



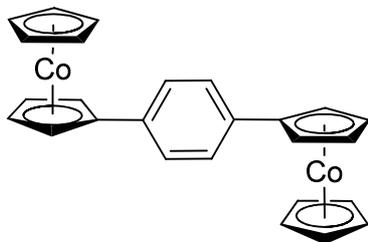
10



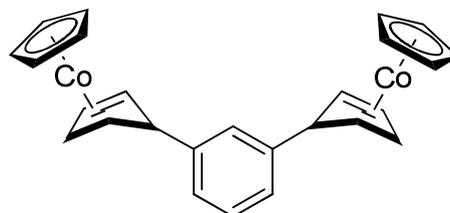
11



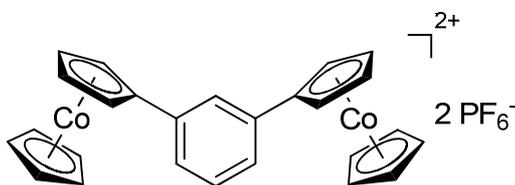
12



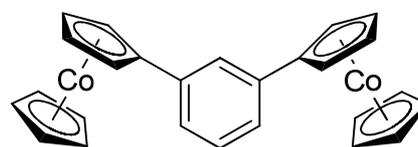
13



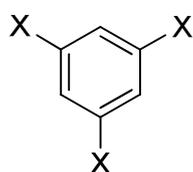
14



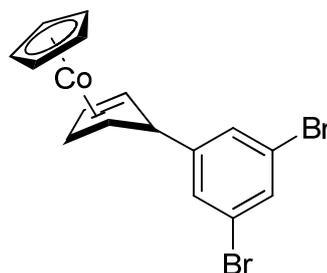
15



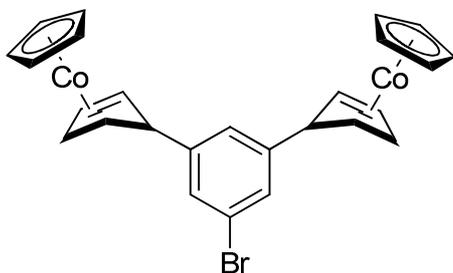
16



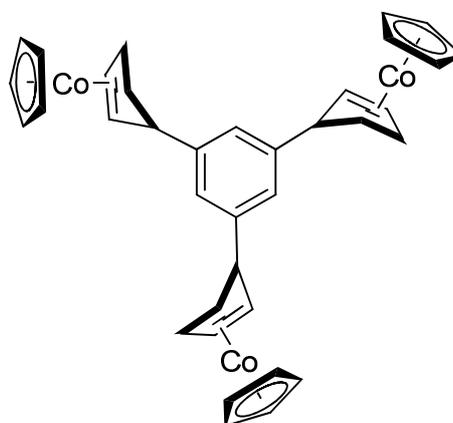
- 17: X = Br
 17a: X = [105]
 17b: X = Cl



18



19



20

1 Einleitung

Die Menschheit ist vom Phänomen des Magnetismus seit dessen Entdeckung fasziniert. Der Philosoph *Thales von Milet* beschrieb im 6. Jahrhundert vor Christus die anziehende Wirkung des Magnetits (Fe_3O_4) auf Eisen. Der Magnetismus hat nicht nur im technischen und wissenschaftlichen Bereichen Einfluss genommen, sondern auch die Gesellschaft geprägt. Dieser Fortschritt lässt sich mit der Entwicklung des Kompasses, so wie der magnetischen Festplatte leicht veranschaulichen. Magnete sind ein fester Bestandteil in unserer Gesellschaft. Sie sind zu einem wichtigen Bestandteil im täglichen Leben geworden. Ihre Einsatzgebiete reichen von reibungsfreien Lagern (Magnetschwebbahnen), über die Lautsprecher einer Stereoanlage, bis hin zu medizinischen Diagnoseverfahren (Kernspin-Tomographie).^[1] Auch die moderne Chemie wäre ohne den Einsatz magnetischer Eigenschaften in dieser Form nicht möglich. Aufgrund der Entdeckung der Wechselwirkungen von Isotopen mit einem Kern-Spin ($I \geq 1/2$) und den daraus resultierenden Wechselwirkungen in einem äußeren Magnetfeld wurde die NMR-Spektroskopie entwickelt. Diese hat sich zur wichtigsten spektroskopischen Methode zur Analyse diamagnetischer Stoffe entwickelt. Darüber hinaus ist die ESR-Spektroskopie als magnetische Resonanzmethode für paramagnetische Stoffe zu nennen. Sie ermöglicht die Charakterisierung paramagnetischer Verbindungen.

Für die Gesellschaft ist die Datenspeicherung eines der vorrangigsten Nutzungsbereiche des Magnetismus. Die magnetischen Festplatten werden nun bereits seit fast 60 Jahren genutzt. Das erste Festplattenlaufwerk wurde von IBM 1956 zur Marktreife gebracht; es handelte sich hierbei um die IBM 350, mit einem Laufwerk in der Größe von 24".^[2] Aktuell ist Toshiba der Rekordhalter mit der leistungsstärksten Festplatte 2.5" der Welt.^[3] Die Entwicklung zu immer leistungsstärkeren Datenspeichern bei gleichbleibender Größe wurde bereits 1975 von *Gordon Moore* beschrieben. *Moore* prophezeite eine Verdopplung der Speicherdichte alle ein bis zwei Jahre.^[4] Die Möglichkeiten, um unsere Daten zu speichern, sind sehr viel größer geworden, als noch in der Zeit als IBM die erste magnetische Festplatte auf den Markt brachte. Der steigende Bedarf an Speicherkapazität bei gleichbleibender Größe bedeutete, dass die einzelnen Einheiten kleiner werden mussten. Dies führt zu technischen Problemen. Die erste Festplatte besaß, trotz ihrer Größe, nur eine Speicherkapazität von 5 Megabyte, wohingegen die modernen Festplatten bei einer Größe von 3.5" eine Speicherdichte bis zu 6 Terabyte aufweisen. Dies bedeutet, dass dieser Trend nicht endlos verfolgt werden kann, da es eine physikalische Grenze gibt, die diese Entwicklung beeinflusst. Diese Begrenzung wird als superparamagnetisches Limit bezeichnet.^[5]

Seit einigen Jahren wird das Verhalten paramagnetischer Materialien intensiv erforscht. Um eine gezielte Darstellung dieser Materialien zu gewährleisten, ist es wichtig die magnetischen Wechselwirkungen zu untersuchen, die innerhalb der Materialien auftreten können. Die Grundlagenforschung ist essentiell, um eine Weiterentwicklung in Bezug auf die Speichermedien zu ermöglichen. Die Konzepte der paramagnetischen Sandwich-Komplexe als Spinträger sind, aufgrund ihrer Stabilität und den Synthesemöglichkeiten, ein hoch interessantes Forschungsgebiet, um Modellverbindungen auf deren physikalisches Verhalten zu untersuchen.

2 Zielsetzung

Die Untersuchung der magnetischen Wechselwirkungen mehrkerniger Komplexe ist bereits seit längerer Zeit ein bedeutender Bereich in unserer Arbeitsgruppe. Ein wichtiger Aspekt hierbei ist die Darstellung und Untersuchung neuartiger molekularer magnetischer Materialien. Das Strukturmotiv, in dem mehrere Metallocene in den Positionen 1,3-; 1,4-; und 1,3,5- über ein Benzol verbrückt sind, wurde bereits 1997 von *Iyoda et al.* entwickelt.^[6] Diese Strukturen besitzen allerdings aufgrund des Ferrocens außer dem Diamagnetismus keine magnetischen Wechselwirkungen. Über die auftretenden, magnetischen Wechselwirkungen paramagnetischer Strukturanaloga ist bisher nur verhältnismässig wenig bekannt. Es ist daher von großem Interesse, das molekulare magnetische Verhalten genauer zu untersuchen. So stellen benzolverbrückte Metallocene Modellverbindungen für das Konzept der Spin-Ketten auf molekularer Ebene dar. Die Besonderheit benzolverbrückter mehrkerniger Metallocene besteht in den unterschiedlichen Positionen, die die paramagnetische Metalloceneinheiten am Benzolring als Brücke einnehmen können (Abbildung 1).

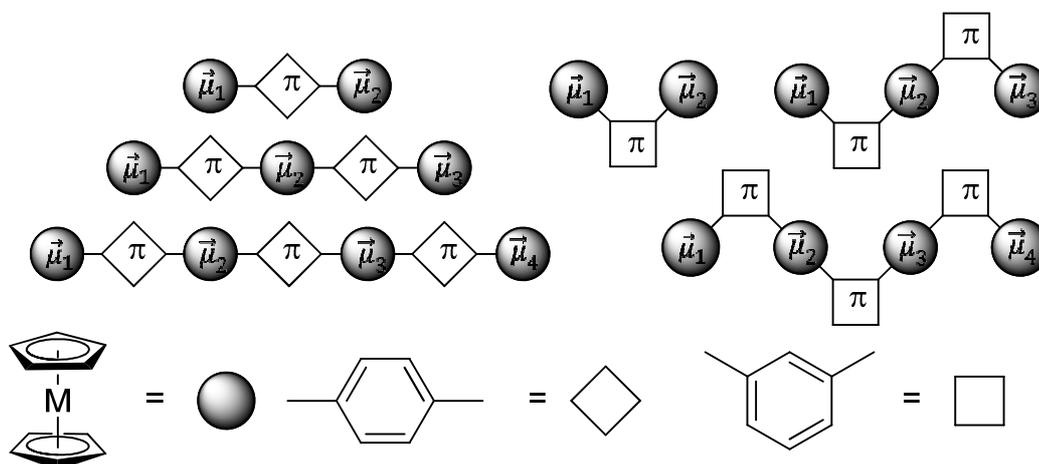


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Verknüpfung oligomerer Metallocene durch Benzol als Brücke.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Das Phänomen des Magnetismus

Elektronen spielen als Elementarmagnete eine fundamentale Rolle bei dem Phänomen des Magnetismus. Die Eigenschaft des Elektrons als Elementarmagnet ist auf zwei Ursachen zurück zu führen. Die Elektronen besitzen einen Eigendrehimpuls, dieser wird auch als Spin bezeichnet. Ausserdem besitzen sie einen Bahndrehimpuls, der aus der Bahnbewegung des Elektrons resultiert. Diese fundamentalen Eigenschaften des Elektrons werden als magnetisches Spinmoment und magnetisches Bahnmoment bezeichnet. *Dirac* entdeckte Anfang des 20. Jahrhunderts, dass der Spin halbzählig ist. Zu dieser bahnbrechenden Erkenntnis kam *Dirac*, in dem er die spezielle Relativitätstheorie auf die quantenmechanische Wellengleichung des Elektrons anwendete. Aufgrund der theoretischen Arbeit von *Dirac*, ließen sich nun einige Erklärungen für experimentelle Beobachtungen finden. Da der Spin des Elektrons der Richtungsquantelung unterworfen ist, kann dieser sich nur parallel oder antiparallel zueinander anordnen.^[7]

3.1.1 Magnetische Wechselwirkungen

Durch den Spin des Elektrons wird ein Magnetfeld erzeugt. Materialien mit ungepaarten Elektronen können mittels magnetischer Messmethoden auf die Wechselwirkungen zwischen den ungepaarten Elektronen untersucht werden. Um die unterschiedlichen magnetischen Wechselwirkungen beschreiben und vergleichen zu können, ist es nötig die messbaren Parameter zu definieren.

Das externe Magnetfeld weist eine Feldstärke H auf, dieses Magnetfeld ist in der Lage, in einem Material eine interne Flussdichte B zu induzieren. Die Magnetisierbarkeit M des Materials nimmt direkten Einfluss auf die Art und die Stärke der Flussdichte (Gleichung 1).

Gleichung 1:
$$M = \frac{\chi B}{\mu_0}$$

Um eine bessere Vergleichbarkeit der verschiedenen Substanzen zu erreichen, wird die Magnetisierung M mit Hilfe der magnetischen Feldstärke H normiert. Es wird zunächst die magnetische Volumenssuszeptibilität χ_V erhalten (Gleichung 2).

Gleichung 2:
$$\chi_V = \frac{M}{H}$$

Die erhaltene Volumenssuszeptibilität χ_V wird in der Regel nicht verwendet, sondern die molare Suszeptibilität χ_m , welche mittels der Einwaage m der Probe, sowie deren Molekularemasse M berechnet wird (Gleichung 3).

Gleichung 3:
$$\chi_m = \chi_V \frac{m}{n} \frac{V}{m}; m = \text{Masse}, V = \text{Volumen}, n = \text{Stoffmenge}$$

In der Magnetochemie finden zwei Einheitssysteme Anwendung. Die magnetischen Daten werden in der Literatur aus historischen Gründen hauptsächlich im CGS-System angegeben.^[8] Aus diesem Grund wurde auch innerhalb dieser Arbeit das CGS-System angewendet. Im Anhang sind die Umrechnungsfaktoren aus der Tabelle 23 und

Tabelle 24 zu entnehmen. Die molare Suszeptibilität χ_m hat demnach die Einheit:

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

3.1.2 Diamagnetismus

Der Diamagnetismus ist eine Eigenschaft, die alle Stoffe aufweisen. Er ist auf den Bahndrehimpuls zurück zu führen. In paramagnetischen Materialien wird dieses Phänomen von den Spinmomenten überdeckt. Der Diamagnetismus in seiner reinen Form, kann in Materialien beobachtet werden, wenn alle Spinmomente sich gegenseitig aufheben und nur noch das magnetische Bahnmoment erhalten bleibt. Dies tritt bei Stoffen mit vollständig besetzten Orbitalen auf. Wird ein diamagnetisches Material einem äußeren Magnetfeld ausgesetzt, so führt dies dazu, dass innerhalb des Materials ein Magnetfeld aufgebaut wird, das dem Äußeren entgegenwirkt. In diesem Fall findet die *Lenz'sche Regel* Beachtung. Die *Lenz'sche Regel* besagt, dass durch den induzierten elektrischen Strom das verursachende Magnetfeld immer geschwächt wird. Die *Lenz'sche Regel* zeigt darüber hinaus die diamagnetische Suszeptibilität χ_m^D , die immer negativ ist (Gleichung 4).

Gleichung 4:
$$\oint_{\partial A} (\vec{E} + \vec{u} * \vec{B}) * d\vec{s} = -\frac{d\Phi}{dt}; -\frac{d\Phi}{dt} = \chi_m^D$$

Die diamagnetische Suszeptibilität χ_m^D ist unabhängig von der Temperatur und ihr Betrag ist im Vergleich zur paramagnetischen Suszeptibilität χ_m^P sehr gering.^[9]

3.1.3 Paramagnetismus

Paramagnetische Stoffe und Verbindungen besitzen nicht vollständig besetzte Orbitale. Dies hat zur Folge, dass die magnetischen Spinmomente nicht vollständig kompensiert werden können. In paramagnetischen Materialien liegen die Spin-Momente zunächst ungeordnet vor. Werden diese Substanzen einem äußeren Magnetfeld ausgesetzt, richten sich die Spins in Abhängigkeit von dem Magnetfeld aus (Abbildung 2).

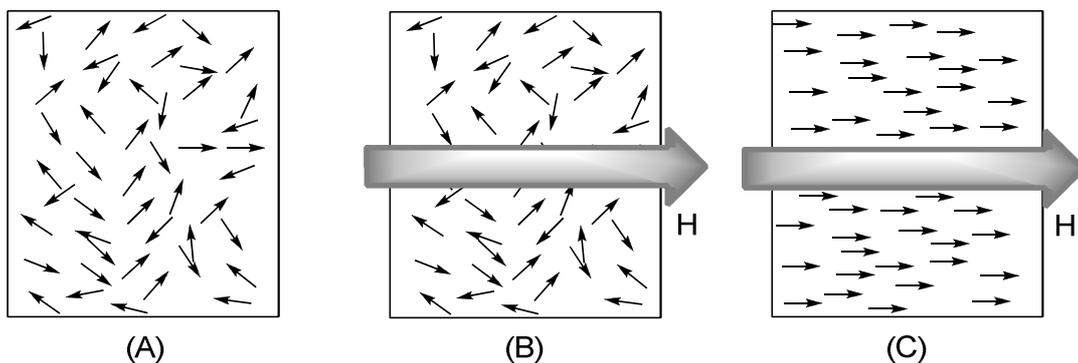


Abbildung 2: Paramagnetische Substanz ohne den Einfluss eines äußeren Magnetfeldes (A); Paramagnetische Substanz unter Einfluss eines äußeren Magnetfeldes bei hohen Temperaturen (B); Paramagnetische Substanz unter Einfluss eines äußeren Magnetfeldes bei niedrigen Temperaturen (C).

Dieses Verhalten ist vergleichbar mit der Ausrichtung einer Kompassnadel in Abhängigkeit zum Magnetfeld der Erde. Eine vollständige Ausrichtung der Spins ist

allerdings nicht möglich, da sie durch die erzeugte Wärme, während der Bewegung der Elementarmagneten behindert wird. Demzufolge nimmt der Anteil ausgerichteter Spins in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur linear ab (Gleichung 5).^[10]

Gleichung 5:
$$\chi_m = \frac{C}{T}$$

Mit Hilfe der *Curie*-Konstante kann die Suszeptibilität χ_m in Abhängigkeit von der Temperatur beschrieben werden. Dieses Gesetz gilt nur, wenn man sich in einem Temperaturbereich bewegt, in dem die Spins isoliert sind und sich somit nicht gegenseitig beeinflussen. Da es sich hierbei um einen idealen Zustand handelt, ist es wichtig eine genauere Beschreibung zu verwenden, die somit zum *Curie-Weiss* Gesetz führt (Gleichung 6).^[10]

Gleichung 6:
$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta}$$

3.1.4 Kooperativer Magnetismus

Die magnetischen Wechselwirkungen liegen nicht immer isoliert vor. Die kooperativen Wechselwirkungen treten bei niedrigen Temperaturen auf. Die Temperaturen müssen gering genug sein, damit die Kopplung zwischen den einzelnen Spins größer, als die thermische Energie ist; dies führt zu einer spontanen Ordnung innerhalb des Systems. Die Ordnung, die auf dem kooperativen Magnetismus basiert, kann in drei Hauptgruppen unterteilt werden: den Ferromagnetismus, den Antiferromagnetismus und den Ferrimagnetismus (Abbildung 3).^[11]

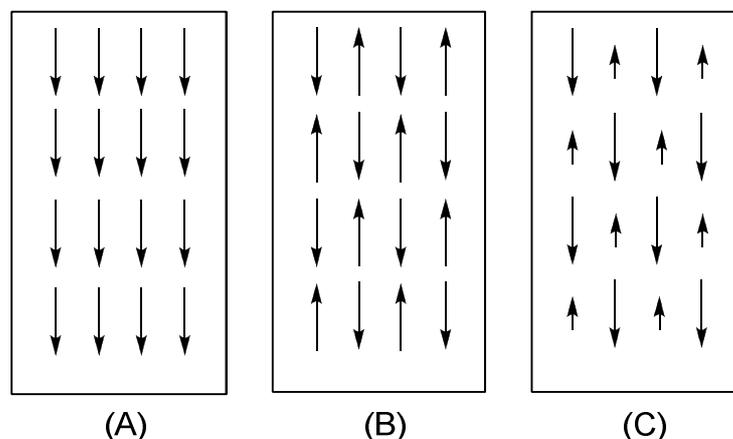


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Festkörpers in dem sich eine ferromagnetische Ausrichtung ausgebildet hat (A); ein Festkörper mit einer antiferromagnetischen Ausrichtung (B); ein Festkörper in dem sich eine ferrimagnetische Ausrichtung ausgebildete (C).

3.1.4.1 Ferromagnetismus

Der Ferromagnetismus ist entgegen dem Dia- und dem Paramagnetismus nicht auf ein äußeres Magnetfeld angewiesen. Im Fall des Ferromagnetismus richten sich die einzelnen Spins spontan in eine Richtung aus. Die Anordnung führt zu unterschiedlichen magnetischen Phänomenen. Eine Erklärung für das Auftreten des Ferromagnetismus, der auf dem spontanen gleichgerichteten Ausrichten einzelner magnetischer Momente innerhalb des Kristalls basiert, wurde 1928 von *Heisenberg* erbracht.^[12] Die

Quantenmechanik stellte das entscheidende Konzept für die Beschreibung des Ferromagnetismus dar. Bei der Beschreibung der Elektronen als kleinste magnetische Einheit ging *Heisenberg* von der Möglichkeit aus, diese zu unterscheiden. Die Wellenfunktion für die Beschreibung des magnetischen Systems unterliegt der Symmetrieforderung, in der das Gesamtsystem antisymmetrisch sein muss. Diese Anforderung wirkt sich auf die Austauschwechselwirkung der Elektronenspins (S) aus. In dem *Heisenberg*-Modell wird das System eines Kristalls vereinfacht als Molekül betrachtet. Aufgrund dessen war es möglich, mittels des Konzeptes der Austauschenergie (U) die Austauschwechselwirkung zwischen zwei Atomen zu beschreiben (Gleichung 7).^[13]

Gleichung 7:
$$U = -2J S_1 * S_2$$

Das Austauschintegral J wird wie folgt beschrieben (Gleichung 8).

Gleichung 8:
$$J = \iint dr_1 dr_2 \Psi_a^*(r_1) \Psi_b^*(r_2) V(r_1 - r_2) \Psi_a(r_2) \Psi_b(r_1)$$

Aufgrund des *Heisenberg* Modells war es das erste Mal möglich, die Wechselwirkungen zwischen Elektronen innerhalb eines Kristalls mittels Quantenmechanik zu beschreiben. Aus dieser Arbeit ging hervor, dass die Ausrichtung der einzelnen Spins innerhalb eines Kristalls voneinander abhängen und sich gegenseitig beeinflussen und somit auch einen Einfluss auf die daraus resultierende Wellenfunktion haben.^[12]

3.1.4.2 Antiferromagnetismus

Elektronen können sich innerhalb eines Kristalls gleichgerichtet parallel und gleichermaßen auch antiparallel ausrichten. Wenn dieses Phänomen innerhalb eines Kristalls auftritt, wird dies als Antiferromagnetismus bezeichnet. Das Austauschintegral J (Gleichung 8) ist im Fall eines antiferromagnetischen Verhaltens negativ. Dieser Fall tritt in der Nähe des absoluten Nullpunktes (0 K) auf, bei einem antiferromagnetischen Material ist die Suszeptibilität bei dieser Temperatur gleich null. Bei einem Anstieg der Temperatur treten Fluktuationen innerhalb der antiparallel geordneten Spins auf. Die zunehmenden Fluktuationen verursachen Störungen im System, die eine Unordnung bewirkt. Der Zusammenbruch der Ordnung führt dazu, dass sich innerhalb des Systems die Spins willkürlich anordnen. Dies hat zur Folge, dass dieses System ein paramagnetisches Verhalten zeigt und somit eine steigende Suszeptibilität aufweist. Das paramagnetische Verhalten ist temperaturabhängig, der Stoff zeigt eine sinkende Magnetisierung bei steigender Temperatur. Die Suszeptibilität steigt bis zu einer maximalen Temperatur an, welche als *Néel*-Temperatur T_N bezeichnet wird.^[14]

Bei den Spezialfällen des Antiferromagnetismus handelt es sich um zwei Phänomene, zum einem den Ferrimagnetismus und zum anderen das Auftreten der Spin- Frustration. Diese Phänomene haben innerhalb des Antiferromagnetismus eine Sonderstellung, die im Folgenden beschrieben werden.

3.1.4.3 Ferrimagnetismus

Der Ferrimagnetismus ist ein Phänomen, das wie der Ferromagnetismus und der Antiferromagnetismus auf kooperativen Wechselwirkungen basiert. Der Ferrimagnetismus ist darauf zurückzuführen, dass es im Gegensatz zum

Antiferromagnetismus, nicht zu einer vollständigen Ordnung der einzelnen Elementarmagneten innerhalb des Systems kommt (Abbildung 2C). Wie schon beim Antiferromagnetismus, ist diese Ordnung nur unterhalb einer stoffspezifischen Temperatur zu sehen der Curie-Temperatur (T_C). Die unterschiedlich großen Spinbeiträge sind der Grund, dass es nicht zu einer vollständigen Auslöschung der magnetischen Momente kommen kann und somit ein Gesamtmoment bestehen bleibt.^[9]

3.1.5 Frustrierte Systeme

Der Ausdruck Frustration ist in unserer Gesellschaft eher negativ besetzt. Frustration beschreibt einen Zustand, in dem sich das zu betrachtende System befindet, welches nicht in der Lage ist, ein Energieminimum zu erreichen, weil es nicht möglich ist, alle beteiligten Komponenten zu befriedigen. Das Phänomen der Frustration ist ein faszinierender Aspekt innerhalb der magnetischen Eigenschaften von Materialien. Es gibt verschiedene Formen der Frustration. Die Wechselwirkungen innerhalb eines frustrierten Systems werden mittels der *Hamilton*-Funktion beschrieben, die nur die antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den direkten Nachbarn berücksichtigt (Gleichung 9).^[15]

Gleichung 9:
$$H = J \sum_{i,j} S_i * S_j$$

3.1.5.1 Die geometrische Frustration

Eines der bekanntesten Vertreter der Materialien, die eine geometrische Frustration aufweisen, ist das Magnetit (Fe_3O_4). Bei dem Magnetit handelt es sich um ein ferrimagnetisches Material. Die *Curie*-Temperatur für Magnetit liegt bei 850 K. Das magnetische Verhalten des Magnetits lässt sich mittels der Elementarzelle des Fe_3O_4 erklären. Das Magnetit kann in zwei Untergitter eingeteilt werden. In diesem Modell, bezogen auf Fe_3O_4 wird davon ausgegangen, dass die Austauschwechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Eisenionen (Fe^{II} und Fe^{III}) negativ sind. Die Eisenionen sind oktaedrisch, beziehungsweise tetraedrisch, an Sauerstoff gebunden.^[16]

3.1.5.2 Spin-Glas

Das Konzept des Spin-Glases beschreibt die Unordnung innerhalb eines Körpers. Die Spinzustände liegen, analog wie im Glas $(\text{SiO}_2)_x$, ungeordnet vor; dies ist allerdings die einzige Verwandtschaft zu dem Namensgeber Glas. Das Spin-Glas kann ebenfalls als geometrische Frustration beschrieben werden. Im Gegensatz zum Magnetit liegt keine Elementarzelle vor, die eine Grundordnung besitzt. Das Spin-Glas ist nicht in der Lage einen Grundzustand mit einem Energieminimum zu erreichen. Dieses Phänomen ist auf mehrere metastabile Untereinheiten zurückzuführen. Die Abbildung 4 veranschaulicht das Phänomen des Spin-Glases.^[17]

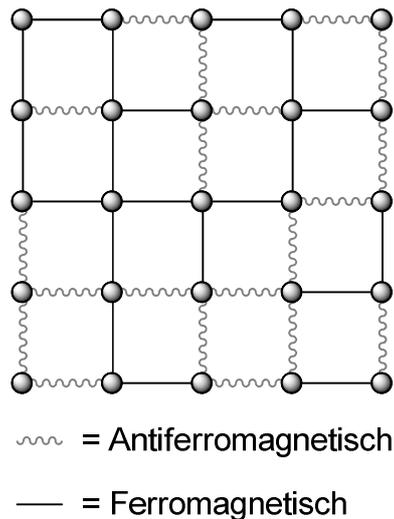


Abbildung 4: Das Modell eines 2-dimensionalen Spin-Glases und deren Wechselwirkungen.

3.1.5.3 Spin-Eis

Der Begriff Spin-Eis beschreibt Materialien in denen sich die magnetischen Momente analog zum Proton in festem Wasser verhalten. Hierbei liegen die Ionen ähnlich der festen Phase des Wassers in Tetraedern vor. Die ersten Vertreter der Gruppe des Spin-Eises sind die Pyrochlore ($\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ und $\text{Ho}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$).^[18] Diese Anordnung und das daraus resultierende Verhalten, stellt ein weiteres Beispiel für die Vielfalt der geometrischen Frustration da. Das Spin-Eis unterliegt der „zwei-nah-zwei-fern-Regel“ (eine graphische Erklärung ist der Abbildung 5 zu entnehmen), die Anordnung ähnelt den Wassermolekülen im Eis.^[19]

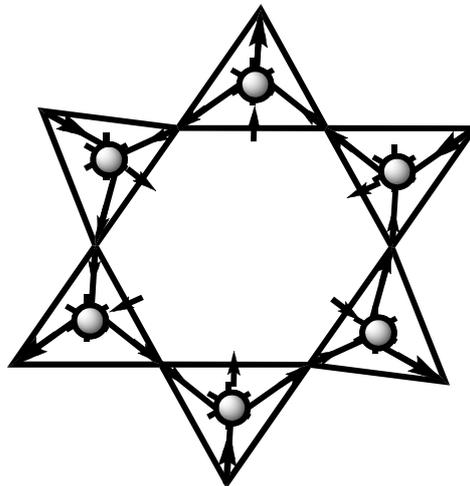


Abbildung 5: Das Modell des Spin-Eis-Systems und der "Zwei-nah-zwei-fern-Regel" bezogen auf die einzelnen Tetraeder.

Im Eis besteht eine Grundordnung, in der sich die Protonen zu dem Sauerstoff des benachbarten Moleküls ausrichten. Der Ausdruck "zwei nah" bezieht sich auf die kovalent gebunden Protonen, die "zwei fern" auf die Protonen des nächsten Moleküls.

3.1.5.4 Spin-Frustration

Die Frustration und deren daraus resultierenden magnetischen Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstrukturen von Festkörpern zeigen, dass diese Phänomene eine große Bandbreite an Wechselwirkungen aufweisen. Die kleinste Struktur, die ein frustriertes System besitzen kann, ist ein ein gleichwinkliges Dreieck. Da die drei Spinträger alle gleichwertig sind, ist es nicht möglich, dass sie sich gleichzeitig antiparallel zueinander ausrichten (Das trigonale frustrierte Spinsystem wird in Abbildung 6 graphisch dargestellt). Dies führt zu einer Nullpunktsenergie, die immer erhalten bleibt.^[20]

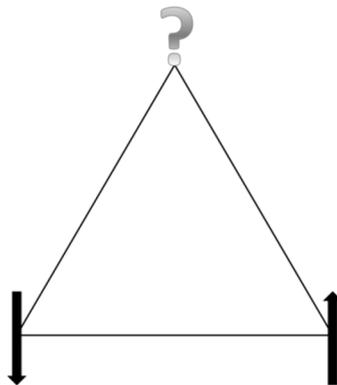
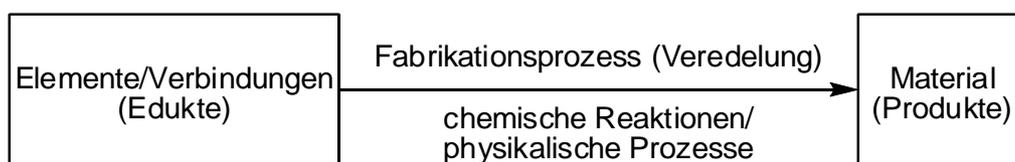


Abbildung 6: Schematische Darstellung eines triangulären Systems, das aufgrund seiner gleichberechtigten Spins eine Spinfrustration aufweist.^[20]

3.2 Molekulare Materialien

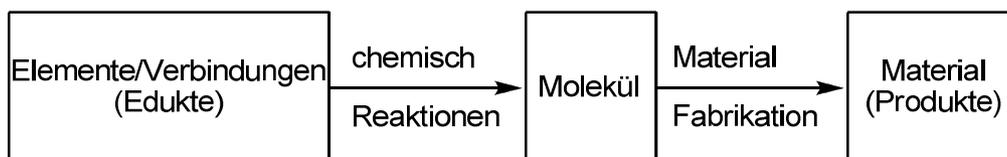
Die molekularen Materialien stellen eine eigenständige Gruppe dar. Es ist bekannt, dass ein Großteil der Materialien aus Molekülen aufgebaut sind. Aus diesem Grund ist die Bezeichnung *molekulare Materialien* irreführend. Die Klasse der *molekularen Materialien* wurde von *Radhakrishnan* definiert.^[21] Innerhalb dieser Definition grenzt *Radhakrishnan* diese Materialien strikt von den konventionellen Materialien ab wie Metallen, Legierungen, Glas, Keramiken und den ersten Polymeren. Diese konventionellen Materialien durchlaufen Fabrikationsprozesse, die die Eigenschaften der Materialien beeinflussen. Bei der Darstellung von Keramiken verändern sich zum Beispiel die physikalischen sowie deren chemischen Eigenschaften erst durch die Fabrikation (Schema 1).



Schema 1: Darstellung einer konventionellen Produktionslinie.^[21]

Das bessere Verständnis über die Beschaffenheit der Materialien führte dazu, dass sie auf eine Art und Weise hergestellt werden können, die uns neue Möglichkeiten in der Materialkunde eröffneten. Die Materialkunde erlebte eine neue Ära, seit der Entdeckung

der supraleitenden Stoffe.^[22] Die Produkte, die aus Molekülen oder Molekülionen aufgebaut werden, sind unter dem Begriff *molekulare Materialien* zusammengefasst.^[23] Der grundlegende Unterschied gegenüber den konventionellen Werkstoffen stellt der mehrstufige Syntheseprozess dar. Innerhalb des gesamten Prozesses ist die chemische Reaktion zur Darstellung der einzelnen molekularen Ausgangsstoffe von denen der folgenden Darstellung des Produktes getrennt. Die Separation in mehrere Arbeitsschritte stellt einen großen Vorteil in Bezug auf die individuellen Anforderungen und der daraus resultierenden Feinabstimmung dar, die von dem Material erwartet werden (Schema 2).



Schema 2: Darstellung eines molekularen Materials.^[21]

3.2.1 Molekulare magnetische Materialien

Die magnetischen Materialien, die konventionell genutzt werden, weisen meistens ein ferromagnetisches Verhalten auf. Zu den Bausteinen dieser Materialien gehören zumeist die Elemente Eisen, Cobalt und Nickel, sowie einige Lanthanoide. Das Konzept molekulare Materialien mit magnetischen Eigenschaften zu entwickeln, die aus Spinträgern aufgebaut sind, ist ein maßgebender Zweig in der Materialforschung. Die Gruppe der molekularen Materialien ist eine große Materialklasse, in der sich anorganische Komplexe wie das Eisen(III)-hexacyanidoferrat(II/III) (Berliner Blau),^[24] organische Verbindungen (Radikale), Organometall-Verbindungen, sowie die Familie der Single-Molecular-Magnets (SMM), wieder finden.^[23] Das magnetische Verhalten von konventionellen Materialien ist nur schwer aufgrund der diversen unterschiedlichen Spin-Spin-Wechselwirkungen zu kontrollieren. Die gezielte synthetische Steuerung der räumlichen Anordnung der einzelnen Spinträger ist somit essentiell für die Beeinflussung der magnetischen Eigenschaften. Der erste Ferromagnet auf molekularer Ebene ist das Decamethylferrocenium Tetracyanoethenid ($[\text{FeCp}^*_2]^+[\text{TCNE}]^-$). Es konnte durch Zugabe von TCNE-Lösung zu FeCp^*_2 dargestellt werden.^[25] Es findet ein Elektronentransfer von dem Decamethylferrocen zum Tetracyanoethenid statt. Die beiden Komponenten besitzen jeweils ein freies Elektron und ordnen sich innerhalb des Festkörpers gestaffelt zueinander an. Dies ist in Abbildung 7 als Kristallstruktur dargestellt.^[26]

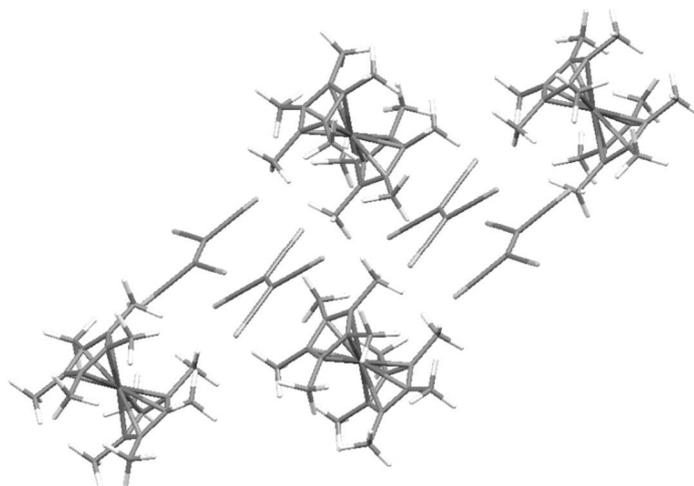


Abbildung 7: Die Kristallstruktur von $([\text{FeCp}^*_2][\text{TCNE}])$.^[26]

Die Verbindung $([\text{FeCp}^*_2][\text{TCNE}])$ zeigt unterhalb von 4.8 K eine spontane Magnetisierung, die auf eine ferromagnetische Kopplung schließen lässt. Es wurden analoge reaktionen mit Ferrocen (Fch) durchgeführt, es wird ein vergleichbares Donor-Akzeptor-System ausgebildet. Im Gegensatz zu dem $([\text{FeCp}^*_2][\text{TCNE}])$, zeigt das Ferrocen-Derivat ein diamagnetisches Verhalten. Die Analoga Decamethylnickelocen- und Decamethylcobaltocen-TCNE weisen ebenfalls ein vom $([\text{FeCp}^*_2][\text{TCNE}])$ abweichendes Verhalten auf. Bei dem $([\text{NiCp}^*_2][\text{TCNE}])$ liegt eine ähnliche Kristallstruktur vor. Trotzdem ist die Wechselwirkung antiferromagnetisch. Strukturell ähnliche Systeme sind auch aus der Reaktion von TCNQ mit Cobaltocen bekannt zeigte aber keine Supraleitung (Abbildung 8).^[27]

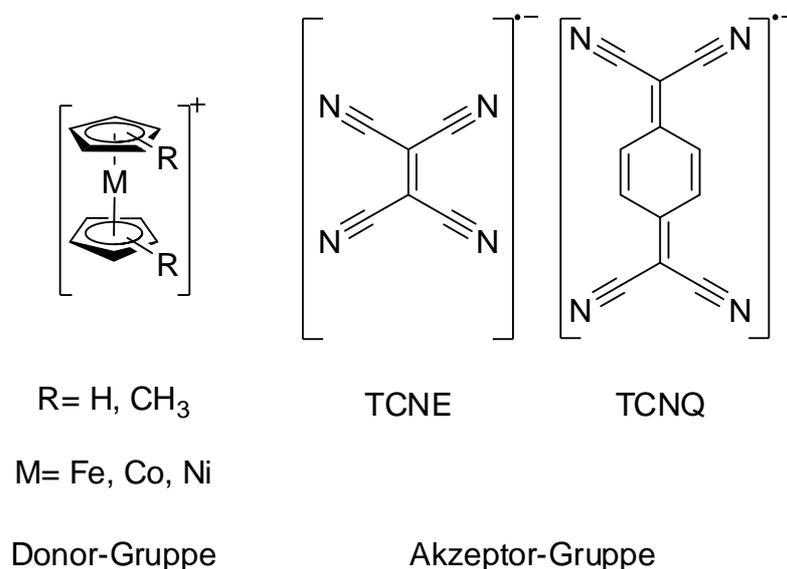
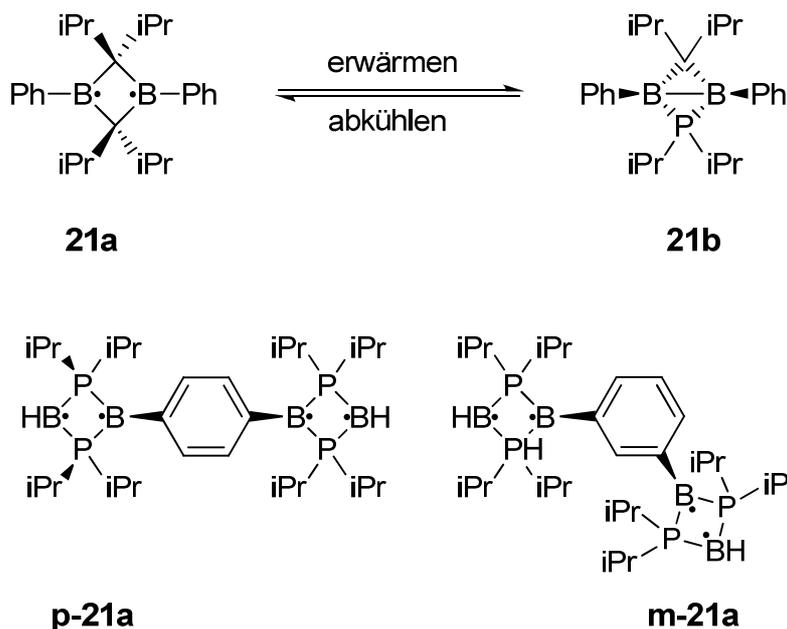


Abbildung 8: Die Grundkörper des Metallocen- TCNE oder TCNQ Donor-Akzeptor Systems.

Die metallorganischen Systeme weisen zumeist einen lokalisierten Spin auf. Dieser ist hauptsächlich auf dem Zentralmetall zu finden. Bei molekularen Materialien, die auf rein organischen Grundkörpern (Radikalen) basieren, verhält es sich häufig anders. Radikale sind in der Lage, den Spin über mehrere Atome zu delocalisieren. Die Radikale weisen

über π -Bindungen häufig einen metastabilen Charakter auf und sind daher nur bei geringen Temperaturen stabil; dies wird in dem Schema 3 gezeigt.^[28,29]



Schema 3: Das Gleichgewicht metastabiler Biradikale.^[29]

Die Kristallstruktur ist durch die Ausrichtung der einzelnen Moleküle wichtig für das physikalische Verhalten in Festkörpern. Dieses Verhalten hat großes Interesse geweckt, die Struktur, sowie die elektronische und magnetischen Eigenschaften gezielt zu synthetisieren und die Eigenschaften zu modellieren. Wie bereits an dem Konzept der Metallocen-TCNE-Derivate gezeigt, können bereits geringe Veränderungen erhebliche Auswirkungen haben. Das neuartige Fachgebiet, das sich mit dieser Art des Struktur-Wirkungsprinzips beschäftigt, wird als „*Crystal Engineering*“ bezeichnet.^[30]

3.2.2 Einzelmolekülmagnete

Die Einzelmolekülmagnete (engl. *Single Molecular Magnet* kurz *SMM*) besitzen eine besondere Stellung innerhalb der Klasse der molekularen Magnete. Moleküle, die dieser Gruppe angehören, weisen im Grundzustand eine große magnetische Anisotropie D und einen hohen Spingrundzustand S auf. Diese magnetischen Charakteristika führen dazu, dass die Moleküle eine hohe Bistabilität besitzen. Der fundamentale Unterschied zu den herkömmlichen magnetischen Materialien ist, dass deren magnetisches Verhalten nicht durch kooperative Effekte im Festkörper hervorgerufen wird, sondern seinen Ursprung im Molekül an sich hat. Dies führt dazu, dass einzelne Moleküle sich analog zu einem makroskopischen Magneten verhalten. Dieses Verhalten begründet den Ursprung in der Namensgebung dieser Materialien, der Einzelmolekülmagneten (*SMM*). Die *SMM*'s weisen Unterhalb ihrer spezifischen Blockingtemperatur (TB) eine langsame Relaxationszeit auf. Das Mn12ac ($[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$) war der erste *SMM*, der dargestellt wurde.^[31] Mn12ac wurde bereits 1980 von *Lis* synthetisiert, sein Potential, aufgrund seiner langsamen Relaxationszeit, wurde 1991 von *Gatteschi* untersucht und beschrieben.^[32] Erst 1993 wurde dieses Verhalten auf die einzelnen Moleküle zurückgeführt.^[33] Das Mn12ac besitzt zwei unterschiedliche Mangan Spezies (MnIII und MnIV), die vier MnIII-Ionen bilden das Zentrum des Clusters, sie liegen in einer dem

Cuban analogen Anordnung zueinander vor. Diese zentralen Mangan-Ionen werden über vier Sauerstoffe untereinander verbunden, darüber hinaus sind sie mit Acetaten verbrückt, die mit den MnIV-Ionen verknüpft sind (Abbildung 9).^[34]

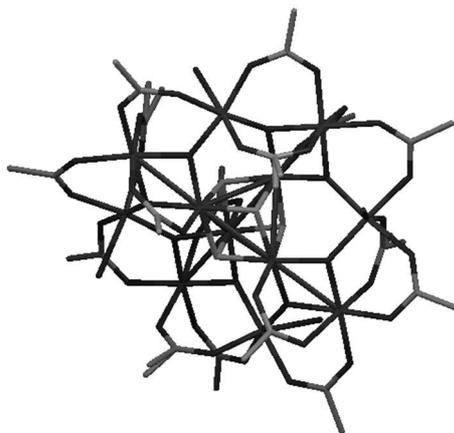


Abbildung 9: Die Molekülstruktur des Mn12ac ($[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$). Die Struktur ist reduziert um eine bessere Übersicht zu ermöglichen, aus diesem Grund sind die Wasserstoffatome sowie die Wassermoleküle nicht abgebildet.^[34]

Die Mangan^{III}-Ionen besitzen einen Spin von $S = 1.5$ und in den Mn^{IV}-Ionen liegt ein Spin von $S = 2$ vor. Der Spin der Mangan^{IV}-Ionen ist antiparallel zu den Mangan^{III}-Ionen ausgerichtet. Dieses führt zu einem Netto-Spin in dem Molekül von $S = 16 - 6 = 10$. Es wurden Hysteresestudien an makroskopischen Einkristallen von Mn12ac durchgeführt. Es konnten stufenförmige Hysteresekurven gemessen werden, dies ist ein Indiz für das Auftreten eines makroskopischen Quantentunneleffektes.^[33] Das genaue Verständnis dieses Phänomens ist essentiell für das Verständnis von Polymetall-Komplexen, wie dem Mn12ac. Die langsame Relaxationszeit wird auf die hohe Barriere für die Nullfeldaufspaltung $S = 10$ zurückgeführt. Die Barriere beträgt ca. 70 K, basierend auf einem *Hamilton*-Operator, der nur Terme zweiter Ordnung berücksichtigt. Experimentelle Ergebnisse gehen von einer Barriere von 62 K aus. Die Relaxationszeit des Mn12ac ist bei 2 K mehrere Monate lang. Die Relaxationszeit bei Temperaturen unterhalb von 2 K wird nur noch geringfügig beeinflusst. Die Relaxationszeit von Mn12ac beträgt bei 1.5 K ca. 50 Jahre. Bei der Betrachtung der magnetischen Suszeptibilität χ in Abhängigkeit von der Temperatur χT von Mn12ac zeigt sich, dass der Wert geringer ($19.4 \text{ emu K mol}^{-1}$) ist, als der Wert, der für ein ungepaartes Elektron zu erwarten ist ($31.5 \text{ emu K mol}^{-1}$). Dies deutet auf ein antiferromagnetisches Verhalten des Clusters hin. Bei weiterer Erniedrigung der Temperatur durchläuft das Mn12ac ein breites Maximum von $\chi_m T$ ($55.6 \text{ emu K mol}^{-1}$), dieses Verhalten ist ein Indiz für ein ferrimagnetisches Verhalten und somit der Beweis für ein $S = 10$ System.^[35]

3.2.3 Magnetische Austauschwechselwirkungen

Die Bandbreite von Austauschwechselwirkungen ist groß, sie beginnt bei einzelnen Atomen und endet im Festkörper. Die verschiedenen, bereits erwähnten magnetischen Phänomene (Kapitel 3.1.1) sind alle in der magnetischen Wechselwirkung begründet. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Austauschwechselwirkungen, die innerhalb eines Moleküls auftreten. Dabei handelt es sich um die Phänomene der *through-space*- und der *through-bond*-Kopplung.^[36]

3.2.4 *Through-space*-Kopplung

Bei der *through-space*-Kopplung handelt es sich um Austauschwechselwirkungen die zwischen räumlich getrennten Orbitalen auftritt. Diese Wechselwirkungen treten zumeist intermolekular auf. Ein Beispiel für eine intramolekulare Wechselwirkung ist in der Abbildung 20 dargestellt.^[37]

3.2.5 *Through-bond*-Kopplung

3.2.5.1 Spinpolarisation

Die Spinpolarisation ist eine magnetische Wechselwirkung, die über die σ -Bindung innerhalb des Systems (Molekül-Radikal) auftritt. Innerhalb eines Radikals liegt ein ungepaartes Elektron vor, dieses Elektron bestimmt die Orientierung des Nachbarlektrons. Der Spin des Elektrons richtet sich gemäß des *Pauli*-Prinzips antiparallel zu dem benachbarten Elektron aus. Es ist innerhalb eines Modells zu erkennen, dass es eine Abhängigkeit zwischen Bindungen und den unterschiedlichen magnetischen Wechselwirkungen gibt. Bei einer Spinpolarisation zwischen drei Spinträgern (zwei Bindungen) tritt eine ferromagnetische Kopplung auf. Bei einem System, das eine Spinpolarisation über vier Spinträger (drei Bindungen) aufweist, führt dies zu einer antiferromagnetischen Kopplung. Diese magnetischen Wechselwirkungen sind von großer Bedeutung innerhalb der organischen Radikale.^[38,39]

3.2.5.2 Der Superaustausch

Der Superaustausch beschreibt die antiferromagnetische Spinkopplung, die zwischen zwei Metallzentren auftritt. Sie wird durch einen diamagnetischen Liganden vermittelt. Es tritt hier ebenfalls eine Spinpolarisation auf. Der Spin des halbbesetzten Metallorbitals induziert eine Spinorientierung in den diamagnetischen Liganden. Das Orbital des Liganden ist zumeist ein p-Orbital. Es tritt auch hier eine Interaktion über zwei Bindungen auf (Abbildung 10). Der essentielle Unterschied gegenüber der Interaktion innerhalb eines organischen Radikals ist die Kopplung mittels eines vollbesetzten Orbitals.^[38]

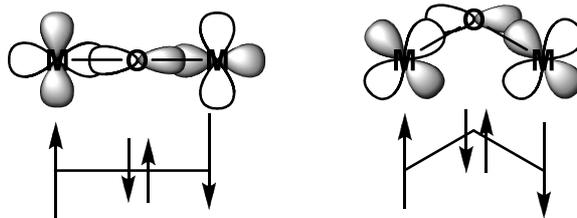


Abbildung 10: Der Superaustauschmechanismus für μ -oxido-Komplex mit unterschiedlichen M-O-M-Winkeln. Der Superaustausch führt dies zu einer antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung.^[38]

3.2.5.3 Der Doppelaustausch

In Systemen, die Metallzentren unterschiedlicher Valenzen aufweisen, kann es zu einem Ladungstransfer zwischen diesen Metallzentren kommen, dem Doppelaustausch. Ein solcher Ladungstransfer tritt zum Beispiel in dotierten Manganaten auf. Diese Manganate besitzen unterschiedliche Manganspezies (Mn(III) und Mn(IV)), es kann zu einem Elektronentransfer von dem Mn(III) über einen verbrückenden Sauerstoffliganden zu dem Mn(IV) kommen. Dieser Transfer führt zu einer Veränderung der Valenzen der beiden Mn-Spezies und induziert auf diese Weise eine ferromagnetische Kopplung (Abbildung 11).^[38]

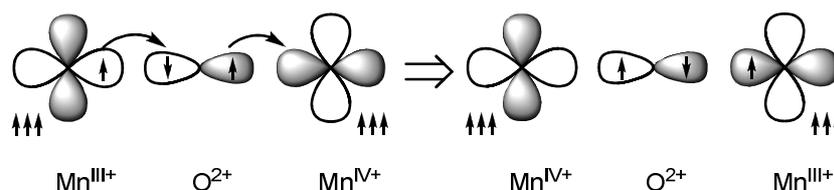


Abbildung 11: Modell des Doppelaustausches zwischen der Mn(III)- und der Mn(IV)-Spezies, hier wird der Austausch von dem diamagnetischen Sauerstoff vermittelt.^[38]

3.2.5.4 Direkte Wechselwirkung

Bei einer direkten Wechselwirkung liegt eine Überlappung zwischen den Orbitalen der beteiligten magnetischen Ionen vor. Diese Wechselwirkung hat nur eine geringe Reichweite und spielt daher nur eine untergeordnete Rolle innerhalb der magnetischen Komplexe.^[13]

3.2.5.5 Dipolare Wechselwirkungen

Die schwächste Kopplung, die auftritt, ist die dipolare Wechselwirkung. Sie wirkt durch den Raum. Ihre Stärke ist abhängig vom Abstand r zwischen den paramagnetischen Kernen. Sie verhält sich proportional abhängig von r^{-3} . Die Kopplung kann allerdings bei geringen Temperaturen eine wichtige Rolle einnehmen.^[40]

3.3 Analytische Methoden

3.3.1 NMR-Spektroskopie an diamagnetischen und paramagnetischen Substanzen

Die NMR-Spektroskopie ist heute eine der wichtigsten Methoden, die der Chemie zur Verfügung steht, um die Strukturen der Substanzen zu untersuchen. Dafür benötigt man allerdings Elemente mit einem Kernspin $I \geq \frac{1}{2}$. Wird eine Verbindung, die Elemente mit einem Kernspin $I \geq \frac{1}{2}$ in ein homogenes Magnetfeld B_0 eingebracht, richten sich die betroffenen Kernspins aus. Es sind zwei Orientierungen möglich, parallel und antiparallel zum angelegten Magnetfeld. Die daraus resultierende Verteilung lässt sich mittels der *Boltzmann* Verteilung beschreiben (Gleichung 10).

$$\text{Gleichung 10: } \frac{N(m=-\frac{1}{2})}{N(m=+\frac{1}{2})} e^{\frac{\Delta E}{kT}}$$

Da die Differenz der thermischen Energie nur sehr gering ist, führt dies zu einem geringen Unterschied in dem Verhältnis der Besetzungszahlen (Gleichung 11).

$$\text{Gleichung 11: } \Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0$$

Das angeregte System muss in den ursprünglichen Zustand zurückkehren. Dazu sind zwei unterschiedliche Prozesse zu beachten, die T_1 - und die T_2 -Relaxation. Die T_1 -Relaxation ist eine Spin-Gitter-Relaxation, in der Wechselwirkungen mit der Umgebung der betrachteten Kernsorten in dem sogenannten Gitter auftreten. Die Interaktion ermöglicht eine Rückkehr der angeregten Spins in den Grundzustand. Die T_2 -Relaxation (Spin-Spin-Relaxation) führt hingegen zu keiner energetischen Änderung, es tritt eine Veränderung der Phasen der einzelnen Spins auf. Die Kerne interagieren mit einem äußeren Magnetfeld, das im Fall der Resonanz geschwächt wird und demzufolge eine Änderung im elektrischen Widerstand aufweist. Die Resonanzfrequenz ist abhängig von der jeweiligen Kernsorte und wird darüber hinaus von der Kernumgebung beeinflusst.

Die effektive Magnetfeldstärke B_{eff} ist die Summe des äußeren Magnetfeldes B_0 und des induzierten Feldes σB_0 (Gleichung 12).

$$\text{Gleichung 12: } B_{eff} = B_0 - \sigma B_0$$

Die dimensionslose Abschirmungskonstante σ geht mit in die Resonanzbedingung ein (Gleichung 13).

$$\text{Gleichung 13: } \nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma)$$

Daraus folgt, dass bei konstantem Magnetfeld B_0 die Magnetfeldstärke B_{eff} , die detektiert wird, von der Abschirmungskonstante σ direkt beeinflusst wird. Je größer die Abschirmungskonstante σ ist, desto kleiner wird B_{eff} . Aufgrund einer analogen Überlegung nimmt die Frequenz ν bei konstantem Magnetfeld B_0 mit wachsender Abschirmung ab. Die Abschirmungskonstante σ besteht aus drei Teilbeiträgen (Gleichung 14).

$$\text{Gleichung 14: } \sigma = \sigma_{dia} + \sigma_{para} + \sigma'$$

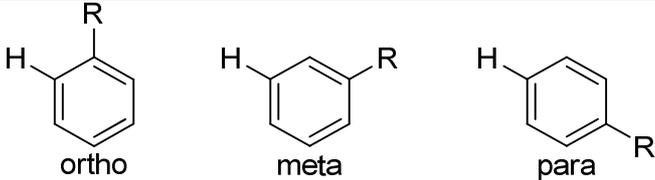
Der diamagnetische Anteil σ_{dia} steht in direktem Zusammenhang mit dem Gegenfeld, das von Elektronen in der äußeren Hülle induziert wird. Die kernnahen Elektronen weisen eine stärkere Abschirmung auf, als die kernfernen. Der paramagnetische Anteil σ_{para} wirkt dem diamagnetischen Anteil entgegen, der Term bezieht sich auf die Anregung der p-Elektronen innerhalb des Magnetfeldes. Der Term σ' steht für die intramolekulare Wechselwirkung, die zwischen den benachbarten Gruppen auftritt. Diese intramolekulare Kopplung ist für die Strukturaufklärung von großer Bedeutung. Sie ist der Grund für das Auftreten von Feinstrukturen. Diese Feinstrukturen können anschließend als Singulett, Dublett usw. beschrieben werden. Darüber hinaus ist zu beachten, dass es auch innerhalb einer Lösung zu intermolekularen Wechselwirkungen kommt, die als σ_{medium} ausgedrückt werden können. Die Verschiebungen sind vom Lösungsmittel abhängig.

Aufgrund dieses Phänomens ist es möglich, eine Aussage über die molekulare Struktur zu treffen. Allerdings es ist nötig, einen Standard zu definieren, auf den sich die chemische Verschiebung δ^{dia} bezieht. Dieser Standard ist Tetramethylsilan (TMS). TMS besitzt per Definition eine Verschiebung δ von 0 ppm (Gleichung 15).^[41]

Gleichung 15:
$$\delta(X) = 10^6 \frac{\Delta\nu}{\nu} \quad \text{mit } X = \text{TMS}, \quad \delta(\text{TMS}) = 0$$

Die chemische Verschiebung eines Signals innerhalb einer diamagnetischen Verbindung ist charakteristisch für die jeweilige chemische Umgebung. Benzolderivate weisen eine charakteristische Verschiebung auf, die sich eindeutig zuordnen lässt. Dieses kann anhand eines Inkrementen Systems sehr gut beschrieben werden. Das System basiert auf Benzolderivaten, die einen analogen Vergleich zulassen (Tabelle 1).

Tabelle 1: Benzol-Derivate als Inkrementensystem für die Abschätzung der chemischen Verschiebung δ^{dia} des hervorgehobenen Protons.^[41]

			
$\delta^{\text{dia}} = 7.26 + \Sigma I$			
Substituent (R)	I_{ortho}	I_{meta}	I_{para}
-H	0	0	0
CH ₃	-0.18	-0.10	-0.20
C ₆ H ₅	0.30	0.12	0.10
I	0.39	-0.21	-0.03

Die chemische Verschiebung δ^{dia} ist innerhalb eines diamagnetischen Systems ein Anhaltspunkt für die einzelnen Signalsätze. Darüber hinaus ist es wichtig die Hyperfeinaufspaltung zu beachten, die ein weiteres Indiz für die Struktur der zu untersuchenden Verbindung darstellt. Die NMR-Spektren paramagnetischer Verbindungen weisen im Vergleich zu diamagnetischen Substanzen ein abweichendes Verhalten auf. Ungepaarte Elektronen, die innerhalb einer paramagnetischen Verbindung vorhanden sind, interagieren mit dem äußeren Magnetfeld. Diese auftretende Wechselwirkung führt zu einer deutlich veränderten Verschiebung der

einzelnen Signale in das Hoch-, sowie in das Tieffeld. Es ist nicht möglich, die Verschiebung analog zu den diamagnetischen Verbindungen vorherzusagen. Die Verschiebung kann sich bei einem ^1H -Spektrum über mehrere hundert ppm erstrecken. Es wird darüber hinaus eine Signalverbreiterung detektiert. Die Signalverbreiterung ist auf die kürzeren Relaxationszeit und die daraus resultierende Ungenauigkeit, der zu bestimmenden Energiedifferenzen zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand, zurückzuführen, so dass es unmöglich ist die ^1H - ^1H -Kopplung zu detektieren. Eine Zuordnung mittels der Hyperfeinkopplung ist somit nicht mehr möglich. Die paramagnetische chemische Verschiebung δ^{para} weist im Gegensatz zu der diamagnetischen chemischen Verschiebung δ^{dia} eine Temperaturabhängigkeit auf. Die experimentelle temperaturabhängige paramagnetische chemische Verschiebung δ_T^{para} lässt sich bestimmen, indem die analoge diamagnetische Verbindung, zum abschätzen des diamagnetischen Anteils verwendet wird (Gleichung 16).^[42]

Gleichung 16:
$$\delta_T^{para} = \delta_T^{exp} - \delta^{dia}$$

Das Auftreten der paramagnetischen chemische Verschiebung δ_T^{para} setzt sich aus zwei Anteilen zusammen. Die Kontaktverschiebung δ_T^{con} , sie wird auch als *Fermi-Kontakt* bezeichnet, sowie der dipolaren Signalverschiebung δ_T^{dip} (Gleichung 17).

Gleichung 17:
$$\delta_T^{para} = \delta_T^{con} + \delta^{dip}$$

Die Hyperfeinwechselwirkung wird mit Hilfe der Kontaktverschiebung beschrieben. Die Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen mit den Kernen ist gegeben durch Gleichung 18.

Gleichung 18:
$$\delta_T^{con} = A_N \frac{g\mu_B S(S+1)}{3\gamma_N kT}$$

Das gyromagnetische Verhältnis γ_N , bezieht sich auf den zu betrachtenden Kern und die Hyperfeinkopplungskonstante A_N wird in Tesla T beschrieben. Da die Hyperfeinkopplungskonstante A_N proportional zur Spindichte am zu betrachtenden Kern ist, macht dies die Hyperfeinkopplungskonstante A_N zu einem nützlichen Werkzeug für die Betrachtung der elektronischen Strukturen. Die Abhängigkeit der Wechselwirkungen zwischen den ungepaarten Elektronen wird mittels der dipolaren Signalverschiebung δ_T^{dip} beschrieben. Sie wird vom Abstand zwischen den ungepaarten Elektronen beeinflusst. Dieser Einfluss, und damit die Veränderung der dipolaren Signalverschiebung δ_T^{dip} , ist gegeben durch Gleichung 19.^[42]

Gleichung 19:
$$\delta_T^{dip} = \frac{\mu_0 \mu_B S(S+1) (3 \cos^2 \theta - 1) f(g) D}{4\pi 9kT r^3 kT}$$

Der geometrische Faktor enthält die räumliche Anordnung des zu betrachtenden Kerns in Abhängigkeit zum Spin tragenden Orbital. Die stoffabhängigen Variablen r sowie der Winkel θ können mittels Kristallstrukturdaten oder theoretischen Rechnungen bestimmt werden. Die Funktion, der g -Faktor sowie die Nullfeldaufspaltung D , sind ein Maß für die Anisotropie. Für ein kugelsymmetrisches Molekül wird die dipolare Signalverschiebung null. Die g -Faktoren (g_1, g_2, \dots, g_n) besitzen in vielen Fällen einen ähnlichen Wert, dies führt dazu, dass die dipolare Signalverschiebung nicht mehr berücksichtigt werden muss.^[42]

3.3.2 VT-¹H-NMR Experimente

Es ist möglich, das temperaturabhängige Verhalten der Verschiebung der NMR-Signale auszunutzen, um eine Aussage über das magnetische Verhalten der Verbindungen zu treffen. Dieses Verhalten kann auch an ¹³C-NMR-Signalen zu beobachten, allerdings ist für diese Experimente ein spezieller Aufbau nötig. Dieses Experiment, so wie der dazu gehörige Aufbau, wurde von *Köhler* und *Blümel* entwickelt.^[43] Für die paramagnetischen Verbindungen in dieser Arbeit wurde nur das Verfahren mittels ¹H-NMR-Spektroskopie in Lösung angewendet. Die Auftragung der paramagnetischen Verschiebung δ_T^{para} gegen die reziproke Temperatur $1/T$ lässt Schlüsse auf die magnetischen Wechselwirkungen in der Probe zu. Bei der graphischen Auftragung der Signalverschiebung in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur kann das *Curie* Verhalten untersucht werden. Wenn dieses Phänomen auftritt verhält sich die Verbindung paramagnetisch. Mit Hilfe der Steigung der Geraden wird die Hyperfeinkopplungskonstante A_N bestimmt. Stellt die Auftragung der paramagnetischen Verschiebung δ_T^{para} gegen die reziproke Temperatur $1/T$ einen Kurvenverlauf dar, so besteht die Möglichkeit, dass es sich um mehrere Spinzustände handelt, die thermisch beeinflusst werden. Bei einer Verbindung, deren Spin einen Singulett-Grundzustand ($S = 0$) aufweist und dieser in einem thermischen Gleichgewicht mit einem Triplett-Zustand ($S = 1$) steht, gilt Gleichung 20.^[42]

Gleichung 20:
$$-\ln K = \frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}$$

Es ist möglich die Energiedifferenz zwischen den beteiligten Spinzuständen mittels Gleichung 21 zu bestimmen.^[42]

Gleichung 21:
$$\delta_T^{para} = A_N \frac{\gamma_e g \mu_B S (S+1)}{\gamma_H 6SkT} \frac{1}{1 + e^{\frac{\Delta G}{RT}}}$$

Die paramagnetische Verschiebung δ_T^{para} wird seltener verwendet, die reduzierte paramagnetische Verschiebung ϑ_T ist die bevorzugte Beschreibung (Gleichung 22).

Gleichung 22:
$$\vartheta_T = \delta_T^{para} \frac{T}{298 [K]}$$

Da die reduzierte Signalverschiebung ϑ_T sich proportional zu $\chi_m T$ verhält und damit konstant ist, ist die reduzierte Signalverschiebung ϑ_T unabhängig von der Temperatur, wenn die Verbindung paramagnetisches Verhalten aufweist. Bei einem temperaturabhängigen Verhalten der reduzierten Signalverschiebung ϑ_T sind zwei Zustände möglich, die mit Hilfe der magnetischen Suszeptibilität und der Kopplungskonstante J bestimmt werden können (Gleichung 23).^[42]

Gleichung 23:
$$\vartheta_T = \delta_T^{para} T = A_N \frac{g^2 \mu_B^2}{\gamma_H h k} \frac{\frac{J}{3e^{kT}} + 5\frac{3J}{5e^{kT}}}{1 + \frac{J}{3e^{kT}} + 5\frac{J}{5e^{kT}}}$$

3.3.2.1.1 Evans-Methode

Die „*Evans-Methode*“ ist eine Möglichkeit, mittels der NMR-Spektroskopie die magnetische Suszeptibilität der Probe zu bestimmen. Die Methode wurde von seinem Namensgeber *Evans* entwickelt.^[44] Sie beruht auf dem Prinzip, dass die Signalverschiebung in einem ¹H-NMR-Spektrum nicht alleine von der elektronischen

Struktur des zu betrachtenden Protons beeinflusst wird, sondern auch die magnetische Suszeptibilität des umgebenen Mediums Einfluss nimmt. Diese Verschiebung steht in einem proportionalen Verhältnis zu der magnetischen Suszeptibilität der zu untersuchenden Substanz. Diese Beziehung lässt sich wie folgt beschreiben (Gleichung 24).^[44]

$$\text{Gleichung 24: } \chi_V = \frac{3\Delta\delta}{4\pi\nu c} + \chi_V^0$$

Die magnetische Suszeptibilität wird mittels der folgenden Variablen bestimmt, $\Delta\delta$ beschreibt die variable Signalverschiebung, ν ist die Messfrequenz, c die Konzentration der zu untersuchenden paramagnetischen Probe und die Suszeptibilität der Lösung χ_V^0 . Mit Hilfe der Stoffmenge n ist es möglich, die molare Suszeptibilität χ_m zu bestimmen. Die molare Suszeptibilität χ_m ist essentiell für die Ermittlung des effektiven magnetischen Moments μ_{eff} . Die molare Suszeptibilität χ_m geht in die Berechnung des effektiven magnetischen Moments wie folgt ein (Gleichung 25).

$$\text{Gleichung 25: } \mu_{eff} = \sqrt{8\chi_m T} = \sqrt{8\left(\frac{3\Delta\delta n}{4\pi} + \chi_V^0\right) T}$$

Indem alle Konstanten zusammengefasst werden, kommt es zu folgendem vereinfachten Ausdruck (Gleichung 26).

$$\text{Gleichung 26: } \mu_{eff} = A_G \sqrt{\frac{T\Delta\delta}{c}}$$

Die Konstante A_G wird mit Hilfe eines paramagnetischen Standards bestimmt, ein solcher Standard kann zum Beispiel Cobaltocen sein (Gleichung 27).

$$\text{Gleichung 27: } A_G = \mu_{eff} \sqrt{\frac{c}{T\Delta\delta}}$$

Die Probe wird anschließend unter den gleichen Bedingungen gemessen und das effektive magnetische Moment μ_{eff} der Substanz bestimmt (Gleichung 26).

Für die Messung wird ein spezieller Aufbau verwendet, bestehend aus zwei Röhren, die ineinander stecken. In dem äußeren Rohr befindet sich die paramagnetische Lösung, sowie ein inerte Standard, zumeist TMS. Die Konzentration der Lösung muss bekannt sein. In dem inneren Röhren liegt nur das verwendete Lösungsmittel mit dem Standard vor. Innerhalb eines *Evans*-NMR Experiments sind, im Gegensatz zu den anderen NMR-Methoden, nicht die Signale der Probe von Interesse, sondern nur die des zugegebenen Standards. Es werden prinzipiell zwei Messungen in einer durchgeführt, einmal der Standard in einer diamagnetischen Umgebung und gleichzeitig in einer paramagnetischen Umgebung. Die Signale des Standards weisen unterschiedliche Verschiebungen auf, die wiederum Rückschlüsse auf die paramagnetische Umgebung und somit auf die zu untersuchende Verbindung zu lassen.

3.3.3 Messmethoden zur Bestimmung des magnetischen Verhaltens

3.3.3.1 Magnetometer mit vibrierender Probe (VSM)

Die zu untersuchende magnetische Probe wird in ein homogenes Magnetfeld eingebracht. Für die Untersuchung ist es sinnvoll, dass der Probenhalter nur eine geringe Magnetisierung aufweist. Es wird daher Kupfer verwendet, um die Messungen so wenig wie möglich zu beeinflussen. Das äußere Magnetfeld, das mit der Probe in Wechselwirkung tritt, wird mittels eines Elektromagneten erzeugt. Die Probe, die an dem Probenhalter fixiert ist, wird mit Hilfe eines Piezo-Elements in periodische Schwingung versetzt. Aufgrund dieser Schwingung des Probenhalters mit der paramagnetischen Probe, wird eine Änderung im magnetischen Fluss induziert. Diese Änderung lässt sich mittels Pickup-Spulen und eines Lock-in Verstärkers messen. Für die Kalibrierung des Gerätes ist es nötig eine Referenz-Messung mit einer Probe durchzuführen. Diese Probe muss bekannte, magnetische Eigenschaften aufweisen.^[45]

3.3.3.1.1 Auswertung der magnetischen Messungen

Es ist nötig, die Werte der Magnetisierung M zu normieren, hierfür wird das Feld H als Bezugsgröße verwendet (Gleichung 2). Auf diesem Weg ist es möglich, eine Aussage über die magnetische Volumenssuszeptibilität χ_V zu treffen. Die diamagnetische Korrektur des Probenhalters wird experimentell bestimmt und von den Messwerten abgezogen. Aufgrund der Probenpräparation ist die Masse m der zu bestimmenden magnetischen Probe bekannt. Es spielt darüber hinaus auch die molare Masse M_M der Probe eine Rolle. Mit Hilfe dieser Variablen, lässt sich die molekulare Suszeptibilität χ_m bestimmen, allerdings muss sie noch mit Hilfe der *Pascal*-Konstanten korrigiert werden (Gleichung 28).^[45]

Gleichung 28:
$$\chi_m = \frac{\chi_V M_M}{m}$$

Die *Pascal*-Konstanten lassen sich, mit Hilfe von tabellarischen Werten bestimmen (Gleichung 29).^[46]

Gleichung 29:
$$\chi_D = \sum_i \chi_{Di} + \sum_i \lambda_i$$

3.3.3.2 Kondo-Effekt

Paramagnetische Verunreinigungen verursachen Störungen in Metallen. *Kondo* konnte mittels der Störungstheorie zeigen, dass der elektrische Widerstand bei tiefen Temperaturen logarithmisch divergiert. Dies ist auf magnetische Störstellen zurückzuführen, die Leitungselektronen werden an den lokalisierten Elektronen der magnetischen Verunreinigung gestreut. Aufgrund dieser Streuung entsteht ein Widerstandsminimum das in Abhängigkeit von seiner Temperatur und dem *Kondo*-Effekt wie folgt beschrieben wird (

Gleichung 30).^[47]

Gleichung 30:
$$\rho(T) = \rho_0 + \alpha T^2 c_m \ln \frac{\mu}{T} + bT^5$$

3.3.4 Cyclovoltammetrie

Bei der Cyclovoltammetrie (CV) handelt es sich um eine elektrochemische Untersuchungsmethode. Mit Hilfe dieser Technik ist es möglich, die elektrochemischen Potentiale sowie kinetische und thermodynamische Kenngrößen zu bestimmen. Darüber hinaus kann die CV genutzt werden, um Mechanismen elektrochemischer Reaktionen aufzuklären. Die Messzelle besteht aus drei Elektroden (Referenz-, Arbeits- und eine Gegenelektrode). Die Messungen werden gegen einen Standard referenziert, diese Referenz ist zumeist Ferrocen (FcH) (**22**, Abbildung 12). Bei der Durchführung einer Messung, wird an der Arbeitselektrode eine Dreiecksspannung angelegt, hierbei wird das Potential bis zu einem bestimmten Wert erhöht und anschließend wieder zu dem Ausgangspunkt zurück gefahren. Es ist auf diese Weise möglich, elektrochemisch aktive Verbindungen zu detektieren, die in der Messlösung vorliegen. Der gemessene Strom (I) wird graphisch gegen das Potential (E) dargestellt. Prinzipiell sind die Messparameter sehr flexibel, die Messungen können in beide Richtungen, sowie bei beliebiger Spannung durchgeführt werden. Es ist allerdings nötig die Parameter im Vorfeld zu prüfen, da sie von dem Lösungsmittel beschränkt werden und die zu untersuchende Substanz ihr charakteristisches Redox-Verhalten in diesem Potentialbereich aufweist. Die Messung der Probe durchläuft zunächst eine negative Potentialveränderung, hierbei wird die zu untersuchende Substanz reduziert (pa). Indem die Substanz wieder oxidiert wird gelangt die Substanz wieder zu dem Ausgangspunkt des Potentials zurück. Dies zeigt ob die Oxidation/Reduktion der Verbindung einen reversiblen Charakter aufweist. Wenn die Teilprozesse des gemessenen Stroms zunächst gleich groß sind lässt dies den Schluss zu, dass bei den jeweiligen Prozessen die gleiche Anzahl an Elektronen übertragen werden. Darüber hinaus lässt sich aus der Differenz der Maxima der Teilprozesse ΔE_p bestimmen (Gleichung 31).^[48]

Gleichung 31:
$$\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa}$$

Es wird im Allgemeinen zwischen drei Elektrodenreaktionen unterschieden. Im Falle einer reversiblen Reaktion, weist der heterogene Ladungstransfer eine Größe auf, die sich an der Phasengrenze zu der Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichtes bewegt. Da die Elektrodenreaktion diffusionskontrolliert abläuft, ist es möglich sie mittels der *Nernstschen* Gleichung zu beschreiben (Gleichung 32).

Gleichung 32:
$$\Delta E = E^0 \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}$$

Die reversiblen Prozesse lassen sich mit Hilfe folgender Kriterien quantitativ beschreiben und analysieren. Die Spannungsspitzen E_{pa} und E_{pc} werden nicht von der Vorschubgeschwindigkeit v beeinflusst. Die Differenz der Peakspannung ΔE (Gleichung 32) wird bei Raumtemperatur für eine Ein-Elektronen-Reaktion mit 56.5 mV in Gleichung 33 beschrieben.

Gleichung 33:
$$\Delta E = \frac{2.3 RT}{nF} = \frac{56.5}{n} \text{ mV (25 } ^\circ\text{C)}$$

In erster Näherung ist das Verhältnis der Stromspitzen $i_{pa}/i_{pc} \approx 1$. Die Stromspitzen i_{pa} und i_{pc} verhalten sich proportional zu der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit. Dieses Verhalten ist unter realen Bedingungen allerdings nur selten zu beobachten, da

die elektrische Spannung selten den Wert von 56.5 mV besitzt, sondern meistens um 10-20 mV überschritten wird. Dieses Überschreiten lässt sich damit erklären, dass der elektrische Widerstand der Lösung nicht vollständig kompensiert wird. Darüber hinaus nehmen das Leitsalz und das Lösungsmittel ebenfalls Einfluss auf ΔE_p . Die irreversiblen Prozesse zeigen kein analoges Verhalten, es ist allerdings nicht möglich, eine eindeutige Grenze zwischen den unterschiedlichen Prozessen zu ermitteln. Aus diesem Grund ist es nötig, in einigen Fällen mehrere Messungen mit unterschiedlichen Parametern durchzuführen. Dieses Phänomen führt zu der Einteilung der quasi-reversiblen Redoxreaktionen. Sie weisen mit steigender Vorschubgeschwindigkeit eine Zunahme von ΔE_p auf. Das vorliegende Verhältnis von i_{pa} zu i_{pc} bleibt trotzdem konstant bei einem Wert von 1. Das Lösungsmittel sowie das Elektrodenmaterial nimmt Einfluss auf die Reversibilität der Reaktion. Bei eindeutig irreversiblen Redoxprozessen ist es nicht möglich, eine rückläufige Reaktion zu detektieren. Ein anderes Verhalten, das bei dieser Art der Reaktionen auftreten kann, ist das Auftreten von neuen Signalen. Verbindungen mit mehreren Redoxzentren sind von besonderem Interesse. Es ist möglich mittels der Cyclovoltammetrie die elektronischen Wechselwirkungen zwischen diesen redoxaktiven Zentren zu untersuchen. In Abhängigkeit von der Interaktion der Redoxzentren innerhalb eines Moleküls variieren die Wechselwirkungen von stark über schwach bis hin zu keiner Interaktion zwischen den Redoxzentren. Die Unterscheidung zwischen einem Zwei-Elektronen-Prozess und zwei Ein-Elektronen-Prozess hängt stark davon ab, ob die Redoxwellen separiert werden können. Dies ist wiederum von dem Delokalisierungsgrad der Ladung der monokationischen Zwischenstufe abhängig. Es wurden von *Robin* und *Day* drei Klassen zur Einteilung dieser Prozesse postuliert.^[49]

In Klasse I werden die Prozesse eingeordnet in denen eine lokalisierte Ladung auftritt. Die Redoxzentren weisen keine Wechselwirkungen untereinander auf und aus diesem Grund wird nur eine Redoxwelle detektiert.

Die Klasse II beschreibt den Fall der schwachen Delokalisierung, es treten schwache Wechselwirkungen zwischen den Redoxzentren auf; dies führt zu einer Überlagerung der Redoxwellen. Die Klasse II weist eindeutig voneinander separierbare Redoxwellen auf. Es ist darüber hinaus zu erwähnen, dass die Zuordnung in die Klassen I und II nicht automatisch eine Kommunikation über das Bindungssystem bedeutet.^[50]

In Klasse III beschreibt den Fall, dass die Redoxzentren identisch sind und die elektronische Kopplung sehr hoch ist. Dies führt zu separierten Redoxwellen für die gemischtvalente Spezies. Somit unterscheiden sich diese gemischtvalenten Spezies erheblich von denen mit isolierten Zentren.

3.4 Kenntnisstand

3.4.1 Cobaltocen und Cobaltocenderivate

Cobaltocen (**1**) gehört zur Verbindungsklasse der Metallocene. Metallocene sind wichtige Vertreter der Sandwichkomplexe. Charakteristisch sind die parallel angeordneten Liganden die das Metall koordinieren. Beispiele für Sandwich-Komplexe sind in Abbildung 12 gezeigt.^[37]

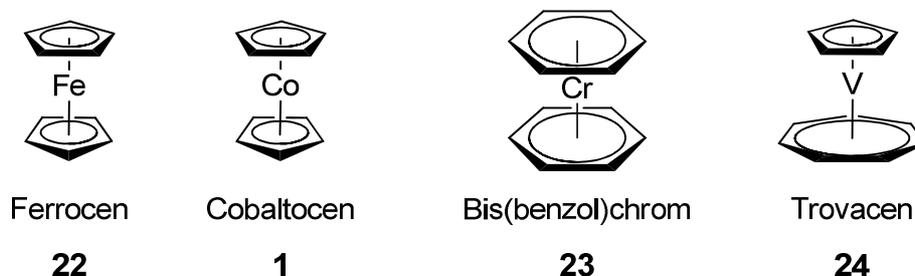


Abbildung 12: Vier Beispiele aus der Verbindungsklasse der Sandwich-Komplexe.^[37]

Das Cobaltocen (**1**) wurde erstmals von *E.O. Fischer* 1953 synthetisiert und charakterisiert und postuliert.^[51] Seit der ersten Darstellung von Cobaltocen (**1**) hat sich der Kenntnisstand über dessen Molekülstruktur, dem Redoxverhalten, sowie seinen elektronischen und magnetischen Eigenschaften stark erweitert.^[37,49] Cobaltocen (**1**) ist ein 19 Valenzelektronenkomplex, dieser besitzt eine ungepaartes Elektron im antibindenden Orbital e_{1g}^* (Abbildung 13).^[37]

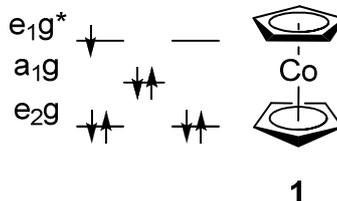


Abbildung 13: Das MO-Schema von Cobaltocen um die Position des antibindenden Elektrons hervorzuheben.^[37]

Das Cobalt besitzt im Cobaltocen (**1**) formal die Oxidationsstufe +2, es sind aber auch andere Oxidationsstufen (Co(III) **25** und Co(I) **26**) der Cobaltocen-Derivate bekannt (Abbildung 14).^[37]

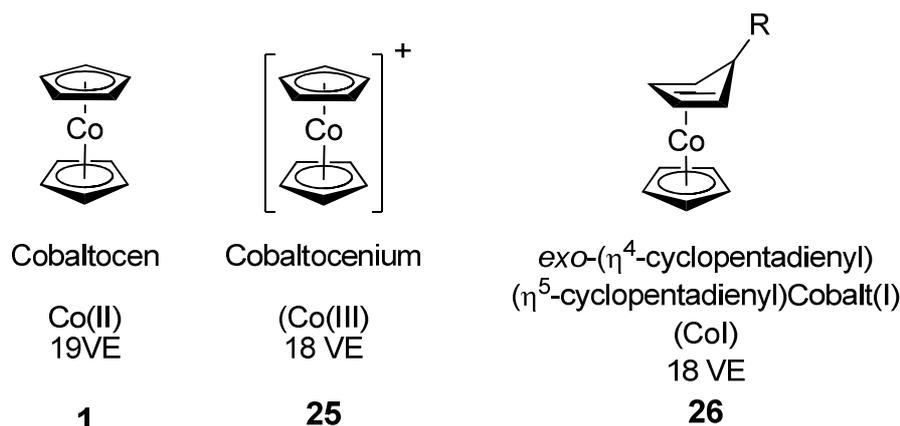


Abbildung 14: Verschiedene Cobaltocen-Derivate mit unterschiedlichen Oxidationsstufen des Cobalts.^[37]

Weber konnte mittels der ESR-Spektroskopie umfangreiche Erkenntnisse über die elektronische Konfiguration des Cobaltocens (**1**) erhalten.^[52] Das Cobaltocen (**1**) besitzt einen zweifach entarteten Grundzustand e_{1g} , der Ligandenanteil der Grenzorbitale beträgt ca. 40 %. Diese Entartung führt dazu, dass die Signale bei der ESR-Messung erst bei sehr geringen Temperaturen detektiert werden können. Die Linienbreite ist oberhalb von 30 K zu stark verbreitert. Der g -Faktor ist stark von dem *Jahn-Teller*-Effekt abhängig. *Weber* konnte zeigen, dass bei verdünnten Proben eine sehr breite Verteilung für die g -Faktoren mit sehr unterschiedlichen Anisotropien auftreten.^[52,53] Mittels Einkristallmessungen wurde ein 2000 G breites Signal mit einem g -Faktor von 1.6-1.7 bestimmt. Das Cobaltocen (**1**) weist einen paramagnetischen Charakter bei magnetischen Messungen auf.^[53] *König* konnte bereits 1978 zeigen, dass Cobaltocen (**1**) bei magnetischen Messungen in einer graphischen Darstellung ($1/\chi$ gegen T) oberhalb von 25 K *Curie-Weiss*-Verhalten mit $\Theta \approx -15$ K zeigt. Unterhalb dieser Temperatur befolgt Cobaltocen (**1**) das *Curie*-Gesetz. Bei der Betrachtung des magnetischen Momentes μ_{eff} in Abhängigkeit von der Temperatur ist zu sehen, dass eine lineare Veränderung von Raumtemperatur ($1.73 \mu\text{B}$) bis 12 K ($1.45 \mu\text{B}$) auftritt. Anschließend bleibt die Magnetisierung zunächst annähernd konstant bis zu 3 K. Ab da kommt es zu einem rapiden Abfallen des magnetischen Momentes μ_{eff} bis zu der Temperatur von 1 K.^[54] Diese Veränderung bei niedrigen Temperaturen ist ein charakteristisches Verhalten eines Paramagneten. Die lineare Veränderung des magnetischen Momentes zwischen 300 K und 12 K wird auf den *Jahn-Teller*-Effekt und die daraus resultierende Ligandenfeldverzerrung zurückgeführt.^[55] Cobaltocen-Derivate, die mit Alkylgruppen substituiert sind, zeigen keine signifikanten Unterschiede im magnetischen Verhalten. Das Decamethylcobaltocen (**27**) (Abbildung 15) zeigt ein analoges Verhalten zum Cobaltocen (**1**); es besitzt allerdings ein um $1.5 \mu\text{B}$ geringeres magnetisches Moment.^[56] Cobaltocen-Derivate, die eine geringere Substitution aufweisen, zum Beispiel 1,1'-Dimethylcobaltocen (**28**) (Abbildung 15) und 1,1',2,2'-Tetramethylcobaltocen (**29**) (Abbildung 15), weisen ein Verhalten nach dem *Curie*-Gesetz auf. Alle Cobaltocen-Derivate zeigen ein paramagnetisches Verhalten bis zu sehr tiefen Temperaturen. Dieser Aspekt im magnetischen Verhalten lässt darauf schließen, dass die intermolekulare Kopplung nur von sehr geringer Größe ist und aus diesem Grund vernachlässigt werden kann. Die Abstände zwischen zwei Spin-Trägern

(Co-Kern) liegt in einem Bereich von 600 pm. Die auftretende Kopplung durch den Raum, die bei diesen Abständen zu finden ist, wird als sehr schwach eingestuft.^[56] Bei der Struktur der Cobaltocenophane (*ansa*-Cobaltocen) (Abbildung 15) liegt ein Spezialfall vor, bei diesen Strukturen sind die Cyclopentadienid-Liganden über eine Brücke miteinander verbunden. Die Brücke kann aus einem oder mehreren Atomen aufgebaut sein. Aufgrund dieser Brücke liegen die Liganden nicht mehr parallel zu einander vor, sondern sind gekippt. Diese strukturelle Veränderung wirkt sich auf die elektronische Struktur des Cobaltocen-Derivates (**30**) aus.^[57]

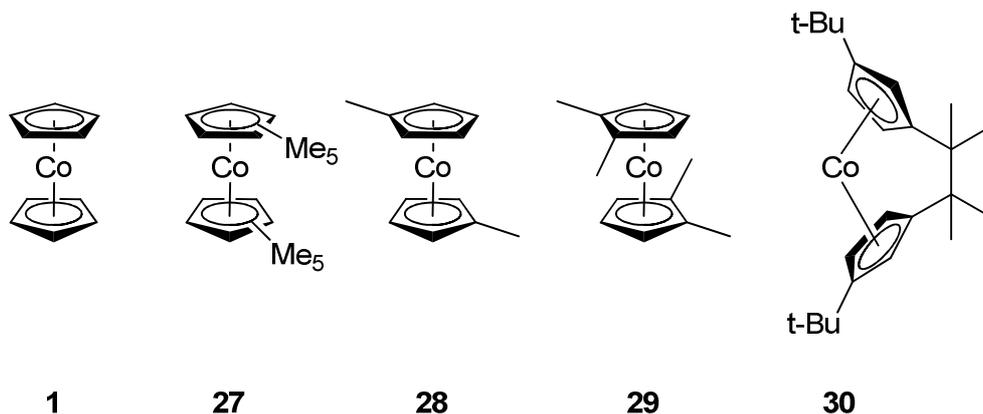
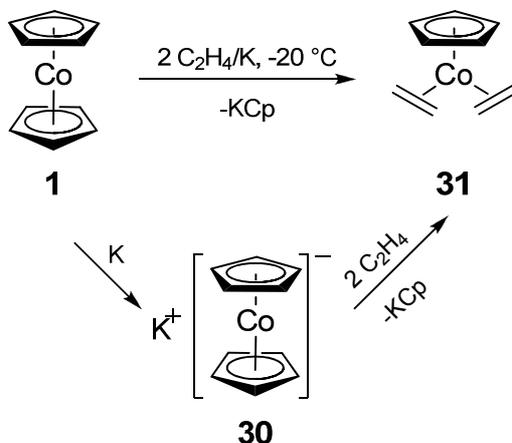


Abbildung 15: Verschiedene Cobaltocen-Derivate, die modifizierte Liganden aufweisen.^[56,57]

Aufgrund des negativen Reduktionspotentials des Cobaltocen/Cobaltocenium-Systems (**1/25**) (ca. -1.32 V gegen Ferrocen (**22**)), wird dieses häufig als Reduktionsmittel genutzt.^[58] Das Cobaltocenium (**25**), das sich bei der Redoxreaktion bildet, ist ein stabiles Kation und isoelektronisch zu Ferrocen (**22**). Cyclovoltammetrische Messungen zeigten, dass Cobaltocen (**1**) ein reversibles Redoxverhalten besitzt. Darüber hinaus ist es möglich Cobaltocen (**1**) zu dem Cobaltocen-Anion **30** zu reduzieren. Es ist bisher noch nicht möglich das Cobaltocen-Anion zu isolieren. Diese Spezies wird als Intermediat bei der Darstellung des Bis(η^2 -ethene)-(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt **31** genutzt. Das Cobaltocen (**1**) geht zunächst in das reduzierte Intermediat über, das anschließend in einem Ligandenaustausch zur Bildung des Produktes führt. Die Reaktion ist in dem Schema 4 gezeigt.^[59]



Schema 4: Darstellung des Bis(η^2 -ethene)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt über das Cobaltocenat als Intermediat.^[59]

Die Vielfältigkeit der Cobaltocenderivate spiegelt deren Anwendungsmöglichkeiten wider. Das Verhalten der unterschiedlichen Spezies wird in den Bereichen der Katalyse, nichtlinearen Optik und natürlich auch im Bereich des Magnetismus wissenschaftlich untersucht. Darüber hinaus findet es in der Polymerchemie im Bereich der Katalysetechnik Anwendung. Strukturbeispiele sind in Abbildung 16 dargestellt.^[59-61]

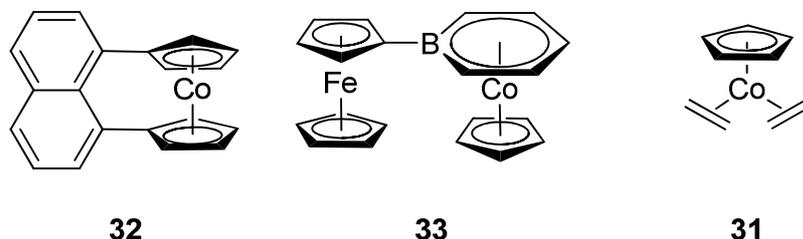
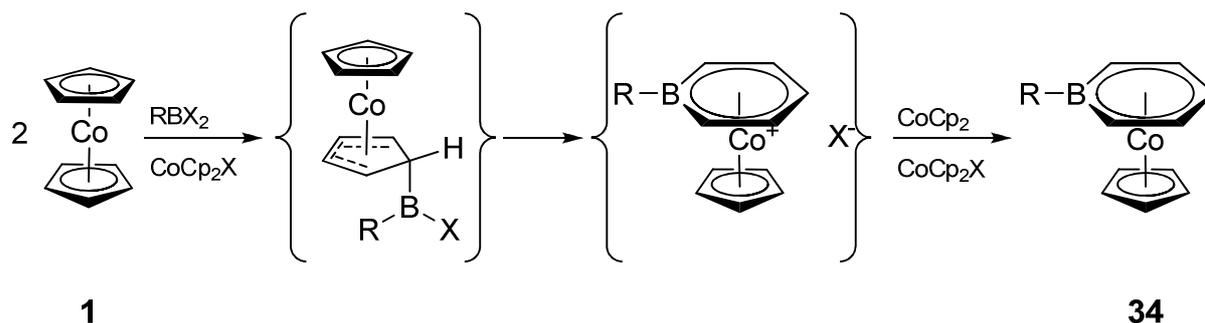


Abbildung 16: Ansa-Cobaltocen (**32**)^[62], NLO-aktives Cobaltocen-Derivat. (**33**)^[61] Cobaltocen-Derivat (**31**)^[59] das als Katalysator für die 2+2+2-Cycloaddition eingesetzt wird.

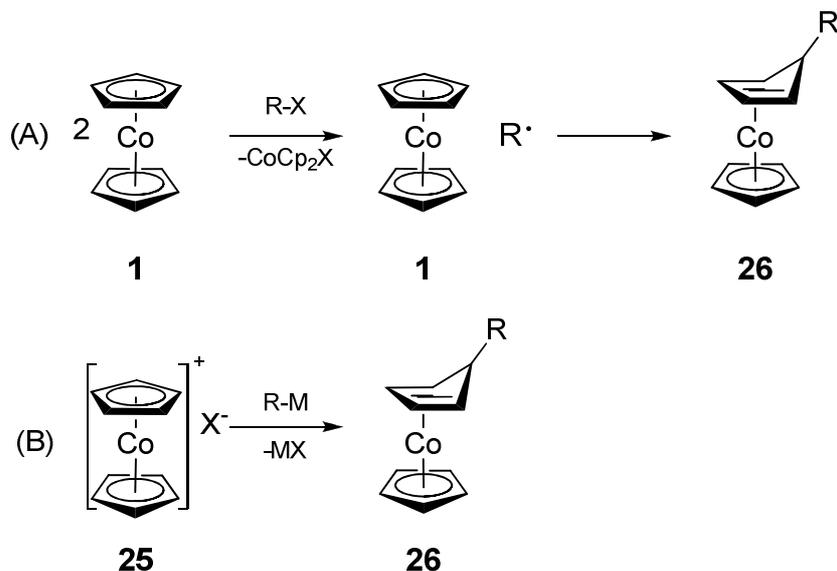
Die (η^6 -Boratabenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt-Komplexe **33** (Abbildung 16) stellen eine besondere Gruppe von Cobaltocen-Derivaten dar.^[61] Sie weisen, genau wie das Bis(η^2 -ethen)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt **31**, keine zwei Cyclopentadienyl-Liganden auf. Der Boratabenzol-Ligand wird allerdings nicht analog durch eine Liganden-Austausch-Reaktion auf das Cobalt übertragen. In dem Schema 5 ist der Mechanismus für die Bildung von dem (η^6 -Boratabenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt-Komplex **34** dargestellt.



Schema 5: Der postulierte Mechanismus zur Darstellung des (η^6 -Boratabenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt-Komplexes **34**.^[63]

Innerhalb der Synthese werden drei Cobaltocene (**1**) benötigt, um ein (η^6 -Boratabenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt-Komplex **34** zu bilden. Das Cobaltocen (**1**) ist innerhalb der Reaktion das Edukt, sowie das benötigte Reduktionsmittel. Bei der Umsetzung zweier Cobaltocene (**1**) abstrahiert eines der formalen X^- des Organylborodihalogenides unter Bildung eines Cobaltoceniums **25**. Das zweite Cobaltocen (**1**) geht eine Addition mit dem Bororganyl ein. Es ist zu vermuten, dass es analog zur Reaktion zwischen einem Halogenalkan und einem Cobaltocen zu einer Addition in *exo*-Position kommt und das Cobalt formal die Oxidationstufe +1 erlangt. Da dieses Zwischenprodukt nicht stabil ist, kommt es zu einer bemerkenswerten Umlagerungsreaktion, die zur Bildung des Boratabenzol-Liganden führt. Der Cobalt(III)-Boratabenzol-Komplex wird in einem letzten Schritt mittels Cobaltocen (**1**) zu dem Co(II)-Komplex **34** reduziert. Wird das Cobaltocen (**1**) im Unterschuß eingesetzt, ist es möglich beide Cp-Liganden in einen Boratabenzol-Liganden zu überführen.

Das Reaktionsschema der Addition an den Cp-Liganden ist auch in der Darstellung anderer Cobaltocen-Derivate **27** bekannt (Schema 6).^[37]



Schema 6: Zwei unterschiedliche Synthese-Prinzipien für die Bildung eines stabilen exo-(η⁴-cyclopentadienyl)(η⁵-cyclopentadienyl)cobalt(I)-Komplexes (**26**).^[37,64,65]

Bei der Umsetzung zwischen dem Halogenorganyl (Schema 6A) und dem Cobaltocen (**1**) werden zwei unterschiedliche Cobaltocen-Derivate gebildet. Das erste Cobaltocen (**1**) wird zum Cobaltocenium **25** oxidiert, das zweite Cobaltocen (**1**) addiert das Organylradikal und bildet das exo-(η⁴-cyclopentadienyl)(η⁵-cyclopentadienyl)cobalt(I) **26**. Bei diesem Schritt handelt es sich um eine radikalische Addition.^[37] Bei einem anderen Syntheseweg (Schema 6B), wird das Cobaltocenium **25** in exo-Stellung am Cp-Liganden von einem Lithiumalkyl nucleophil angegriffen. *Fischer et al.* beschrieben die Bildung eines *endo*-Additionsprodukt am Cobaltocenium **25**, dieses Ergebnis konnte bisher nicht bestätigt werden.^[66] Für die Darstellung von Cobaltocen-Derivaten werden auch Halb-Sandwich-Cobalt-Komplexe eingesetzt. Ein häufig verwendetes Übertragungsreagenz ist das (η⁵-Penta-methylcyclopentadienyl)(acetylacetonato)cobalt [Cp*Coacac], an Cobaltocenderivate darstellbar sind, die unterschiedliche Cp-Ligandenaufweisen.^[62] Beispiele für Cobaltocenderivate aus [Cp*Coacac] sind in Abbildung 17 zu sehen.

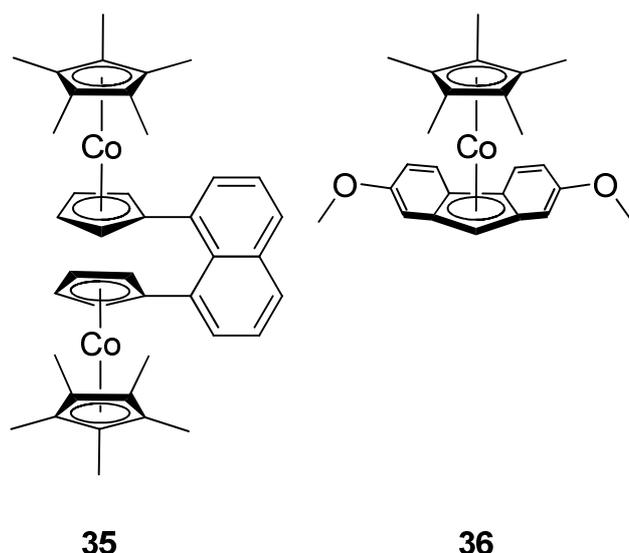
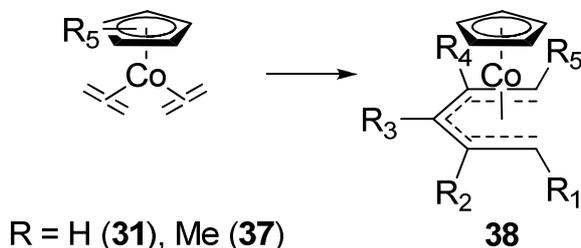


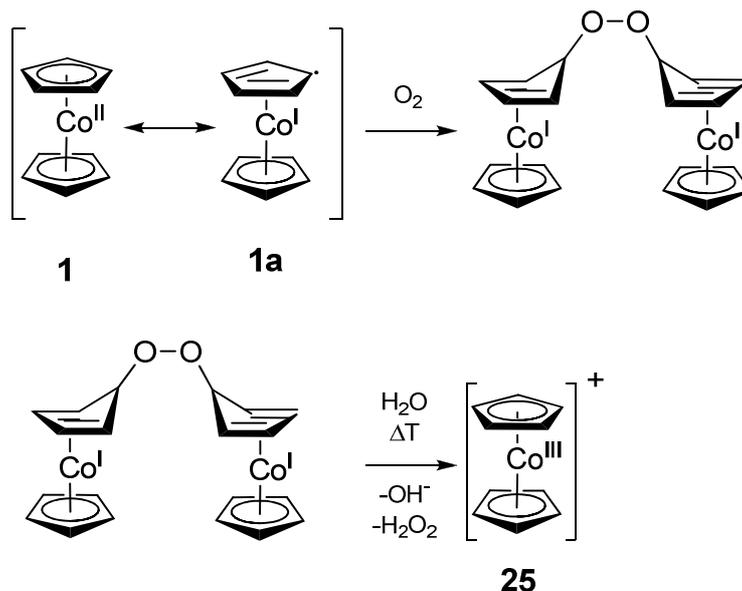
Abbildung 17: Beispiele für Cobaltocen-Derivate, die mittels $[\text{Cp}^*\text{Coacac}]$ dargestellt werden.^[62,67]

Auch andere Cobalt-Halb-Sandwich-Komplexe sind als Übertragungsreagenz nutzbar, das Bis(η^2 -ethene)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**31**). Dieser Cobalt-Halbsandwich-Komplex wird allerdings viel mehr in der Metallkatalyse eingesetzt im speziellen in der 2+2+2-Cycloaddition bekannt.^[59,68] Der Co(I)-Komplex **31** wird auf Diene übertragen. Der ausschlaggebende Unterschied zwischen dem Ethen-Liganden gegenüber eines Diens ist der chelatisierende Charakter des Diens. Ein Beispiel für die Bildung eines solchen Cobaltocen-Derivates **38** ist in dem Schema 7 dargestellt.^[69]



Schema 7: Cobaltocen-Derivate, die mittels Liganden-Austausch aus Bis(η^2 -ethene)-(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt-Derivaten gebildet werden.^[69]

Dies sind nur einige Beispiele für die Möglichkeiten die bei der Darstellung von Cobaltocen-Derivaten zur Verfügung stehen. Cobaltocen (**1**) kann mittels Oxidationsmitteln, wie Iod, in das entsprechende Cobaltoceniumiodid **10** überführt werden. Die Cobaltocenium-Salze **25** des Hexafluoridophosphates ($[\text{CoCp}_2]\text{PF}_6$) werden auf einem anderen Weg dargestellt.^[37,58] Cobaltocen (**1**) wird in Wasser unter Anwesenheit von physikalisch gelösten Sauerstoff in das Cobaltocenium **25** überführt und anschließend als PF_6 -Salz isoliert. Die Cyclopentadienyl-Liganden des Cobaltocens (**1**) sind η^5 an das Cobalt gebunden. Es ist möglich Cobaltocen (**1**) auch als η^4 - η^5 -Verbindung **1a** zu beschreiben. In dieser Grenzstruktur liegt das Cobalt nicht mehr als 19 VE vor, sondern als 18 VE. Es bildet in diesem Fall ein organisches Radikal aus. Dieses Radikal kann mit dem Biradikal (Sauerstoff) ein zweikernigen η^4 Komplex ausbilden. Da diese Verbindung nur bei niedrigen Temperaturen stabil ist, zerfällt sie in das Cobaltocenium **25** sowie in Wasserstoffperoxid und Hydroxid (Schema 8).^[37]



Schema 8: Oxidation von Cobaltocen (1) zu Cobaltocenium (25) in Wasser.^[37]

3.4.2 Mehrkernige verbrückte Sandwichkomplexe

Metall-Metall-Wechselwirkungen wurden hierbei umfangreich an unterschiedlichen mehrkernigen Sandwichkomplexen untersucht. Die dabei auftretenden Phänomene der Metall-Metall Wechselwirkung stehen im engen Zusammenhang mit Struktur und den Abständen zwischen den Metallzentren. Es gibt Komplexe die eine rein elektrostatische Wechselwirkung aufweisen, andere zeigen eine komplette Delokalisierung ungepaarter Elektronen über alle Metallzentren. In der Regel ist für Komplexe mit einem geringen Metall-Metall-Abstand eine stärkere Kommunikation zu erwarten. In solchen Strukturen spielen „*through-bond*“ sowie „*through-space*“ Wechselwirkungen eine wichtige Rolle.^[39,70] Bei der Kommunikation, die dem *through-bond*-Effekt unterworfen ist, findet die Wechselwirkung über die Brücke statt (Kapitel 3.2.4).^[71,72]

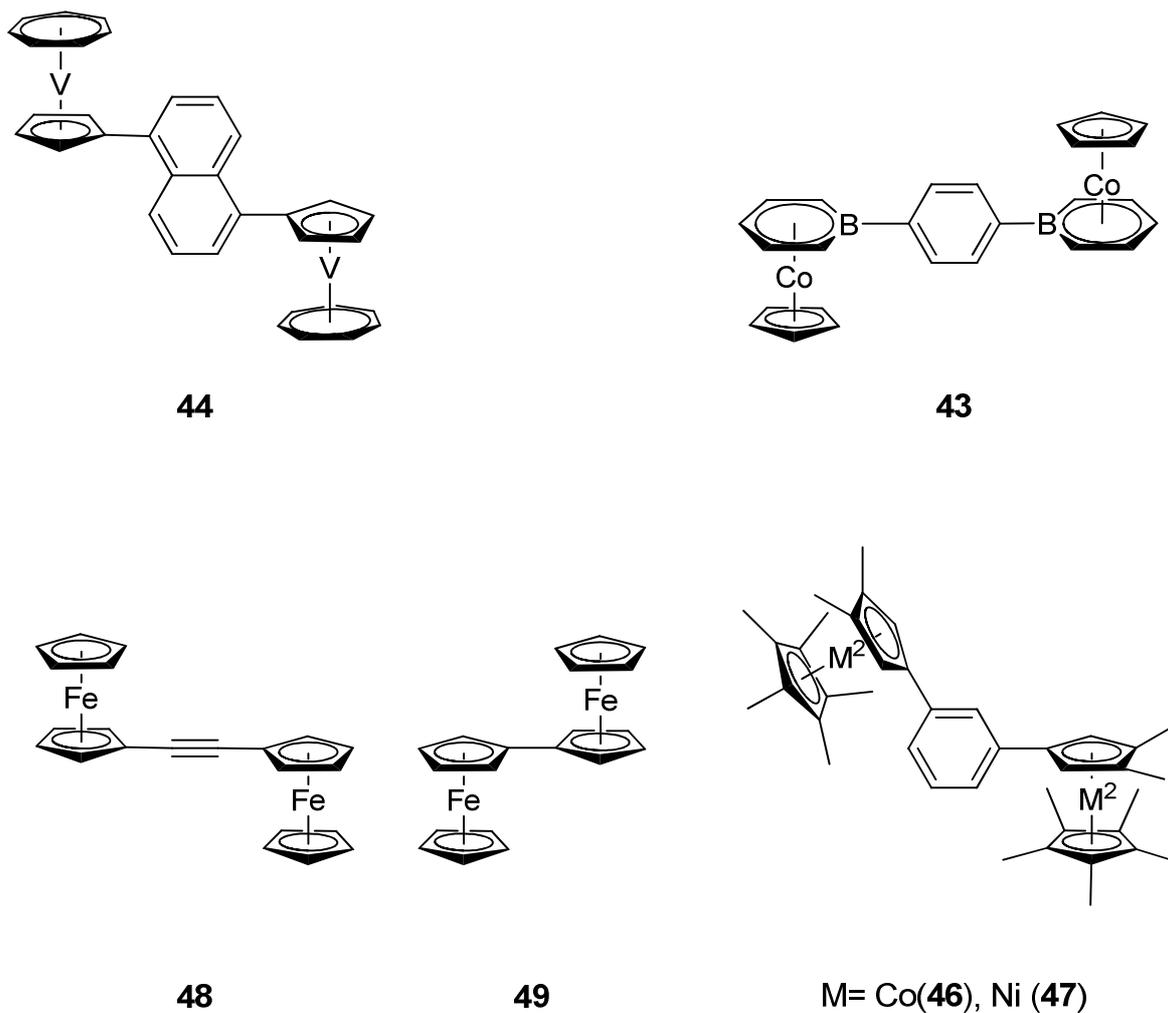


Abbildung 18: Zweikeringige Komplexe die einen *through-bond*-Effekt aufweisen. 1,4-Bis(vacene)[5]naphthalin (**44**),^[39] 1,4-Bis[(η^6 -Boratabenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt]benzol,^[72] 1,2-Bisferrocenylacetylen,^[73] 1,1'-Biferrocen (**45**),^[74] 1,3-Benzolverbrückte paramagnetische Metallocenderivate (**46,47**).^[71]

Die „*through-space*“ Wechselwirkung benötigt einen geringen Abstand für die direkte Interaktion, da sie durch den Raum erfolgt (Abbildung 20).

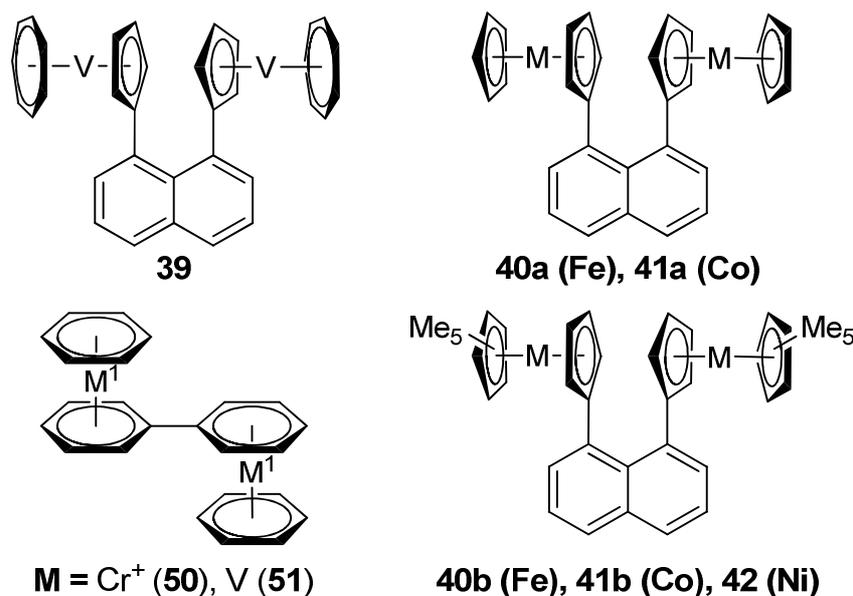


Abbildung 19: Zweikernige Komplexe die eine *through-space* Wechselwirkung aufweisen.^[39,62,70,75,76]

Sandwichkomplexe, die eine planare Anordnung zwischen den Liganden zueinander aufweisen und deren Brücke ein delocalisiertes π -Stacking begünstigt, wie die Brücke des 1,4-Benzols **43**, zeigen eine ausgeprägte elektronische Kommunikation zwischen den Metalzentren.^[71,72]

3.4.2.1 Sandwichkomplexe mit 1,8-Naphthalin-Klammern

Die 1,8-Naphthalin-Klammer ist ein strukturgebendes Brückenelement. Mittels des 1,8-Naphthalins werden zwei Sandwichkomplexe in eine „*Head to Head*“-Anordnung gezwungen (**39-42**). Im Gegensatz zu den Fulvalen-Brücken **49** sind die Komplexe **39-42** nicht in der Lage, eine andere Konformation einzunehmen, in der nur eine Kommunikation über den verbrückenden Liganden möglich ist. Die „*Head to Head*“ fixierten Komplexe weisen eine *through-space* Kommunikation auf. *Elschenbroich et al.* zeigten, dass zwei paramagnetische Trovacene, die in 1,8-Position am Naphthalin gebunden sind, antiferromagnetisch miteinander koppeln. Erklären lässt sich dieses Verhalten mit dem Modell in der Abbildung 20.^[39]

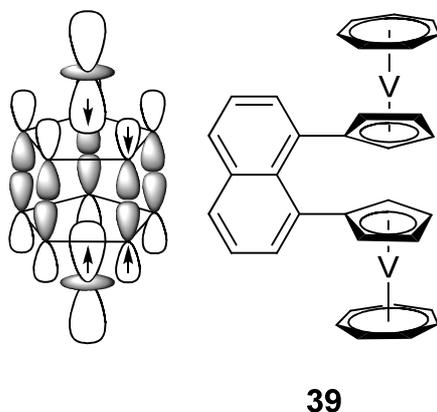


Abbildung 20: Das Modell der auftretenden Kommunikation, die innerhalb der Vanadium-Kerne in dem 1,8-di([5]trovacenyl)Naphthalin (**39**) zu finden ist.^[39]

Das Dicobaltocen- **41 a,b** und das Dinickelocen-Analogon **42** (Abbildung 19) weisen ebenfalls ein antiferromagnetisches Verhalten auf.^[62,70] Das die Intermolekulare Kommunikation in zweikernigen Komplexen nicht maßgebend mit dem Abstand korreliert, zeigten die Untersuchungen in der Gruppe *Elschenbroich* anhand der 1,5- und der 1,8- Di([5]trovacenyl) substituierten Naphthalinverbindungen.^[39]

3.4.2.2 Fulvalen und Biphenylkomplexe

Sandwich-Komplexe, die über ein Fulvalen **49** oder eine Biphenyl Brücke **50-51** mit einander verbunden sind, weisen eine sehr interessante Grundstruktur auf. Die Sandwichkomplexe sind nur über eine Einfachbindung miteinander verbunden.^[76-78] Das Biferrocenyl **45** (Abbildung 21) kann als Modellverbindungen für die Gruppe der Bis-(cyclopentadienylmetall)-fulvalen-Komplexe **49** herangezogen werden.^[77,79] Dies ist der Grund für die Tatsache, dass sie ausführlich in Bezug auf ihre elektronischen, sowie ihre magnetischen Eigenschaften untersucht wurden.^[80] Die biphenylverbrückten Sandwich-Komplexe **50,51** stellen eine analoge Spezies dar. Sie zeigen ein vergleichbares Verhalten. Es sind allerdings, im Gegensatz zu den Metallocen-Derivaten, keine Mehrkerner mit $n \geq 3$ bekannt. Das Ferrocen **22** besitzt eine große Bandbreite an strukturellen Modellverbindungen. Das Biferrocenyl **49** zeigt in einem Cyclovoltammogramm für die erste und die zweite Oxidation jeweils einen Ein-Elektronen-Übergang, deren Separation $E_{1/2} = 330$ mV beträgt. Das 1,1'-Biferrocenyl (45) zeigt ein analoges Redoxverhalten, die Übergänge betragen $E_{1/2} = 290$ mV und $E_{1/2} = 380$ mV. Die Oxidation von Biferrocenyl **45** ist mit Bezochinon möglich und führt zur monokationischen einer gemischtvalenten Spezies. Diese Spezies zeigt in wässrigen Lösungen eine exponentiell, höhere Halbwertsdauer als das einkernige Ferrocenium. Die Halbwertszeit ($t_{1/2}$) des Ferroceniums beträgt 120 min bei einem pH-Wert von 7, für das 1,1'-Biferrocenyl (**45**) beträgt sie 168000 min. Dieser Anstieg der Halbwertszeit zeigt, dass es sich hierbei um ein sehr viel stabileres System handelt und dies durch die Delokalisierung der Ladung erklärt wird.^[79]

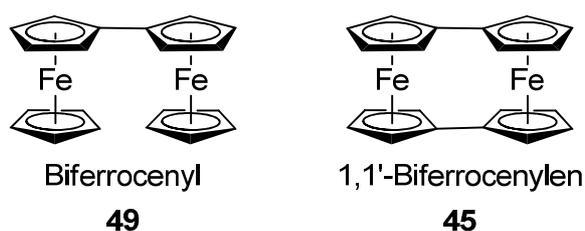


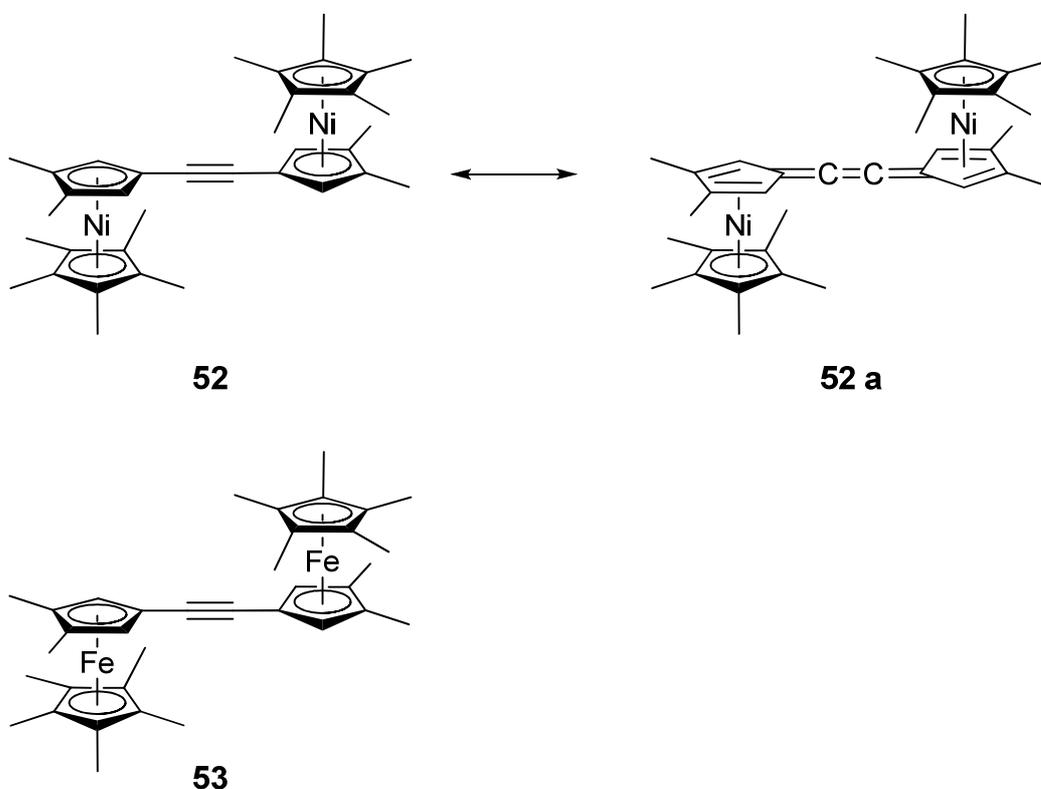
Abbildung 21: Zwei Biferrocen-Derivate die mittels Fulvalen verbrückt sind.

Hudeczek konnte, mit Hilfe VT-¹H-NMR-spektroskopischer Untersuchungen an Fulvalen(NiCp^*)₂, zeigen, dass die magnetischen Wechselwirkungen von diesen Verbindungen sehr klein sind. Die chemische Verschiebung, die in den ¹H-NMR (in Toluol-d₈) detektiert wurden, ähneln dem entsprechenden Monomer (CpNiCp^*).^[81]

3.4.2.3 Alkin verbrückte Metallocene

Die Struktur der Anordnung ist analog zu den Bismetallocenyl Grundkörper unter der Betrachtung, dass sie über eine Alkin-Brücke verbunden sind und nicht direkt über den

Cp-Liganden (Schema 9). Die Variation der Abstände zwischen den Metallkernen zeigt einen signifikanten Einfluss bei der Betrachtung der elektronischen Kommunikation zwischen diesen. Es kann die Faustregel aufgestellt werden, dass ein größerer Abstand eine geringere Kommunikation bewirkt. Die Auswirkung bei ungesättigten Brücken zeigt allerdings einen nicht so großen Einfluss wie bei deren Alkan-Analoga. Das Acetylenverbrückte Nickelocen-**52** und Ferrocen-Derivat (Schema 9) wurde von *Bunell et al.* dargestellt und untersucht. Die Untersuchung mittels Cyclovoltammetrie zeigte für das Ferrocen-Derivat **53** ein zweistufiges Cyclovoltammogramm. Für die beiden Redox-Schritte liegt ein $\Delta E_{1/2} = 160$ mV vor. Für das Nickelocen-Derivat wurde ein $\Delta E_{1/2} = 265$ mV gemessen. Diese Ergebnisse sind Indizien für eine relativ starke Metall-Metall-Wechselwirkung. Der Nickel-Komplex weist innerhalb seiner Molekülstruktur eine Besonderheit auf. Die C-Ni-Bindungen der Cp-Liganden-Brücke sind nicht gleich lang, es liegen drei längere und zwei kürzere Abstände vor. Dies spricht für eine η^4 -Struktur, die als mesomere Grenzstruktur mit der η^5 -Struktur vorliegt (Schema 9).^[82]



Schema 9: Die postulierte Struktur des acetylenverbrückten Metallocenderivates nach *Bunell et al.*^[82]

3.4.2.4 Benzolverbrückte Sandwich-Komplexe

Die Benzol-Brücke für zweikernige Sandwich-Komplexe ermöglicht drei Grundstrukturen, sie können in den Positionen *ortho*-, *meta*-, *para*-, über das Benzol verbunden werden; diese Grundstrukturen sind in Abbildung 22 gezeigt.

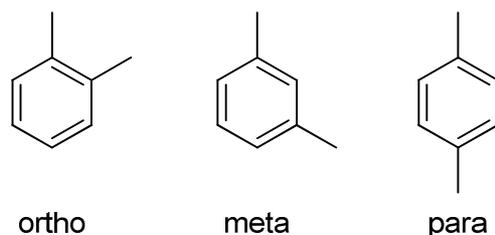


Abbildung 22: Die drei möglichen Brückenfunktionen für zweikernige Sandwichkomplexe, die mittels Benzol verbrückt sind.

Sandwich-Komplexe mit der Brücke 1,2-Benzol sind vom Ferrocen und Ruthenocen bekannt.^[6,83] Im Fall des Ferrocenderivates wurde die Interaktion zwischen den Eisenkernen in Bezug auf ihr Redoxverhalten untersucht. Das Redoxverhalten ist ein Indiz, um Aussagen über die intramolekulare Kommunikation zu gewinnen. Eine große Stabilität der gemischtvalenten Spezies zeigt, dass die Ladung über das Molekül stabilisiert wird. Die Stabilität wird unter anderem von der Position der Metallzentren bestimmt, deren Abständen zueinander, sowie durch das Auftreten einer elektrostatischen Interaktion. Die Tabelle 2 zeigt die Unterschiede indem Redoxverhalten der Bisferrocenylbenzolderivate.^[6]

Tabelle 2: Vergleich der Kommunikation der drei Bisferrocenylbenzol-Komplexe.^[6]

Verbindung	$E1$ (mV)	$E2$ (mV)	ΔE
1,2-Bisferrocenylbenzol	+20		-
1,3-Bisferrocenylbenzol(55)	+60		-
1,4-Bisferrocenylbenzol(54)	-10	+160	+170

Die Redoxpotentiale der unterschiedlichen Bisferrocenylbenzol-Derivate sind relativ ähnlich. Bemerkenswert ist, dass das Redoxpotential in Abhängigkeit von der Substitution des Aromaten variiert. Es ist darüber hinaus anzumerken, dass das 1,4-Bisferrocenylbenzol (**54**) separierte Redoxwellen aufweist. Dies ist bei dem 1,2- und dem 1,3- Ferrocenderivat (**55**) nicht zu erkennen. Dies zeigt wie unterschiedlich das Verhalten unterschiedlicher Metallocenderivate ist. Beispiele für die variable Vielfalt der 1,3- und 1,4-benzolverbrückten Sandwichkomplexe sind in Abbildung 23 gezeigt.

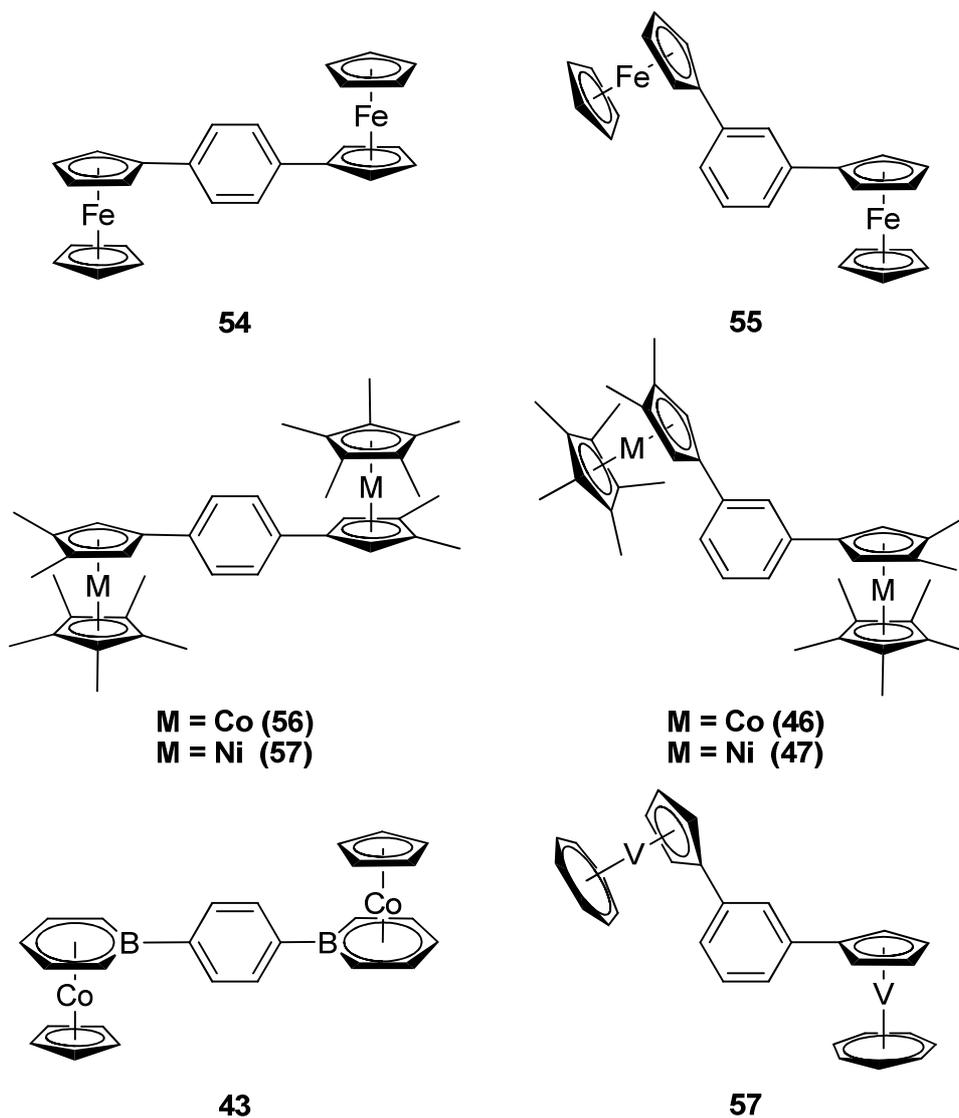
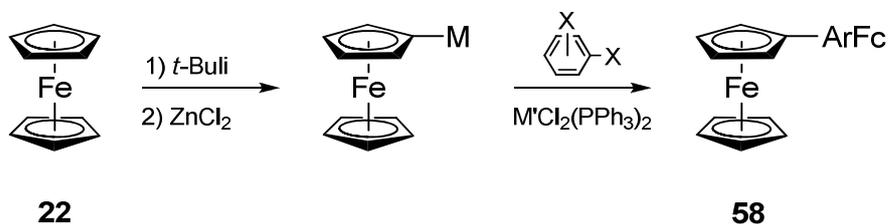


Abbildung 23: 1,3- und 1,4-Benzolverbrückte Sandwichkomplexe.^[6,39,71,82]

Die bereits erwähnten Ferrocenyl-Derivate **54**, **55** (Abbildung 23), die von *Iyoda* dargestellt wurden, zeigen auf eine sehr eindrucksvolle Weise wie effektiv *Negishi*-Kreuzkupplungen bei der Darstellung von Ferrocen-Derivaten **58** sind (Schema 10).^[6]



M = ZnCl
M' = Ni, Pd
Fc = Ferrocenyl

Schema 10: Darstellung eines benzolverbrückten Ferrocen-Derivates mittels *Negishi*-Kreuzkupplung.^[6]

Das Ferrocen (**22**) ist seit seiner ersten Beschreibung durch *Kealy, Pauson, Miller, Tebboth* und *Tremaine* ein sehr intensiv untersuchtes Metallocen.^[84] Das Ferrocen (**22**) besitzt eine sehr wichtige charakteristische Eigenschaft, es ist möglich Synthesen am Ferrocen (**22**) durchzuführen, die bereits am Benzol bekannt sind. Die *Negishi*-Kreuzkupplung (Schema 10) ist ein ideales Werkzeug für diese Produkte. Ferrocen (**22**) wird in einem ersten Schritt lithiiert und anschließend mit Hilfe des Zinkchlorides einer Transmetallierung unterworfen. Das Zinkorganyl ist nun in der Lage, das Ferrocenyl (Fc) mit Hilfe eines Katalysators ($M'Cl_2(PPh_3)_2$) gegen das Halogen (X) eines Dihalogenaromaten (ArX_2) auszutauschen. Die Modellverbindung **58** stellt die Grundlage für Polymere dar.^[6] Es sind noch andere Sandwich-Komplexe in der Lage, auf diese Weise übertragen zu werden. *Schiemann et al.* zeigten, dass 1,3-[5]-Trovacenylbenzol ebenfalls mittels *Negishi*-Kreuzkupplung auf das 1,3-Diodbenzol (**67a**) übertragen werden kann.^[37,39] Der gravierende Unterschied zwischen dem Trovacenyl und dem Ferrocenyl (Fc) ist nicht allein, dass das Trovacen zwei unterschiedliche Liganden aufweist, sondern dass es sich um einen 17 VE Komplex handelt der paramagnetisch ist.^[85,86] Ferrocen ist dagegen ein 18 VE-Komplex und ist daher diamagnetisch.^[86] Verbindungen, die einen paramagnetischen Charakter aufweisen und über einen Aromaten verbrückt sind, zeigen in Abhängigkeit von ihrer Position am Aromaten (1,3- oder 1,4-verbrückt), unterschiedliche Wechselwirkungen. Diese Wechselwirkungen werden schematisch in der Abbildung 24 dargestellt.^[71]

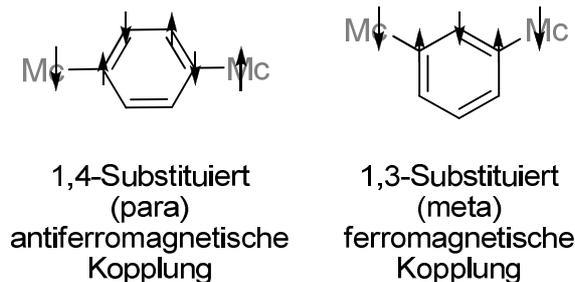


Abbildung 24: Modell zur *through bound* Wechselwirkung aufgrund der Spin Polarisation, in Abhängigkeit von der Anordnung der Spinträger (paramagnetische Metallocene) zueinander.^[71]

Manriquez et al. beschrieben 1989 am Benzolring 1,4- und 1,3- Substitutionen durch paramagnetische Komplexe **46-47**, **56-57** (Abbildung 24). Mit Nickelocen (20 VE) und Cobaltocen (**1**) (19 VE) liegen paramagnetische Komplexe vor. Aufgrund ihrer Anordnung über das Benzol zeigen sie unterschiedliches Kopplungsverhalten (Abbildung 24). Die paramagnetische Substitution in 1,4-Position eines Benzolrings erhält man ein antiferromagnetisches Verhalten für die Verbindungen **56-57** mit einer *Née*-Temperatur von $T_N \approx 85$ K. Dieses Verhalten kann mittels der Spinpolarisation über die Bindungen der Phenylenbrücke (Abbildung 24) erklärt werden. Die Messungen der *meta*-substituierten, verbrückten Komplexe **46-47** sind allerdings nicht so eindeutig. Die Komplexe mit zwei paramagnetischen Metallzentren zeigen einen antiferromagnetischen Grundzustand in einem thermisch angeregten Zustand. Es wurden für diese angeregten Zustände entweder zwei unabhängige $S = \frac{1}{2}$ Spins (paramagnetischer Zustand) oder ein Triplett-Zustand mit $S = 1$ (ferromagnetische Kopplung) postuliert. Im Fall des Triplett-Zustandes kann die Spinpolarisation über die 1,3-Phenylbrücke (Abbildung 24) eine ferromagnetische Kopplung ermöglichen. Für die Neutralkomplexe mit Nickel (**47**) (Abbildung 23) sind noch weitere Erklärungen möglich, da sie im Festkörper einen vergleichbaren Ni-Ni-Abstand für die inter- und die intramolekularen Abstände aufweisen, so dass die intermolekularen Wechselwirkungen zu einer antiferromagnetischen Wechselwirkung Anlass. *Manriquez et al.* hat, in Bezug auf die Ursache des magnetischen Verhaltens, keine Aussage getroffen.^[71]

Theoretische Grundlagen

Tabelle 3: Vergleich der Redoxpotentiale zweier unterschiedlicher dreikerniger benzolverbrückten Sandwichkomplexe.

Verbindung	$E_{1/2}$ (1) (mV)	$E_{1/2}$ (2) (mV)	$E_{1/2}$ (3) (mV)	$E_{1/2}$ (4) (mV)
1,3,5-Tris(ferrocenyl)benzol (58) ^[87]	-10	130	275	/
1,3,5-Tris[5]trovacenylbenzol (60) ^[88]	-2632	-2518	-2404	266

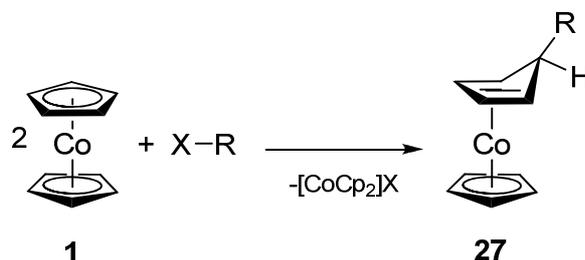
Die Synthese dieser Verbindungen basiert auf der *Negishi*-Kupplung (Schema 10). Mit der Darstellung 1,3,5-Tris[5]trovacenylbenzol (**60**) von *Schiemann et al.* wurde mit **60** erstmals ein paramagnetischer 1,3,5-Tris(Sandwich)-Komplex dargestellt.^[88] Die Synthese ist analog zur Darstellung von 1,8-Bis[[5]Trovacenylnaphthalin **39**.^[39] Diese Struktur ist, aufgrund seines magnetischen Verhaltens sehr interessant. Die magnetischen Untersuchungen zeigen ein antiferromagnetisches Verhalten, es wird davon ausgegangen, dass es zu Spin-Frustration innerhalb des Moleküls kommt. Die Spinfrustration wird auf *through-space*-Wechselwirkungen zurückgeführt, in der die Spinträger gleichberechtigt vorliegen (Abbildung 6). Die äußerst robusten Cobaltacarborane **61**, **62** sind aufgrund ihres Redox-Verhaltens sehr bemerkenswert; *de Biani et al.* untersuchten anhand unterschiedlicher Brücken die intermetall-Kommunikation.^[89] Es konnte bei der Untersuchung des Cobaltacarborans **62** nur eine Redoxwelle detektiert werden. Das analoge Cobaltacarboran **61** zeigt hingegen drei separierte Redoxwellen.^[91] Als Grund für das unterschiedliche Redoxverhalten der beiden 1,3,5-benzolverbrückten Cobaltacarborane **61**, **62** wird vermutet, dass die permethylierten Cyclopentadienyl Liganden in dem von Yao publizierten Komplex **61** das Redoxverhalten zugunsten einer anodischen Verschiebung in relativer Relation zu dem nicht methylierten Komplex **62** aufweist.^[89,91] Demzufolge ist die Kommunikation innerhalb der Komplexe stark von der Elektronendichte abhängig, die innerhalb der Verbindung vorliegt. Die hier gezeigten Koordinationsverbindungen weisen alle ein sehr unterschiedliches Verhalten innerhalb der cyclovoltammetrischen Untersuchungen auf. Die 1,3,5-Tris(sandwichkomplex)-Verbindungen unterscheiden sich stark in ihrem charakteristischen Verhalten. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Darstellung und Untersuchungen an neuen 1,3,5-Tris(sandwichkomplex)benzol-Verbindungen ein außergewöhnliches Forschungsgebiet in Bezug auf das Verhalten zwischen den Metallkernen darstellt.^[87,88,89,91]

4 Ergebnisse und Diskussion

Benzol als verbrückende Struktur ist aufgrund seiner unterschiedlichen Substitutionsmöglichkeiten ein flexibler Baustein. Bei den mehrkernigen paramagnetischen Cobalt-Sandwich-Komplexen sind synthetisch unterschiedliche Wege möglich.^[60,62,69] Anders als für Ferrocen (**22**) und dem paramagnetischen Trovacen (**24**), ist es für benzolverbrückte Cobaltocen-Derivate nicht möglich diese über den Weg der Lithiierung von Cobaltocen mit anschließender C-C-Verknüpfungsreaktion zu synthetisieren (Kapitel 3.4.2.4).^[87,88] Im Folgenden werden die durchgeführten Synthesewege und die Charakterisierung des Redoxverhaltens und die VSM-Untersuchungen beschrieben. Die Ergebnisse sind in die Boratabenzolcobalt- und Cobaltocen-Komplexe unterteilt.

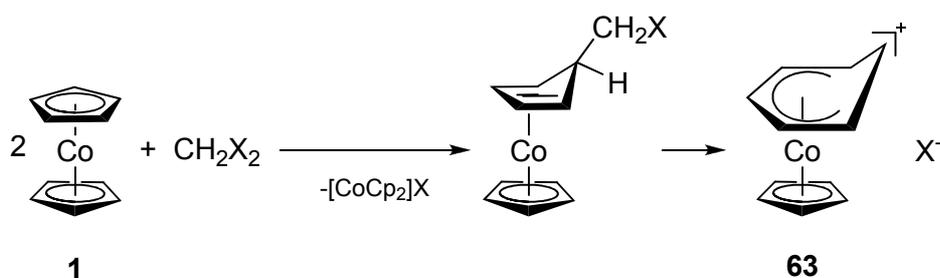
4.1 Darstellung mehrkerniger benzolverbrückter (η^6 -Boratabenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt-Komplexe

Die Synthesestrategie zur Darstellung eines (η^6 -Boratabenzol)-(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt-Komplexes wurde erstmals von *Herberich et al.* beschrieben. Die Bildung des Boratabenzol-Liganden wird durch einen Einschubmechanismus erklärt.^[63] Die Reaktion wird formal in zwei Einzelschritte unterteilt. Der Additionsschritt zwischen dem Cobaltocen und den Organodibromboran wird analog zu der Reaktion zwischen zwei Cobaltocenen und einem Halogenorganyl beschrieben (Schema 11).^[64]



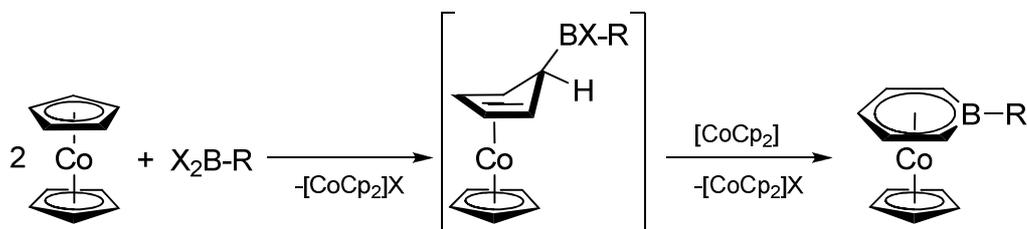
Schema 11: Bildung des *exo*-Cobalt(I)-Derivates **27** aufgrund einer Reaktion zwischen einem Halogenorganyl und zwei Cobaltocenen.^[64]

In einem ersten Reaktionschritt wurde ein Cobaltoceniumhalogenid **25** und das Additionsprodukt zwischen dem Organyl und einem zweiten Cobaltocen gebildet. Bei geminalen Dihalogenorganilen tritt ein Redoxschritt auf, der zur Bildung eines Cyclopentadienyl-cyclohexadienylcobalt-Salzes **63** führt (Schema 12).^[92]



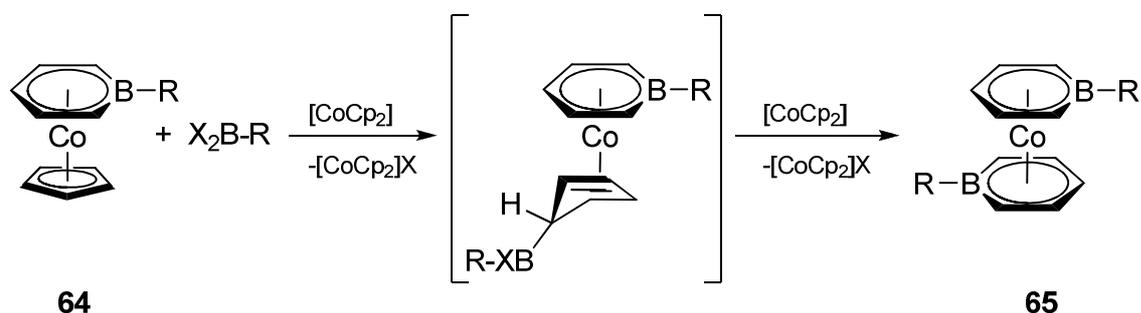
Schema 12: Bildung eines *exo*-Cobalt(I)-Derivates mit einem geminalen Dihalogenorganyl mit anschließender Insertion unter Bildung eines Cyclopentadienyl-cyclohexadienylcobalt-Salzes.^[92]

Bei der Bildung eines Boratabenzols, ist es im Gegensatz zu der analogen Reaktion zwischen einem Halogenorganyl und zwei Cobaltocenen, nicht möglich das *exo*-Additionsprodukt zu isolieren, es wird ein analoger Reaktionsschritt wie bei der Bildung des Cyclopentadienyl-cyclohexadienylcobalt-Salzes **63** postuliert.^[93] Bei der Bildung des Boratabenzol-Cobalt-Komplexes **64** handelt es sich nicht um eine intramolekulare Redoxreaktion, sondern um eine intermolekulare Reaktion, die ein weiteres Cobaltocen benötigt, um eine reduktive Insertion zu begünstigen. (Schema 13).



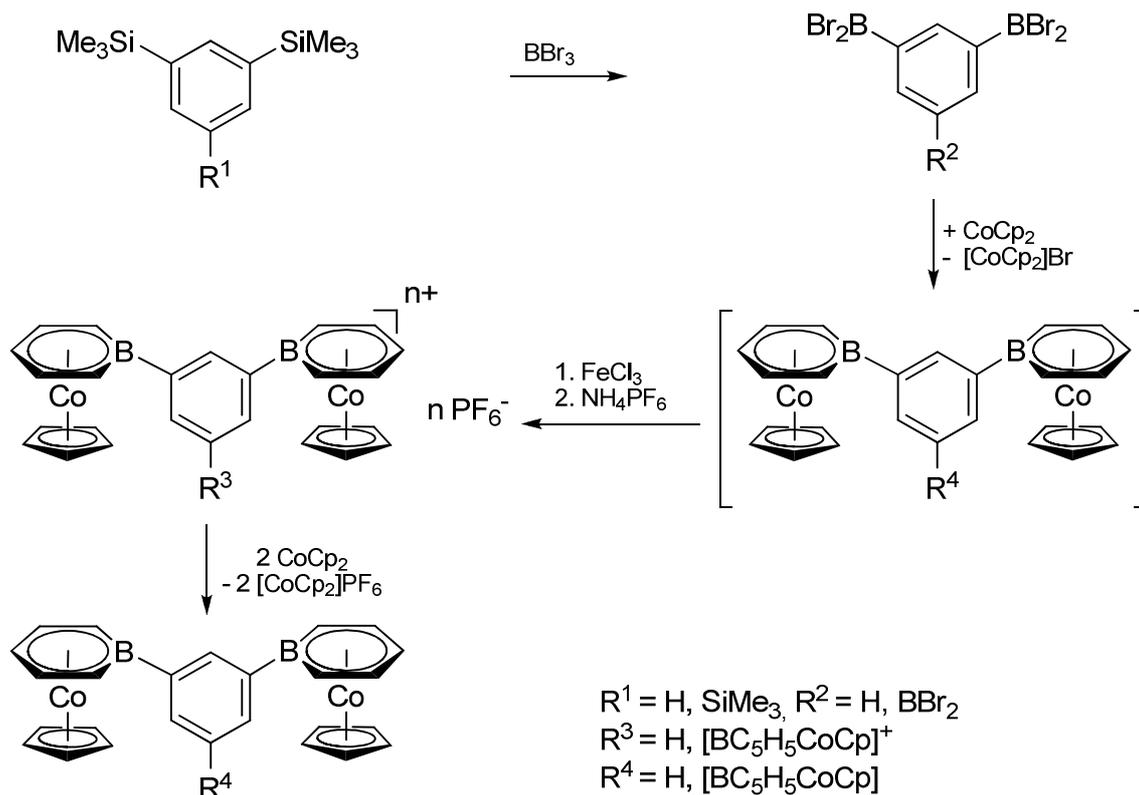
Schema 13: Die Bildung eines (η^6 -Boratabenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt-Komplexes.^[93]

Es ist wichtig, dass kein Überschuß an Dihalogenphenylboran vorliegt, da es sonst zu einer unerwünschten Nebenreaktion kommen kann. Bei dem Einsatz von Cobaltocen im Unterschuß kommt es zu einer weiteren reduktiven Insertion. Dieser zweite Schritt, der analog zu der ersten reduktiven Insertion verläuft, führt zu einem Bis(η^6 -Boratabenzol)cobalt-Komplex **65**. Diese Synthese wurde bereits 1979 von *Herberich et al.* beschrieben (Schema 14).^[94]



Schema 14: Die Bildung eines Bis(η^6 -Boratabenzol)cobalt-Komplexes, aufgrund einer zweiten reduktiven Insertion.^[94]

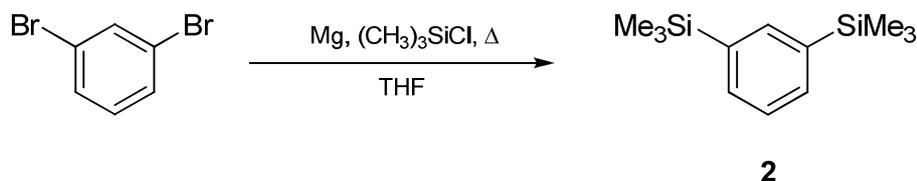
In der Darstellung mehrkerniger Komplexe spielt dieser Folgeschritt eine große Rolle, da eine unkontrollierte Insertion zu einem ungewollten Produktgemisch führen kann, was die Ausbeute des Zielproduktes stark beeinträchtigt. Der erste mehrkernige Komplex, der eine (η^6 -Boratabenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt Einheit besitzt, wurde 1996 von *Hagenau et al.* publiziert, es handelt sich hierbei um eine Heterometallspezies **34**. Sie wurde auf seine nichtlineare optische (NLO) Aktivität untersucht.^[61] Durch die Entwicklung der mehrfach borylierten Arene von *Haberecht et al.* konnte die Darstellung des ersten Bis(η^6 -boratabenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt-Komplex **43** von *Hascall et al.* ermöglicht werden.^[72,95] Ausgehend von diesen Konzepten wurde die Darstellung des 1,3-Boratabenzol-Komplexes **5** und die des 1,3,5-Boratabenzol-Komplexes **9** entwickelt und optimiert. Die mehrstufigen Synthesen für die Komplexe **5** und **9** sind in dem Schema 15 gezeigt.



Schema 15: Synthesestrategie zur Darstellung mehrkerniger (η^6 -Boratabenzol)-(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt-Komplexe. Für das 1,3-verbrückte Komplex ist $R^{1-4} = \text{H}$ und $n = 2$, bei dem 1,3,5-verbrückte System, ist $R^1 = \text{SiMe}_3$, $R^2 = \text{BBr}_2$, $R^3 = [\text{BC}_5\text{H}_5\text{CoCp}]^+$, $R^4 = [\text{BC}_5\text{H}_5\text{CoCp}]$, $n = 3$.

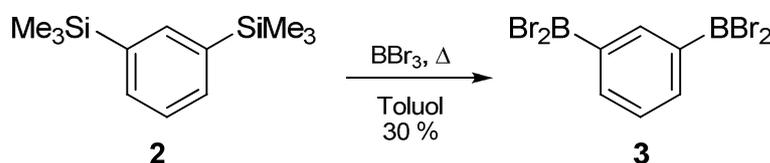
Die Verbindungen weisen, analog zu den 1,8-Bis(cobaltocenyl)naphthalin **41a** verbrückten *Head to Head* System (publiziert von *Pagels et al.*), eine Aromatenbrücke zwischen den Liganden von drei Kohlenstoffatom auf.^[62,96] Es ist allerdings zu bemerken, dass ein Benzolring aufgrund seiner Struktur nicht in der Lage ist eine *Head to Head* Wechselwirkung auszubilden. Innerhalb dieser Brücken ist es nur möglich eine intramolekulare Kommunikation über den Aromaten zu erhalten. Dies macht den Komplex **4** sehr interessant, da er ein Bindeglied zwischen den 1,8-Naphthalin verbrückten Komplexen **41a** und den 1,3,5-tri-substituierten Benzol-verbrückten Komplexen darstellt. Die Grundlagen zur Darstellung von (η^6 -Boratabenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt-Komplexen wurden bereits von *Herberich et al.* entwickelt.^[63] Die Umsetzung von Phenylbordibromid mit drei Äquivalenten Cobaltocen wurde weiterentwickelt. Es wurde zunächst das 1,3-Bis(trimethylsilyl)benzol (**2**) hergestellt. Bei der Synthese handelt es sich um eine Grignard-Reaktion. Es ist kein genauer Mechanismus postuliert, es daher wahrscheinlich, dass zunächst ein Trimethylsilylmagnesiumhalogenid generiert wird, welches anschließend in einer nukleophilen Substitution an dem 1,3-Dibrombenzol (**67c**) gebunden wird. Diese Vermutung wird auf das exotherme Verhalten gestützt, das erst bei der Zugabe des Trimethylsilylchlorides auftrat, das Benzol-Derivat lag bereits bei der Reaktion in der Lösung vor. Es ist allerdings auch möglich das geringe Verunreinigungen im Trimethylsilylchlorid das Mangan aktivierten und die Reaktion initialisierten. Daher ist es ebenfalls möglich, dass es zur Bildung eines Phenyl-Grignard kommt, das mit dem

Trimethylsilylchlorid reagierte. Eine Bestimmung der Ausbeute ist aufgrund der Verunreinigung nicht möglich gewesen. Die Reaktion ist im Schema 16 gezeigt.



Schema 16: Synthese des aktivierten Benzol-Derivates.^[97]

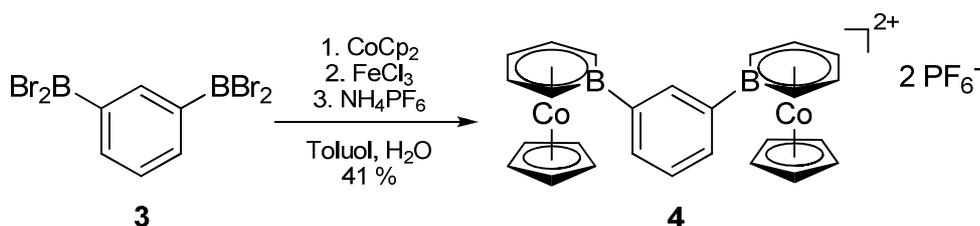
Die Vermutung der Bildung des Trimethylsilylmagnesiumhalgenides stützt sich auf die Tatsache, dass das aktivierte Magnesium zunächst mit dem 1,3-Dibrombenzol in THF vorgelegt wird und es erst bei der Zugabe von Trimethylsilylchlorid zur Reaktion kommt. Die Reaktion ist zunächst exotherm und wird mittels Kühlung kontrolliert. Die Reaktionslösung wurde für drei Stunden bei 0 °C gerührt und anschließend für weitere 20 h zum Rückfluss erhitzt. Das Produkt **2** konnte nicht analysenrein isoliert werden, es wurde ebenfalls das Nebenprodukt Hexamethyldisilan gebildet. Hexamethyldisilan stellt in der weiteren Umsetzung kein Problem dar. Diese Aktivierung des Aromaten mittels der Trimethylsilyl-Gruppen ermöglicht eine gezielte Funktionalisierung. Das 1,3-Bis(trimethylsilyl)benzol (**2**) ist eine Flüssigkeit und wird in Gegenwart eines vierfachen Überschusses von Bortribromid in 1,3-Bis(dibromboryl)benzol (**3**) überführt. Das 1,3-Bis(dibromboryl)benzol (**3**) konnte als Feststoff isoliert werden, was ein Vorteil dieser Synthese ist. Das Nebenprodukt Trimethylsilylbromid blieb in der Lösung zurück. Das Produkt **3** wurde mit einer Ausbeute von 30% isoliert, damit ist die Ausbeute geringer als in der Literatur. Die Synthese ist in dem Schema 17 dargestellt.^[95]



Schema 17: Synthese von 1,3-Bis(dibromboryl)benzol.^[95]

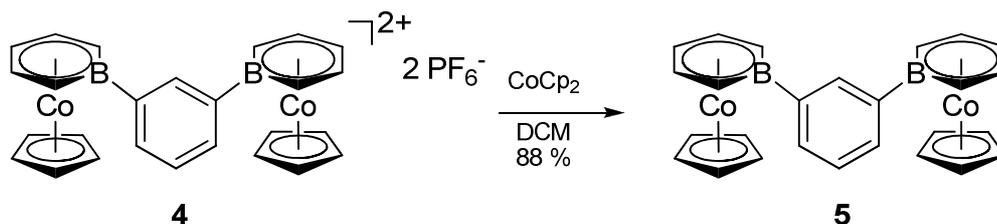
Das 1,3-Bis(dibromboryl)benzol (**3**) war Edukt für die Synthese des benzolverbrückten 1,3-Bis[(η^6 -Boratabenzol)-Komplexes **5**. Die reduktive Insertion des Bors in den Ring des Cobaltocens (**1**) ermöglichte erst die Bildung der Verbindung. Um dies zu gewährleisten, wurde das Dibromborylbenzol-Derivat **3** in Toluol gelöst und vorgelegt. Die Lösung wurde auf -78 °C gekühlt. Bei der Synthesestrategie von *Hascall et al.* wurde das Cobaltocen (**1**) in Lösung zu der gekühlten Lösung getropft.^[72] Es stellte sich jedoch heraus, dass es nicht nötig war, Cobaltocen (**1**) vorerst in Lösung zu bringen, daher wurde es als Feststoff zur Lösung dazugegeben. Während die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmte, reagierte das Cobaltocen (**1**) mit dem Dibromborylbenzol-Derivat **3**. Die Reaktion lässt sich, aufgrund des Farbwechsels, optisch sehr gut verfolgen. Am Anfang war die Reaktionslösung tiefschwarz und im Zuge des Erwärmens veränderte sich die Farbe der Suspension nach tiefrot. Die Suspension enthielt Feststoff, der mittels Filtration entfernt wurde. Bei dem Feststoff handelte es sich um

Cobaltocenium-Salz **25**, dass aufgrund seiner charakteristischen gelben Farbe leicht zu identifizieren war. *Hascall et al.* entfernten zunächst das Lösungsmittel, um den Rückstand in Diethylether aufzunehmen und anschließend mit einer Eisen(III)chlorid-Lsg. in einen Cobalt(III)-Komplex zu überführen.^[72] Dieser Schritt ist für das Produkt **4** nicht optimal, da das 1,3-Produkt **5** eine geringe Löslichkeit in Diethylether aufweist. Es ist deshalb nötig, die Toluol-Phase direkt mit der wässrigen Fe(III)chlorid-Lösung zu versetzen. Die Oxidation verändert die Löslichkeit des 1,3-Bis[(η^6 -boratabenzol)-(η^5 -cyclopentadienyl)-cobalt]benzol-Derivates (**5**), so kann das gebildete Salz **4** in die wässrige Phase aufgenommen werden, während sich die Toluol-Phase entfärbt. Die wässrige Phase wurde mit Ammoniumhexafluoridophosphatlösung versetzt und das Produkt **4** konnte als Feststoff mit einer Ausbeute von 41 % isoliert werden (Schema 18).



Schema 18: Synthese des 1,3-Bis[(η^6 -Boratabenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)-cobalt]benzol-Derivates **4**.

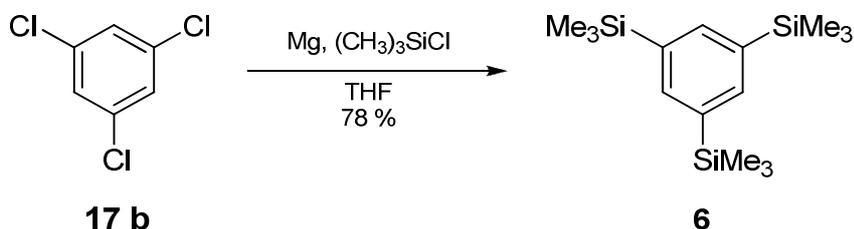
Aufgrund des Redoxpotentials von den [(η^6 -Boratabenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt]benzol-Derivaten **4** ist es möglich, Cobaltocen (**1**) nicht nur als Edukt zur Bildung der [(η^6 -Boratabenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt]benzol-Derivate **5** zu nutzen, sondern auch als Reduktionsmittel.^[72] Das Cobaltocen (**1**) selbst wird in Dichlormethan gelöst und geht mit dem [(η^6 -Boratabenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt]benzol-Derivat **4** eine Redoxreaktion ein. Die Reaktionslösung wurde mit *n*-Hexan versetzt um eine vollständige Fällung des Cobaltocenium-Salzes **25** als Nebenprodukt zu gewährleisten, um eine einfache Trennung von der Reaktionslösung durch Filtration zu erhalten. Das Produkt **5** wurde mit einer Ausbeute von 88 % isoliert (Schema 19).



Schema 19: Darstellung der Redoxreaktion zwischen dem Salz **4** zur Bildung des Produktes **5** mit Cobaltocen (**1**).

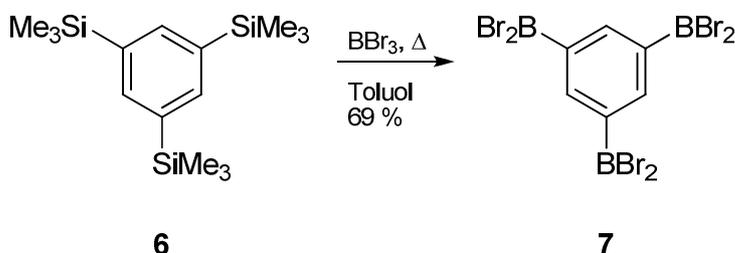
Die Darstellung des 1,3,5-Tris[(η^6 -Boratabenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt]benzol (**9**) basiert auf derselben Synthesestrategie wie für das 1,3-Produkt **5** angewendet wurde. Die Synthesestrategie für den 1,3,5-Boratabenzol-Komplex **9** ist in dem Schema 15 dargestellt. Die Darstellung von 1,3,5-Tris(trimethylsilyl)benzol (**6**) ist analog zur Bildung des Trimethylsilylbenzolderivates **2**. Das Edukt 1,3,5-Trichlorbenzol (**17b**) wurde in THF gelöst und unter Kühlung langsam zu dem aktivierten Magnesium und Trimethylsilylchlorid in THF getropft. Da es sich hierbei um eine exotherme Reaktion handelt war es wichtig, dass die Reaktionslösung zunächst gekühlt wurde. Durch die

Kühlung wurde die Bildung von Biphenyl-Derivaten verhindert, dies beeinträchtigt die Ausbeute stark. Die Ausbeute von 78 % war deutlich höher als die in der Literatur beschriebene. Die Darstellung des Trimethylsilyl-Derivates **6** ist in Schema 20 dargestellt.^[98]



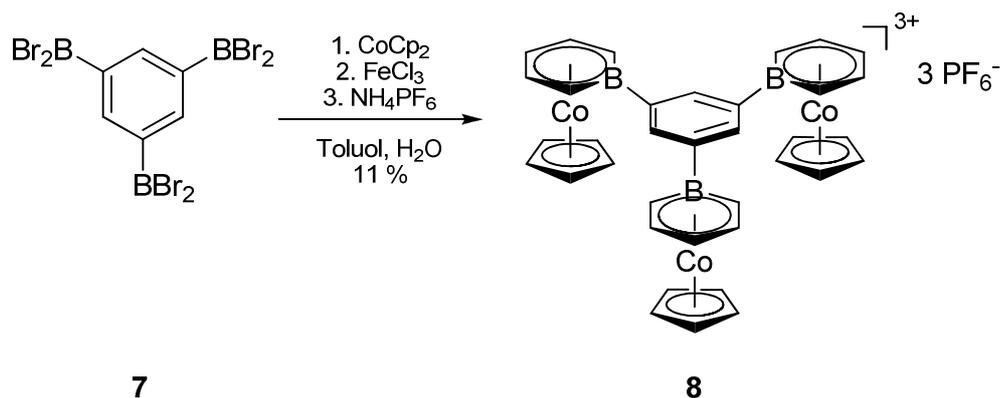
Schema 20: Darstellung von 1,3,5-Tris(trimethylsilyl)benzol.^[98]

Anschließend wurde das 1,3,5-Tris(trimethylsilyl)benzol (**6**) in Toluol gelöst und mit 6 Äquivalenten von BBr_3 umgesetzt. Das 1,3,5-Tris(dibromboryl)benzol (**7**) wurde als kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 69 %, isoliert (Schema 21).^[95]



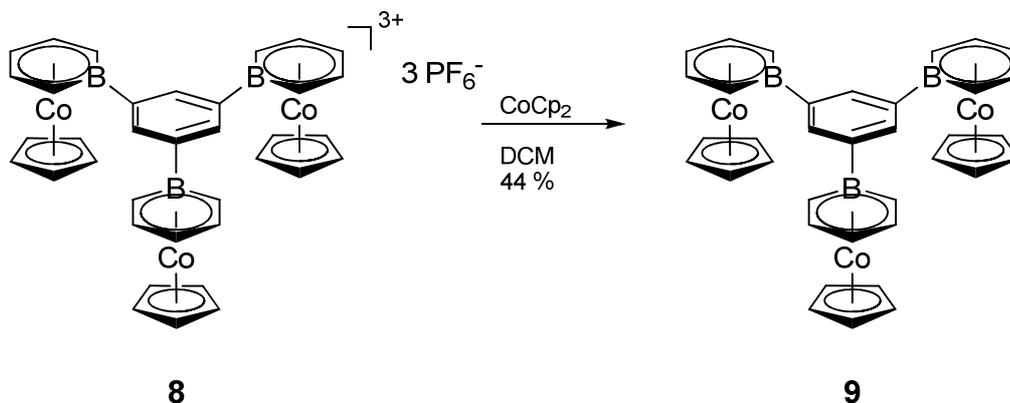
Schema 21: Umsetzung von 1,3,5-Tris(trimethylsilyl)benzol (**6**) mit BBr_3 in Toluol zum 1,3,5-Tris(dibromboryl)benzol (**7**).^[95]

Das strukturbestimmende Edukt **7** wurde in Toluol gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, anschließend wurde die Lösung langsam mit Cobaltocen (**1**) versetzt. Das Cobaltocen (**1**) löste sich erst in der Reaktionslösung, als sich diese langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Das Cobaltocen (**1**) reagierte langsam zum Produkt ab, und bildete darüber hinaus das Cobaltoceniumsalz **25**, das als Feststoff ausfiel, während das Produkt in Lösung blieb. Die Reaktion konnte darüber hinaus anhand der Farbveränderung von schwarz nach rot verfolgt werden. Das Cobaltoceniumsalz **25** wurde von der Reaktionslösung getrennt, und die Lösung mit einer wässrigen Eisen(III)chlorid-Lösung unterschichtet, um unter Rühren das gebildete 1,3,5-Tris[(η^6 -Boratabenzol)-(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt]benzol (**9**) zu oxidieren. Die Toluol-Phase entfärbte sich und die wässrige Phase färbte sich tiefgelb. Die wässrige Phase wurde mit einer Ammoniumhexafluoridophosphat-Lösung versetzt. Es fiel ein gelber, voluminöser Feststoff aus. Nach mehrfacher, fraktionierter Fällung mittels Acetonitril und Diethylether konnte das Produkt **8** mit einer Ausbeute von 11 % isoliert werden (Schema 22).



Schema 22: Darstellung des 1,3,5-Tris[(η^6 -Boratabenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt]benzol-Derivates **8**.

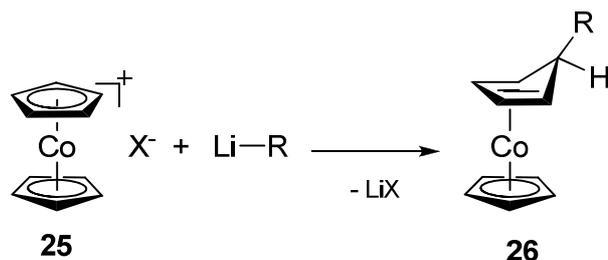
Für die anschließende Reduktion der drei Cobaltzentren wurde das 1,3,5-Tris-[(η^6 -Boratabenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt]benzol-Derivat **8** in Dichlormethan suspendiert, da es nur eine geringe Löslichkeit aufweist. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur mit Cobaltocen (**1**) versetzt und über Nacht gerührt. Die Reaktion veränderte ihre Farbe von orange nach tiefrot. Um eine vollständige Trennung von dem Salz zu gewährleisten, wurde die Lösung mit *n*-Hexan versetzt und filtriert. Das Produkt **9**, in dem Filtrat, wurde im Vakuum von dem Lösungsmittel destillativ getrennt. Es konnte ein rot-brauner Feststoff **8**, mit einer Ausbeute von 44 %, isoliert werden (Schema 23).



Schema 23: Die Reduktion zur Bildung des paramagnetischen 1,3,5-Produktes **9**.

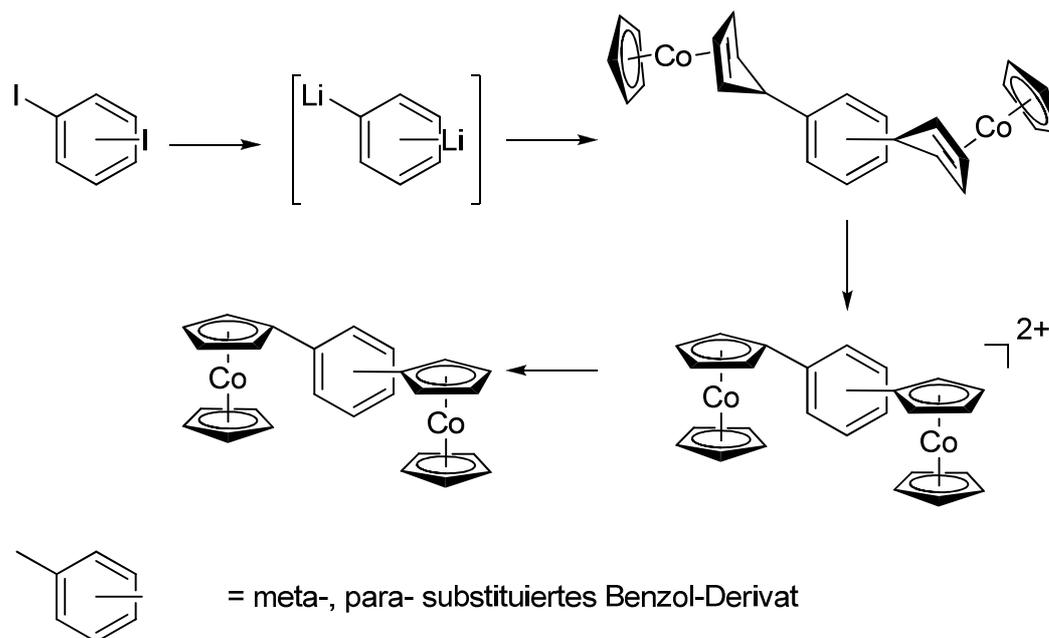
4.2 Darstellung mehrkerniger benzolverbrückter Cobaltocen-Derivate

Die radikalische Addition an einen Cyclopentadienyl-Liganden eines Cobaltocens wurde bereits in Kapitel 3.4.1 erwähnt. Eine elegantere Synthesvariante zu Darstellung von *exo*-Cobalt(I)-Derivaten des Cobaltocens (**1**) ist die nucleophile Addition an Cobaltocenium **25** (Schema 24).



Schema 24: Nucleophile Addition eines Lithiumorganyls am Cobaltocenium-Salz **25**.^[65]

Lehmkuhl et al. zeigten, dass eine nucleophile Addition an Cobaltoceniumchlorid **25** mittels unterschiedlicher Metallalkyle möglich ist; (Schema 6).^[65] Basierend auf dem Konzept der nucleophilen Addition an eines Lithiumorganyl an kationischen Komplexen wurde die Darstellung der Bis(cobaltocenyl)benzole entwickelt. Mehrfach lithiierte Aromaten sind in Abhängigkeit von ihrer Substitution und deren Lithierungsgrads unterschiedlich reaktiv. Der Unterschied in der Reaktivität zwischen dem 1,3-Dilithiobenzol und dem 1,4-Dilithiobenzol ist sehr gering, dies zeigt sich durch die ähnlichen Ausbeuten während der Bildung der Additionsprodukte. Die Synthesestrategie zur Darstellung benzolverbrückter Dicobaltocene ist in Schema 25 dargestellt.



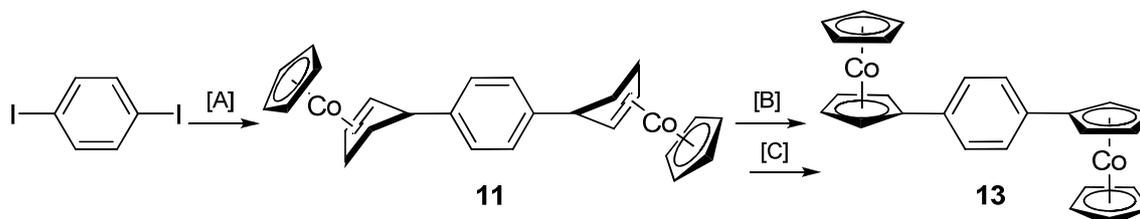
Schema 25: Darstellung benzolverbrückter Dicobaltocene.

Die Ausbeute für die Bildung des Dilithiobenzols wurde nicht untersucht, da das Produkt *in situ* direkt mit Cobaltoceniumiodid (**10**) umgesetzt wurde. Eine analoge Synthesestrategie wurde bereits von *Pagels et al.* für die Darstellung des 1,8-Bis-[(η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -1',3'-cyclopentadien-5'-yl)-cobalt(I)]naphthalin angewendet.^[96] Der Lithium-Iod Austausch an Benzol wurde in Diisopropylether mit *n*-Butyllithium ermöglicht.^[99] Es konnte auf diesem Weg das *m*-Bis-cobalt(I) **14** isoliert werden. Das Literatur bekannte Nebenprodukt, (η^4 -*exo*-5-*n*-Butyl-,3-cyclopentadien)-(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt, welches sich aufgrund von nicht reagiertem *n*-Butyllithium und Cobaltocenium **25** bildet, wurde ebenfalls isoliert.^[65,99] Diese Erkenntnis führte zu

einer Optimierung der Reaktionsbedingungen, die für die Darstellung der beiden Strukturisomere essentiell waren. Im Folgenden werden die Synthesen für die Bis(cobaltocenyl)benzol-Derivate beschrieben.

4.2.1 1,4-Bis(cobaltocenyl)benzol **13**

Das Schema 26 zeigt die Mehrstufen Synthese zur Darstellung von 1,4-Bis(cobaltocenyl)benzols **13**, die Synthese wird im Folgenden genauer beschrieben.



[A]: 1. $(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$, Et_2O , -78°C , 2. $[\text{CoCp}_2]\text{I}$, 42 %

[B]: Ph_3CPF_6 , CH_2Cl_2 , RT, 79 %

[C]: CoCp^*_2 , THF, RT, 75 %

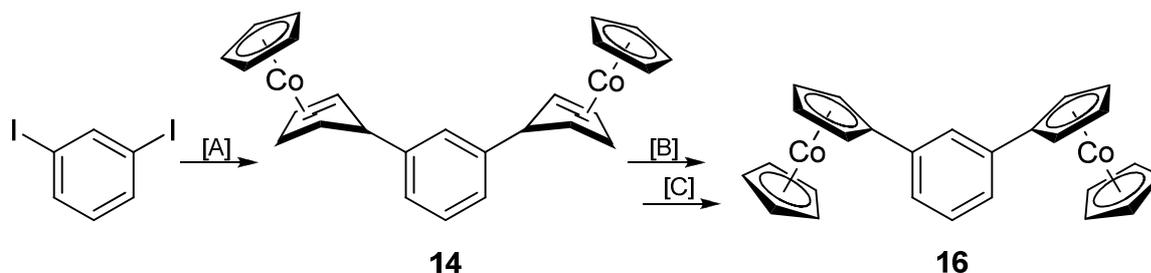
Schema 26: Synthese von 1,4-Bis(cobaltocenyl)benzol **13**.

An dem 1,4-verbrückten Biscobalt(I)-Komplex **11**, der ausgehend von 1,4-Diiodbenzol (**67b**) dargestellt wurde, konnte zunächst mittels *t*-Butyllithium ein zweifacher Iod-Lithium-Austausch durchgeführt werden. Dazu wurden vier Äquivalente *t*-Butyllithium, bezogen auf das 1,4-Diiodbenzol (**67b**) eingesetzt. Das *in situ* gebildete 1,4-Dilithiobenzol wurde mit dem elektrophilen Cobaltoceniumiodid (**10**) umgesetzt. Es ist wichtig, dass die Bildung des 1,4-Dilithiobenzols bei niedrigen Temperaturen (-78°C) durchgeführt wird. Bei höheren Temperaturen tritt die Bildung von Biphenyl-Derivaten ein, dies beeinträchtigt empfindlich die Produktbildung.^[100] Nach der Zugabe von Cobaltoceniumiodid (**10**) wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Während des Erwärmens konnte die Reaktion zwischen dem Nukleophil (1,4-Dilithiobenzol) und dem Cobaltocenium **10** beobachtet werden, durch die Farbveränderung von gelb nach orange/rot. Das Produkt **11** konnte, aufgrund seiner schlechten Löslichkeit in Ether, sowie in Wasser, leicht isoliert werden. Das Nebenprodukt $(\eta^4\text{-exo-5-tert-Butyl-1,3-cyclopentadien})-(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{cobalt}$, welches sich aufgrund der nucleophilen Addition von unverbrauchtem *t*-Butyllithium an Cobaltocenium **10** bilden kann, weist eine gute Löslichkeit in Ether auf und ist aus diesem Grund leicht von dem Produkt **11** trennbar.^[65] Das nicht verbrauchte Cobaltocenium **10** wurde mit Wasser aus der Reaktionslösung entfernt. Das Produkt **11** konnte mit einer Ausbeute von 42 % isoliert werden. Die Hydridabstraktion an dem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff des Cyclopentadienyl-Liganden vom Co(I)-Komplex **11**, mittels Triphenylcarbenium-hexafluoridophosphat, findet zwar bereits bei Raumtemperatur in Dichlormethan statt. Der Cobalt(I)-Komplex **11** ist schlecht löslich in Dichlormethan, im Gegensatz zum Triphenylcarbenium-hexafluoridophosphates ist es dennoch sinnvoll Dichlormethan als Lösungsmittel zu verwenden. Es stellte sich heraus, dass die Löslichkeit genügte um einer ausreichende Konzentration von dem Cobalt(I)-Komplex **11** Lösung zu erhalten, um die Hydridabstraktion zu ermöglichen. Das Rohprodukt **12** wurde mit wenig Dichlormethan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das

Produkt **12** konnte in einer Ausbeute von 79 % erhalten werden. Ausgehend von dem 1,4-Dicobaltocenium-Derivat **12** wurde das paramagnetische Cobaltocen-Derivat **13** dargestellt. Als Reduktionsmittel wurde das Decamethylcobaltocen (**27**) eingesetzt. Es handelt sich bei Decamethylcobaltocen (**27**) um ein, für Cobaltoceniumkation, sanftes Reduktionsmittel.^[101] Das Decamethylcobaltocenium-Salz **25*** lässt sich leicht abtrennen, da es in Tetrahydrofuran (THF) schwer löslich ist. Darüber hinaus ist ein weiterer Vorteil, dass nicht vollständig umgesetztes Edukt **12** ebenfalls schlecht in THF löslich ist. Für die Reaktion wurde das 1,4-Dicobaltocenium-Derivat **12** in THF suspendiert und mit Decamethylcobaltocen (**27**) versetzt. Die Umsetzung konnte optisch anhand der Farbveränderung von schwarz nach tiefrot verfolgt werden. Um eine vollständige Fällung der Salze zu gewährleisten, wurde die Lösung mit *n*-Hexan versetzt. Die Salze konnten als Feststoff gut von der Lösung getrennt werden. Es wurde ein dunkelroter Feststoff **13** in einer Ausbeute von 75 % isoliert.

4.2.2 1,3-Bis(cobaltocenyl)benzol **16**

In dem Schema 27 wird die Synthese von 1,3-Bis(cobaltocenyl)benzol **16** dargestellt; die einzelnen Schritte der Synthese werden im Folgenden beschrieben.



[A]: 1. *n*-BuLi, Diisopropylether, -78 °C, 2. [CoCp₂]I, -78°C→RT, 51 %

1'. *t*-BuLi, Et₂O, -78°C, 2. [CoCp₂]I, -78°C→RT, 67 %

[B]: Ph₃CPF₆, CH₂Cl₂, RT, 79 %

[C]: CoCp*₂, THF, RT, 75 %

Schema 27: Synthese von 1,3-Bis(cobaltocenyl)benzol **16**.

Der 1,3- substituierte benzolverbrückte Biscobalt(I)sandwichkomplex **14** wurde auf zwei unterschiedlichen Synthesewegen dargestellt. Bei der Verwendung von *n*-Butyllithium wurde Diisopropylether eingesetzt.^[99] Es war bei dem Schritt der Lithiierung wichtig, die Reaktion bei geringen Temperaturen durchzuführen. Nach einer Reaktionszeit von 25 min bei -78 °C wurde die Lösung mit Cobaltocenium **10** versetzt. Nach der Zugabe war es wichtig die Lösung langsam zu erwärmen, da es erst bei höheren Temperaturen zu der nucleophilen Addition kam. Es ist allerdings zu beachten, dass die Lithiumorganyle temperaturempfindlich sind und daher bei zu hohen Temperaturen Nebenreaktionen eingehen. Im Gegensatz zum 1,4-Biscobalt(I)sandwichkomplex **11** ist der 1,3-Biscobalt(I)sandwichkomplex **14** gut in Ether löslich. Das nicht umgesetzte Cobaltocenium **10** wurde zunächst durch Zugabe von Wasser entfernt. Anschließend wurde der Cobalt(I)-Komplex **11** säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (desaktiviert 10 % Wasser) mit *n*-Hexan gereinigt. Die Umsetzung mit *n*-Butyllithium in Diisopropylether wies eine geringere Ausbeute (51 %) auf, als die analoge Synthese in

Diethylether mit *t*-Butyllithium (67 %). Durch die nucleophile Addition bildete sich ein sp^3 -hybridisiertes C-Atom in einem Fünfring, der dann nur noch η^4 -gebunden ist. Die bessere Ausbeute führte zu der Entscheidung *t*-Butyllithium für die folgenden Halogen-Lithium-Austausch-Reaktionen zu nutzen. Der Biscobalt(I)sandwichkomplex **14** weist aufgrund seiner Haptizität ein sp^3 -Kohlestoff auf. Um das Cobaltocenium-Derivat **15** zu erhalten wurde das *m*-Biscobalt(I) **14** in Dichlormethan suspendiert und mit Triphenylcarbenium-hexafluorophosphat umgesetzt. Das Triphenylmethan wurde mittels Filtration von dem gelben Feststoff getrennt. Der Feststoff wurde in Acetonitril aufgenommen und mit Diethylether gefällt. Der gelbe Feststoff wurde filtriert und mit wenig Diethylether gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde ein gelber Feststoff **15** mit einer Ausbeute von 69 % erhalten. Für die Reduktion des *m*-Dicobaltocenium-Derivates **15** wurde ebenfalls Decamethylcobaltocen (**27**) verwendet. Das *m*-Dicobaltocenium-Derivate **15** wurde in THF suspendiert und bei Raumtemperatur mit Decamethylcobaltocen (**27**) versetzt, währenddessen veränderte die Lösung ihre Farbe nach tief lila. Die Reaktion wurde über Nacht gerührt, um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten. Die Reaktionslösung wurde mit *n*-Hexan versetzt, um eine vollständige Fällung der Cobaltocenium-Salze **25** zu erhalten. Die Lösung wurde von dem Feststoff durch Filtration getrennt. Das Filtrat führte, durch das Entfernen des Lösungsmittels, zu einem schwarzen Feststoff **16**, der mit einer Ausbeute von 73 % erhalten wurde.

4.2.3 Versuche zu Darstellung von 1,3,5-Tris(cobaltocenyl)benzol **66**

In der Abbildung 26 werden die Strukturanaloga der 1,3,5-benzolverbrückten Sandwich-Cobalt-Komplexe gezeigt; der Komplex **9** wurde bereits in dem Kapitel 4.1 beschrieben. Der Komplex **66** konnte nicht dargestellt werden. Aus diesem Grund werden im Anschluss lediglich die Versuche zur Darstellung des Komplexes **66** beschrieben.

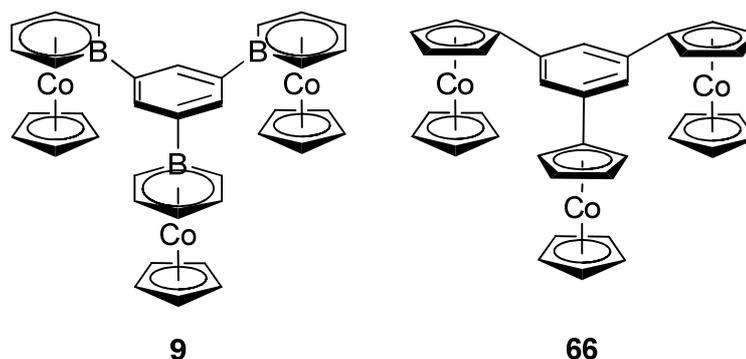
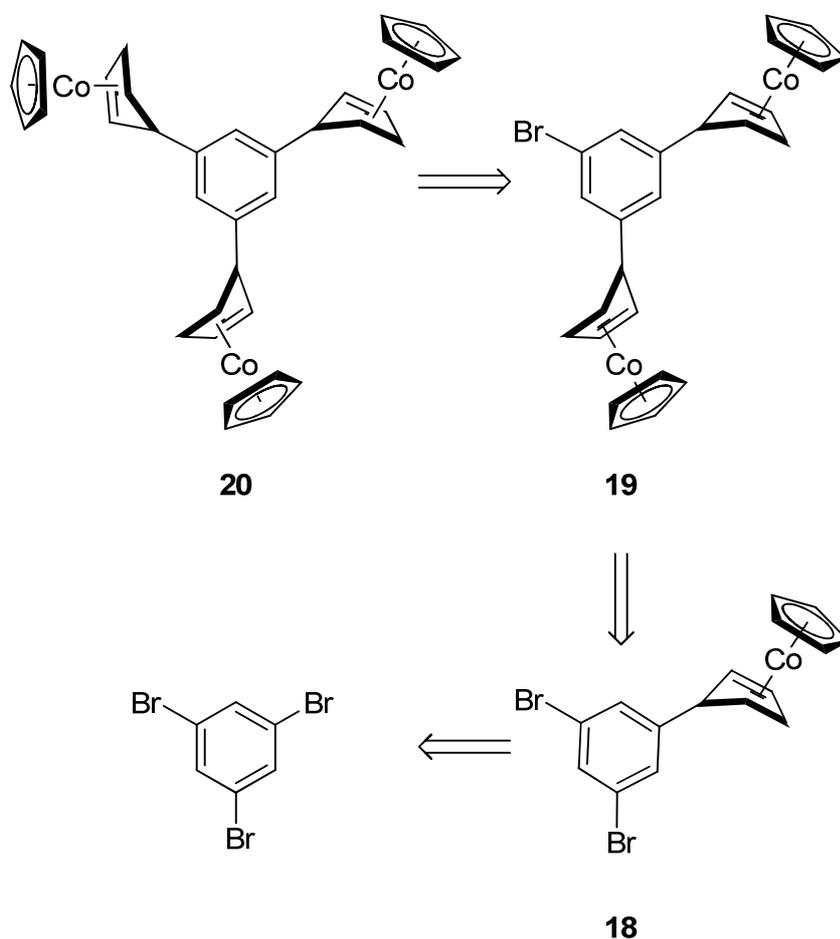


Abbildung 26: Die strukturelle Analogie zwischen den Konzepten der beiden unterschiedlichen 1,3,5-benzolverbrückten Sandwichcobalt-Komplexen.

Das Konzept der 1,3,5-trisubstituierten Benzolderivate mit paramagnetischen Substituenten, welches bereits bei der Verbindung **9** beschrieben wurde, sollte ausgehend von den Synthesekonzepten der Dicobaltocenylbenzol-Derivate **13** und **16** auf ein 1,3,5-trisubstituiertes Benzol angewendet werden. Die Darstellung eines 1,3,5-Trilithiobenzols aus 1,3,5-Tribrombenzol (**17**) ist nicht möglich, dies wurde bereits von *Rot et al.* 1997 beschrieben. Sie konnten zeigen, dass bei der Umsetzung von *t*-Butyllithium mit 1,3,5-Tribrombenzol (**17**) nur die mono- und dilithierten Produkte

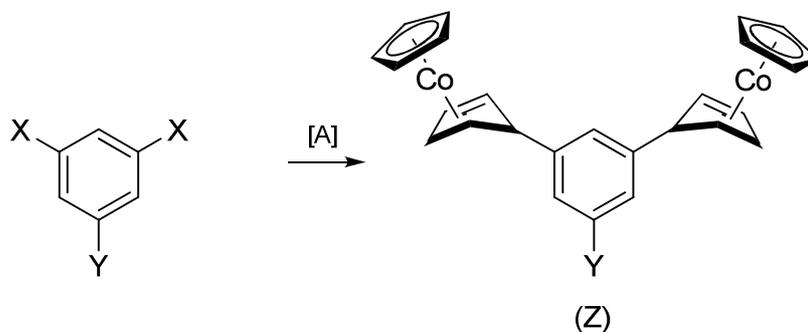
erhalten werden konnten. *Rot et al.* postulierten innerhalb dieser Arbeit, dass es möglich wäre mittels einer Superbase (LiDBB) einen dreifachen Lithium/Brom Austausch durchzuführen.^[102] Die reaktiven Zwischenstufen wurden abgefangen und die Produkte mittels GC/MS untersucht. Aufgrund der Bildung von mono-, di- und tri-Lithiobenzol ist der Einsatz von LiDBB keine adäquate Alternative zu dem *t*-Butyllithium.^[102,103] Der Lithium/Halogen-Austausch an 1,3,5-Tribrombenzol (**17**) mit anschließender nucleophiler Addition an Cobaltocenium **10** kann demzufolge nur mittels mehrstufiger Umsetzung erhalten werden. Es wurde zunächst eine Strategie in drei Syntheseschritten verfolgt. Die Reaktionen wurden bei niedrigen Temperaturen (-78 °C) durchgeführt. Für den Lithium/Halogen-Austausch wurde ein Zeitraum von 30 min gewählt, da diese Reaktionszeit bereits bei beiden 1,3- und 1,4-Dihalogenbenzol-Derivaten ein optimales Ergebnis erzielte. Die Umsetzung mit dem Cobaltocenium wurde unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur durchgeführt. Die Retrosynthese für die Darstellung des 1,3,5-*Tris*-Co(I)-Komplexes wird in dem Schema 28 beschrieben.



Schema 28: Dreistufige Retrosynthese zur Bildung des 1,3,5-*Tris*-Co(I)-Komplex **20**.

Der mono-Halogen-Lithium-Austausch an 1,3,5-Tribrombenzol (**17**) mit anschließender Umsetzung durch Cobaltocenium **10** führte zu einem tiefroten kristallinen Feststoff **18** der mittels Säulenchromatographie in Petrolether (PE) an Aluminiumoxid (desaktiviert 10 % Wasser) gereinigt wurde. Die Ausbeute des Komplexes **18** betrug 53 %. Bei der Umsetzung des mono-Co(I)-dibrombenzol-Derivates **18** zur Darstellung des di-Co(I)-

monobrombenzol-Derivates **19** konnte, nach der säulenchromatographischen Reinigung mit Toluol an desaktiviertem Aluminiumoxid (10 % Wasser), ein roter Feststoff in einer Ausbeute 67 % isoliert werden. Es wurde ebenfalls die direkte Darstellung von dem Komplex **19** untersucht. Im Gegensatz zur Darstellung der anlogen Verbindung **14** ist die Ausbeute mit 6 % als sehr gering anzusehen. Der direkte Vergleich zwischen den beiden Bis-Co(I)-Komplexen ist in dem Schema 29 dargestellt.



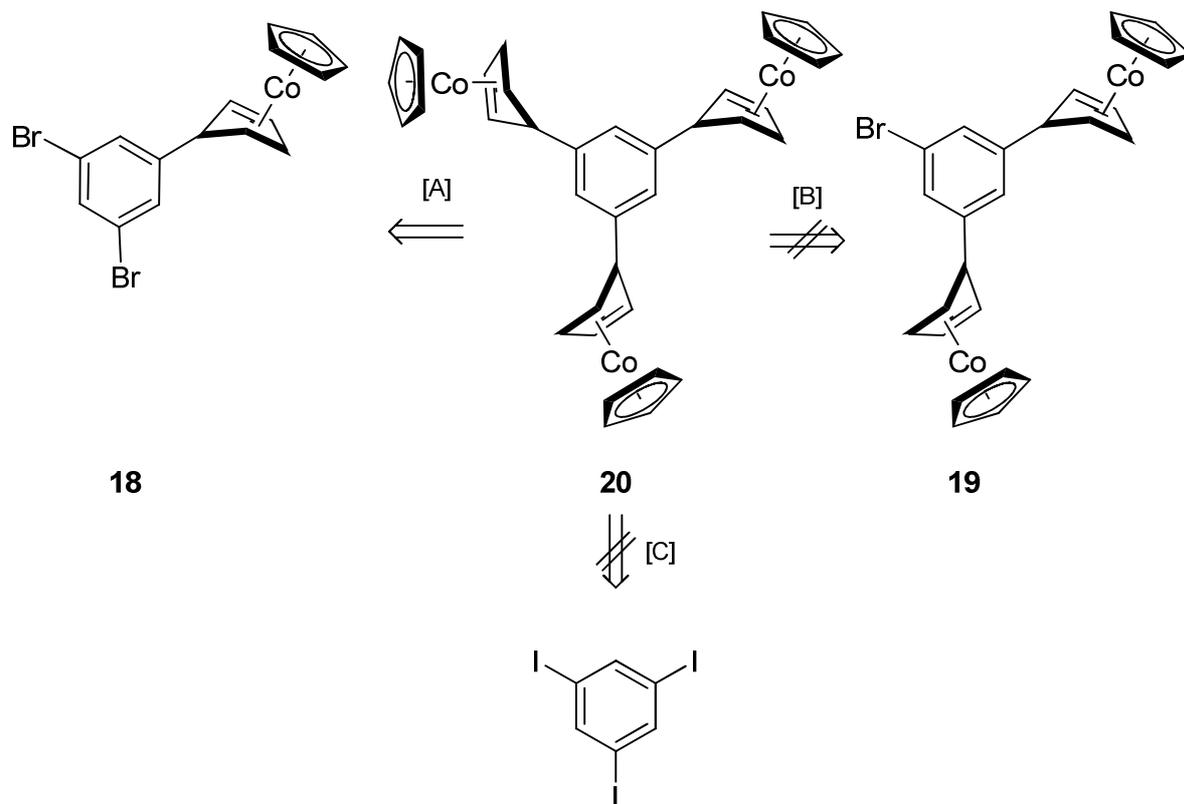
[A] : *t*-Buli, Et₂O, -78°C, 2. [CoCp₂]I, -78°C→RT
 (1) X=I, Y=H (Z) = 14 67 %
 (2) X=Y=Br (Z) = 19 6 %

Schema 29: Vergleich der Ausbeuten zur Bildung der Bis-Co(I)-Komplexe **14** und **19**.

Diese Ergebnisse zeigten, dass das Halogen einen negativen Effekt auf die Stabilität des zweifach lithiierten Aromaten haben muss. An dem Co(I)-Komplex **19** wurde ebenfalls ein Halogen/Lithium-Austausch durchgeführt, um ein weiteres Co(I) auf den Aromaten zu übertragen. Es konnte kein Produkt isoliert werden. Dieses Ergebnis führte zu der Strategie des zweifachen Halogen-Lithium-Austausches an dem mono-Co(I)-dibrombenzol-Derivat **18**. Es konnte ein orangefarbener Feststoff **20** in einer Ausbeute von 3 % isoliert werden. Die Darstellung des *Tris*-Co(I)-Komplexes **20** aus dem *mono*-Co(I)-Komplex **18** konnte nicht reproduziert werden und wurde aus diesem Grund nicht mehr weiter verfolgt. Aufgrund der Ergebnisse, die mittels 1,4-Diiodbenzol **67a** und 1,3-Diiodbenzol **67b** erzielt wurden, wurde ein dreifacher Halogen-Lithium-Austausch an 1,3,5-Triiodbenzol (**17a**) in Betracht gezogen. Der dreifach lithiierte Aromat ist hochreaktiv, dies wurde bereits durch theoretische Studien belegt.^[104] Es gab mehrere Indizien, die für einen erfolgreichen dreifachen Halogen-Lithium Austausch (**10**) sprachen. Das Triiodbenzol **17** wurde aus dem Tris(trimethylsilyl)benzol (**6**) gewonnen.^[105] Darüber hinaus ist es von Vorteil, dass Tris(trimethylsilyl)benzol (**6**) ebenfalls als Vorstufe für das Bor-Derivat **7** fungiert. Bei der Betrachtung der Halogenaromaten ist eine Veränderung der Bindungslängen von Fluorbenzol nach Iodbenzol zu beobachten.^[28] Ausgehend davon sollte Triiodbenzol **17** eine höhere Reaktivität im Vergleich zum 1,3,5-Tribrombenzol (**17**) für den dreifachen Lithium-Halogen-Austausch aufweisen. Die Reaktion wurde analog zu den zweifachen Lithium-Halogen-Austausch-Reaktionen an den Diiodbenzol-Derivaten **67a** und **67b** durchgeführt. Es konnte kein Produkt isoliert werden. Diese Ergebnisse führten dazu, dass die Darstellung von 1,3,5-Tris(cobaltocenyl)benzol **66** nicht mehr weiter verfolgt wurde.

In dem

Schema 30 sind die Versuche zur Darstellung des Tris-Co(I)-Komplexes **20** noch einmal zusammengefasst.



[A]: 4 Äquivalente *t*-Butyllithium, -78 °C, 30 min; $[\text{CoCp}_2]\text{I}$, -78 °C → RT
 [B]: 2 Äquivalente *t*-Butyllithium, -78 °C, 30 min; $[\text{CoCp}_2]\text{I}$, -78 °C → RT
 [C]: 6 Äquivalente *t*-Butyllithium, -78 °C, 30 min; $[\text{CoCp}_2]\text{I}$, -78 °C → RT

Schema 30: Die Zusammenfassung für die Versuche der Darstellung des Tris-Co(I)-Komplexes **20**.

4.3 Diskussion und Vergleich der erhaltenen Molekülstrukturen mittels Kristallstrukturanalyse

4.3.1 *m*-Bis-boratabenzolcobalt(III)-Komplex **4**

Es wurde vom *m*-Bis-boratabenzolcobalt(III)-Komplex **4** ein Kristall mit ausreichend guter Qualität für eine Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten. Dieser wurde durch Gasdiffusion aus einer Acetonitril-Lösung von **4** mit Ether gewonnen. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P_c mit zwei Komplexeinheiten sowie zwei Hexafluoridophosphate in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur weist einen R-Wert von 4.08 % auf. Die Boratabenzol-Liganden weisen eine Transstellung auf (Abbildung 27).

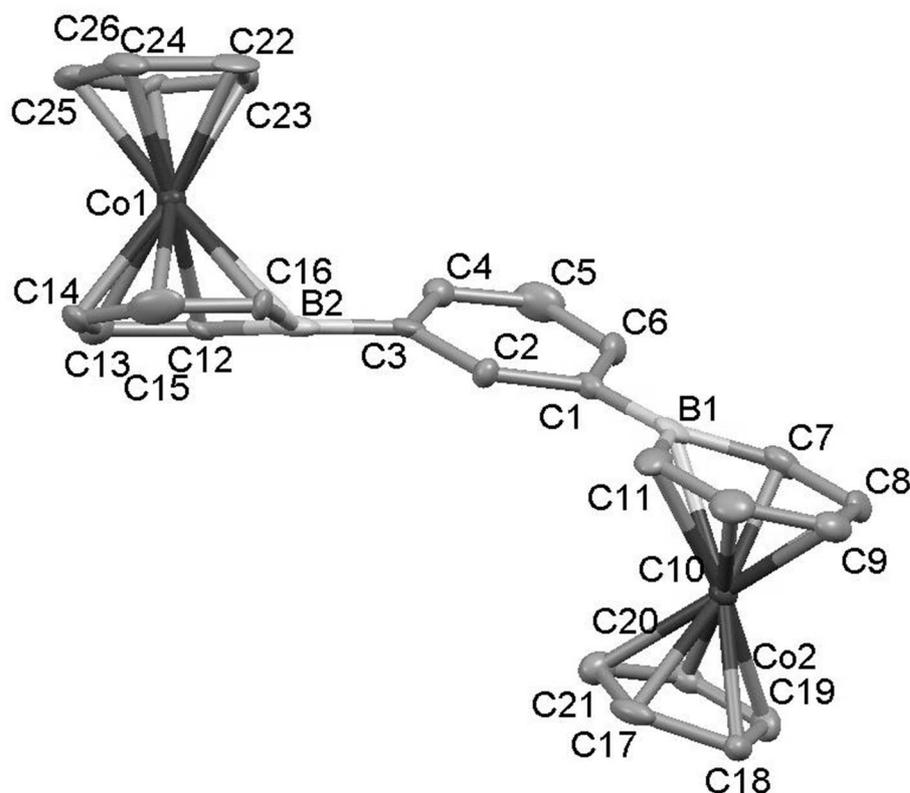


Abbildung 27: Molekülstruktur des 1,3-Boratabenzolcobalt(III)-Kation-Kompexes **4**. Wasserstoffatome, das co-kristallisierte Acetonitril sowie die Hexafluorophosphate wurden für die besser Übersicht weglassen. Die thermischen Elipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Aufgrund der Verdrillung der Boratabenzol-Substituenten resultiert ein Flächenwinkel von 151.75° . Der Winkel bezieht sich auf die Boratabenzol-Liganden zueinander, es wurden die Positionen der Atome (C7-C11-C12-C16) zueinander ermittelt. Damit liegt eine fast dreimal so große Verdrillung gegenüber dem 1,4-Boratabenzolcobalt(III)-Derivat **43** vor.^[72] Der Torsionswinkel zwischen dem verbrückenden Benzol und dem Boratabenzol-Liganden beträgt 169.01° (C2-C6-C7-C11). Der zweite Boratabenzol-Ligand liegt mit dem verbrückenden Benzol in einer Verdrillung von 139.29° (C2-C3-C12-C16) vor. Der intramolekulare Cobalt-Cobalt-Abstand beträgt 8.844 \AA . Der kleinste intermolekulare Cobalt-Cobalt-Abstand beträgt 6.628 \AA . Damit ist der intermolekulare

Ergebnisse und Diskussion

Co-Co-Abstand kleiner als der intramolekulare Co-Co-Abstand. In der Tabelle 4 sind ausgewählte Bindungslängen aufgeführt.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen im 1,3-Bis-BenzolverbrücktenBoratabenzolcobalt(III)-Komplex **4**.

Bindungspartner	Bindungslänge (Å)
Co(1)-C(12)	2.116(6)
Co(1)-C(13)	2.085(6)
Co(1)-C(14)	2.064(6)
Co(1)-C(15)	2.092(6)
Co(1)-C(16)	2.150(6)
Co(1)-C(22)	2.038(6)
Co(1)-C(23)	2.016(6)
Co(1)-C(44)	2.048(6)
Co(1)-C(25)	2.065(6)
Co(1)-C(26)	2.026(6)
Co(1)-B(2)	2.309(6)
Co(2)-C(7)	2.097(6)
Co(2)-C(8)	2.083(6)
Co(2)-C(9)	2.058(6)
Co(2)-C(10)	2.086(6)
Co(2)-C(11)	2.147(6)
Co(2)-C(17)	2.000(6)
Co(2)-C(18)	2.052(6)
Co(2)-C(19)	2.042(6)
Co(2)-C(20)	2.028(6)
Co(2)-C(21)	2.046(7)
Co(2)-C(B1)	2.275(7)

Die Packung im Kristall ist in Abbildung 28 dargestellt, hier wurden ebenfalls die Wasserstoffatome, das co-kristallisierte Acetonitril, sowie die Hexafluorophosphate für die bessere Übersicht wegelassen. Es ist somit unwahrscheinlich, dass es zu einer vergleichbaren Wechselwirkung wie bei den 1,8-Naphthalin-verbrückten-Cobaltocen-Derivaten **41a** kommen kann.^[62] Eine genaue Aussage über mögliche intermolekulare Wechselwirkungen wäre nur an der paramagnetischen Spezies und deren Kristallstruktur möglich, die leider im Rahmen dieser Arbeit nicht erhalten werden konnte.

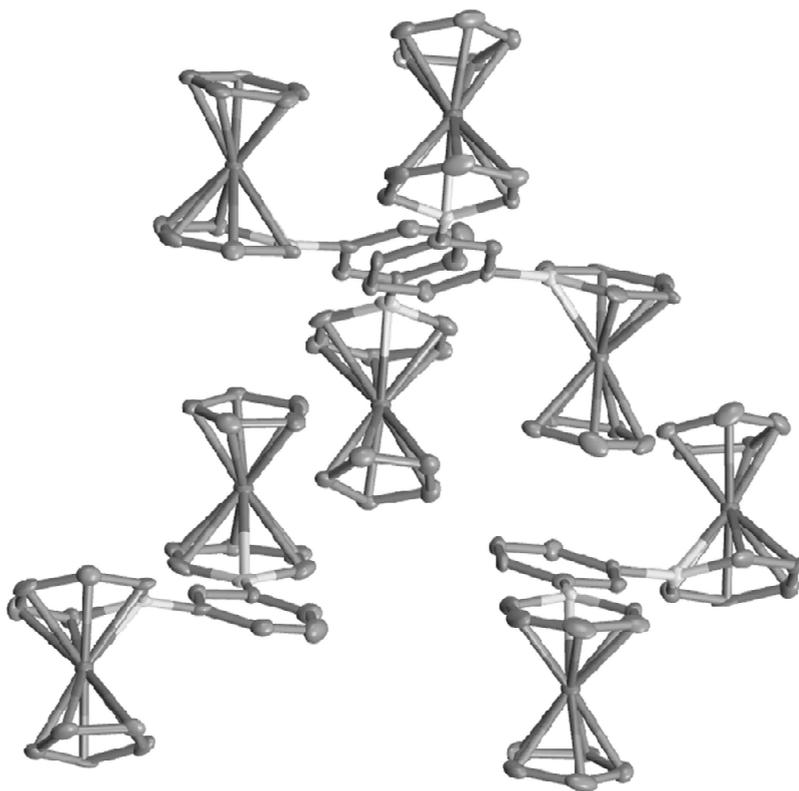


Abbildung 28: Die Kristallpackung des dikationischen 1,3-Boratabenzocobalt(III)-Komplexes **4**. Die Wasserstoffatome, das co-kristallisierte Acetonitril, sowie die Gegenionen wurden für die bessere Übersicht weglassen. Für die Darstellung der Struktur wurden thermische Ellipsoide gewählt, sie entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Die kürzeste C-Co-Bindung in dem koordinierten Brobenzol-Cobalt-Liganden beträgt 2.064 Å, die B-Co-Bindung weist hingegen eine Länge von 2.309 Å auf. Damit weichen die Bindungslängen innerhalb der Koordinationsphäre des Boratabenzol Liganden und dem zentralen Cobaltatom nur gering von den Bindungslängen des analogen 1,4-Boratabenzocobalt(III)-Derivates ab. Der Cobaltkern orientiert sich zu den Kohlenstoffen innerhalb des Boratabenzol-Liganden, dieses Ergebnis stimmt mit den literaturbekannten Ergebnissen überein.^[72]

4.3.2 *p*-Bis(cobaltocenium)benzol **12**

Es konnte von dem 1,4-Bis(cobaltocenium)benzol Hexafluorophosphat (**12**) ein Einkristall mit ausreichender Qualität für die Bestimmung der Molekülstruktur gewonnen werden. Dieser Kristall wurde mittels Röntgenstrukturanalyse auf seine Molekülstruktur untersucht. Die Struktur weist einen R-Wert von 9.34 auf. Der Kristall des Salzes **12** wurde mittels Gasdiffusion aus Acetonitril/Ether erhalten. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Elementarzelle enthält $\frac{1}{2}$ Molekül des Kations und eine Hexafluorophosphat. Die verbrückenden Cyclopentadienyl-Liganden der Cobaltocenium-Einheiten sind kristallographisch äquivalent und zeigen darüber hinaus eine *trans*-Stellung zu einander. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 29 dargestellt, für eine bessere Übersicht ist die Darstellung auf 1,4-Biscobaltoceniumbenzols **12** ohne Wasserstoff-Atome. Die Molekülstruktur besitzt eine Punktsymmetrie auf.

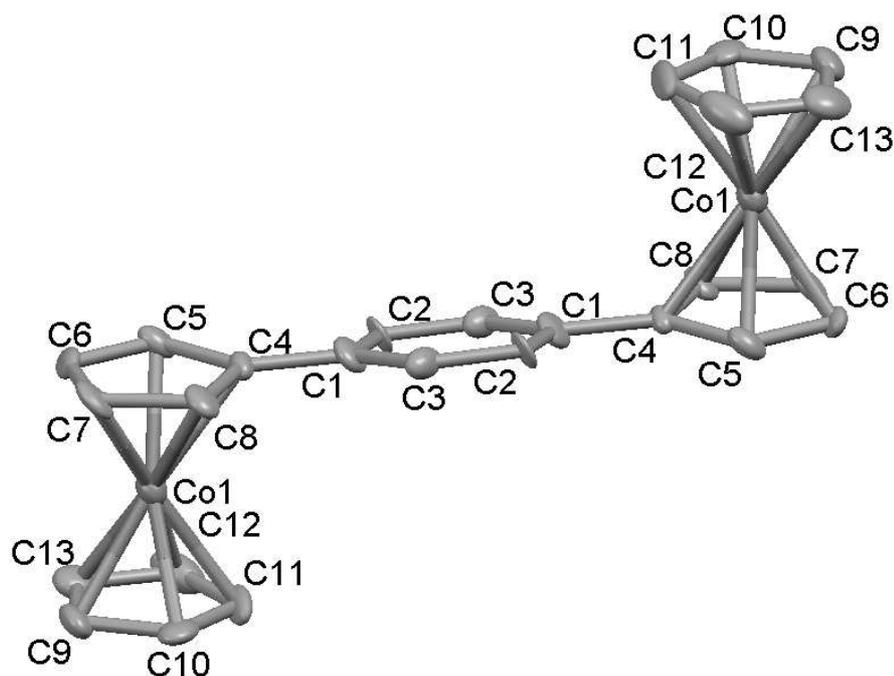


Abbildung 29: Die Molekülstruktur von 1,4-Bischobaltoceniumbenzols **12**. Die Wasserstoffatome, das co-kristallisierte Acetonitril, sowie die Gegenionen wurden für die bessere Übersicht weggelassen. Für die Darstellung der Struktur wurden thermische Ellipsoide gewählt, sie entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Der Torsionswinkel zwischen dem Benzol-Ring und dem verbrückenden Cyclopentadienyl-Liganden beträgt 6.51° (bezogen auf C1-C2-C4-C5). Der Flächenwinkel zwischen den substituierten Cyclopentadienyl-Liganden beträgt 0° (Bezogen auf C5-C8). Die Bindung zwischen dem C(4)-Co(1) weist eine Länge von 2.054 \AA auf, dies entspricht in erster Näherung den Strukturdaten des 1,8-Cobaltocenium-Naphthalins.^[96] Der intramolekulare Cobalt-Cobalt-Abstand beträgt $8.914 (3) \text{ \AA}$, damit ist der Abstand größer als der kleinste intermolekulare Cobalt-Cobalt-Abstand (6.889 \AA). Der Kristall weist keine strukturelle Anordnung auf, die eine intermolekulare Wechselwirkung begünstigt. Ausgehend von Cobaltocenium-Derivat **12** ist nur eine intramolekulare Wechselwirkung möglich, die über die Benzolbrücke vermittelt wird. Dies ist allerdings nur ein Indiz und müsste mittels einer Kristallstruktur des Cobaltocen-Derivates **13** untermauert werden, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht erhalten werden konnte. In der Tabelle 5 sind ausgewählte Bindungslängen des 1,4-Bis(cobaltocenyl)benzol **12** aufgeführt.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen des 1,4-Bis(cobaltocenium)benzol **12**.

Bindungspartner	Bindungslänge (Å)
Co(1)-C(4)	2.059(10)
Co(1)-C(5)	2.039(11)
Co(1)-C(6)	2.017(11)
Co(1)-C(7)	2.045(11)
Co(1)-C(8)	2.054(11)
Co(1)-C(9)	2.043(12)
Co(1)-C(10)	2.016(11)
Co(1)-C(11)	2.039(12)
Co(1)-C(12)	2.051(14)
Co(1)-C(13)	2.037(12)

Die Anordnung im Kristall des *p*-Biscobaltocenium-Derivates **12** zueinander ist in Abbildung 30 dargestellt. Es ist gut zu sehen dass die Liganden so wie der verbrückende Aromat keine eindeutige Ausrichtung zu den benachbarten Komplexen aufweisen die auf eine π - π -stacking hinweisen würden.

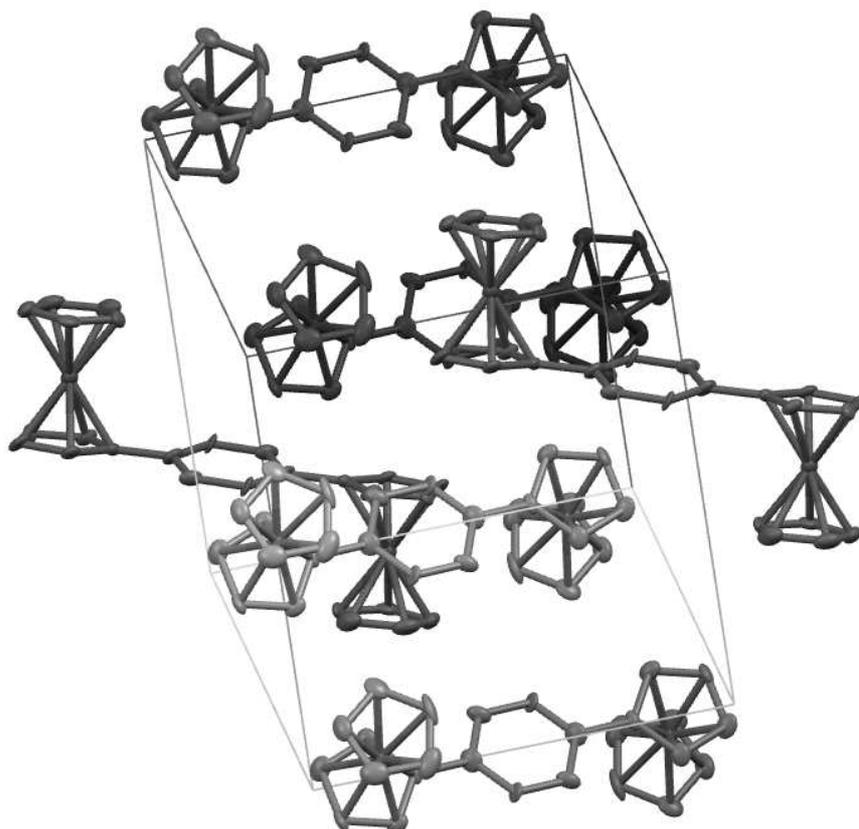


Abbildung 30: Anordnung der 1,4-Bis-Cobaltocenium-Derivates **12**, für eine bessere Übersicht wurden die Wasserstoffatome sowie die Gegenionen weggelassen. Es wurden thermische Ellipsoide gewählt, sie entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Die Struktur des *p*-Biscobaltocenium **12** weist eine Analogie zu dem von *Hascall et. al.* beschriebenen Boratabenzolcobalt-Komplex **43** auf.^[72] Dies stellt ein weiteres Indiz für das vergleichbare Verhalten von Cobaltocen-Derivaten zu Boratabenzolcobalt-Komplexen dar.

4.3.3 *m*-Biscobaltoceniumbenzol **15**

Das *m*-Biscobaltocenium **15** konnte als Kristall mit ausreichender Qualität isoliert werden. Der R-Wert der Struktur beträgt 9.34 %. Der Kristall konnte mittels Gasdiffusion aus Acetonitril mit Diethylether gewonnen werden. Er weist die orthorhombische Raumgruppe *Pbca* auf. Die Elementarzelle enthält zwei Komplex-Dikationen und vier Hexafluorophosphatanionen. Die Cobaltoceniumeinheiten zeigen eine Transstellung, sowie eine verdrehte Anordnung zueinander auf.

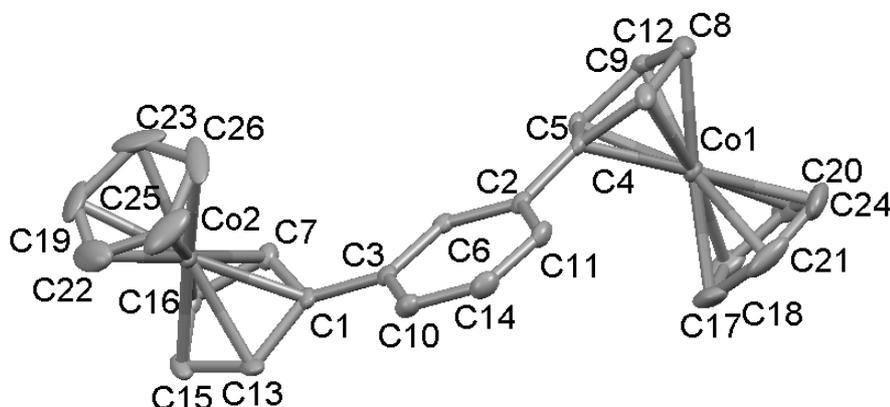


Abbildung 31: Molekülstruktur von *m*-Bis(cobaltocenium)benzol **15**, die Wasserstoffatome sowie die Hexafluorophosphate wurden für die bessere Übersicht weggelassen. Für die Darstellung der Struktur wurden thermische Ellipsoide gewählt, sie entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

In der Tabelle 6 sind ausgewählte Bindungslängen des Bis(cobaltocenium)benzol **15** aufgeführt.

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen des 1,3-Bis(cobaltoceniylium)benzol Komplexes **15**.

Bindungspartner	Bindungslänge (Å)
Co(1)-C(7)	2.050(3)
Co(1)-C(8)	2.043(3)
Co(1)-C(9)	2.029(3)
Co(1)-C(10)	2.025(3)
Co(1)-C(11)	2.028(3)
Co(1)-C(12)	2.020(3)
Co(1)-C(13)	2.025(3)
Co(1)-C(14)	2.022(3)
Co(1)-C(15)	2.019(3)
Co(1)-C(16)	2.014(3)
Co(2)-C(18)	2.042(3)
Co(2)-C(19)	2.027(3)
Co(2)-C(20)	2.027(3)
Co(2)-C(21)	2.027(3)
Co(2)-C(22)	2.026(3)
Co(2)-C(23)	2.025(3)
Co(2)-C(24)	2.017(3)
Co(2)-C(25)	2.029(3)
Co(2)-C(26)	2.032(3)

Der Flächenwinkel beträgt, aufgrund der Verdrillung der verbrückenden Cyclopentadienyl-Liganden 137.71° (C5-C7-C9-C13). Die Verdrillung ähnlich groß wie bei dem Boratabenzol-Analogon **4**. Der Co-Co-Abstand beträgt 8.261 \AA , somit ist der Abstand des Cobaltocenium-Derivates **15** kürzer als der entsprechende Abstand in der Boratabenzol-analogen Verbindung **16**. Dies ist darauf zurück zu führen, dass bei dem Boratabenzol-Analogon **16** ein größerer Ligand vorliegt. Der Unterschied ist relativ gering, da das Cobaltocenium-Derivat **15** eine größere Verdrillung aufweist. Die analogen Strukturen der beiden Komplexe **4** und **15** sind in der Tabelle 7 gegenüber gestellt.

Tabelle 7: Vergleich der signifikanten Charakteristika der Strukturen **4** und **15**.

Verbindung	Flächenwinkel	Kürzester Co-Co-Abstand intra-molekular	Kürzester Co-Co-Abstand inter-molekular
<i>m</i> -Bis-Boratabenzolcobalt(III) 4	18.79	8.844 \AA	6.628 \AA
1,3-Bis(cobaltoceniylium)benzol 15	137.71°	8.261 \AA	6.893 \AA

Aufgrund dieser Ergebnisse ist sehr gut zu erkennen, dass die Boratabenzol-Verbindung **4** und das Cobaltocen-Derivat **15** eine strukturelle Analogie aufweisen. Dieses wurde bereits in dem Kapitel 4.3.2 für die *para*-substituierten Benzol-Derivate **12** und **43** diskutiert. Die Bindungslängen der Verbindungen **12** und **15** zwischen den Cobaltkernen und den Cyclopentadienyl Liganden weisen die annähernd gleiche Größe auf.

Tabelle 8: Vergleich der Bindungslängen der Verbindungen **12** und **15**

Verbindung 12		Verbindung 15	
Bindungspartner	Bindungslänge (Å)	Bindungspartner	Bindungslänge (Å)
Co(1)-C(4)	2.059(10)	Co(1)-C(7)	2.050(3)
Co(1)-C(5)	2.039(11)	Co(1)-C(8)	2.043(3)
Co(1)-C(6)	2.017(11)	Co(1)-C(9)	2.029(3)
Co(1)-C(7)	2.045(11)	Co(1)-C(10)	2.025(3)
Co(1)-C(8)	2.054(11)	Co(1)-C(11)	2.028(3)
Co(1)-C(9)	2.043(12)	Co(1)-C(12)	2.020(3)
Co(1)-C(10)	2.016(11)	Co(1)-C(13)	2.025(3)
Co(1)-C(11)	2.039(12)	Co(1)-C(14)	2.022(3)
Co(1)-C(12)	2.051(14)	Co(1)-C(15)	2.019(3)
Co(1)-C(13)	2.037(12)	Co(1)-C(16)	2.014(3)

4.3.4 1,3-Dibrom-5-[(η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -2',5'-cyclopentadien-1'-yl)cobalt(I)]benzol (**18**)

Der Cobalt(I)-Komplex **18** wurde in der Siedehitze in *t*-Butylmethylether gelöst und anschließend auf Raumtemperatur und dann auf -20 °C gekühlt. Auf diesem Wege konnten Kristalle mit einer guten Qualität erhalten werden. Es wurde mittels Röntgenkristallstrukturanalyse die Molekülstruktur des Komplexes **18** bestimmt. Die berechnete Struktur weist einen *R*-Wert von 3.38 % auf. Die Verbindung kristallisiert in der monokline Raumgruppe $P2_1$. Es sind zwei Komplexe in der Elementarzelle enthalten. In der Abbildung 32 ist die Molekülstruktur des Co(I)-Komplexes **18** dargestellt.

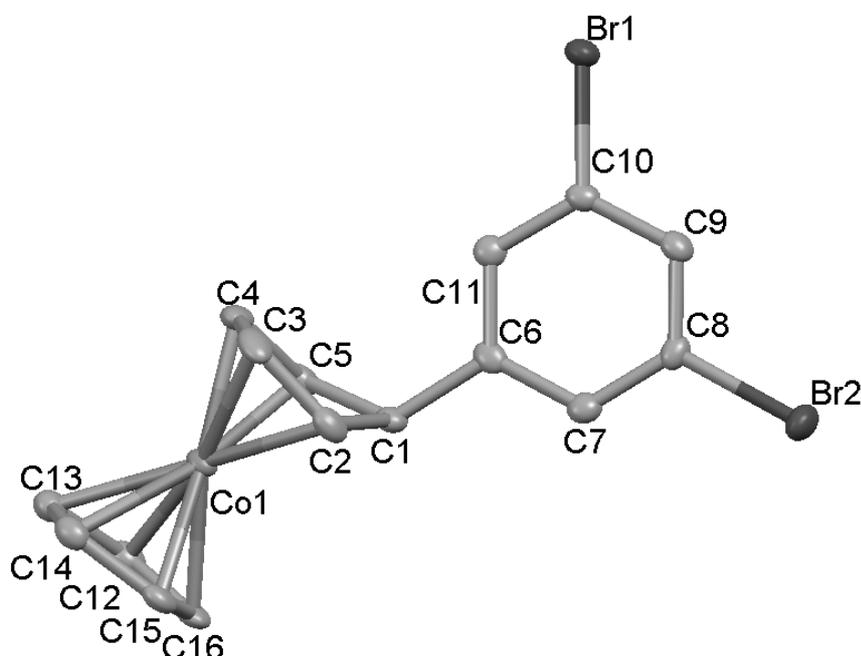


Abbildung 32: Molekülstruktur des Co(I)-Komplexes **18**, die Wasserstoffatome wurden für die bessere Übersicht weggelassen. Für die Darstellung der Struktur wurden thermische Elipsoide gewählt, sie entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Anhand der Struktur des Co(I)-Komplexes **18** ist die Veränderung von einem η^5 - in einen η^4 -koordinierten Cyclopentadienyl-Liganden sehr gut zu erkennen. Darüber hinaus zeigt die Struktur die *exo*-Stellung des Phenylsubstituenten. In der Tabelle 9 sind ausgewählte Bindungslängen der Koordinationsverbindung **18** aufgeführt. Der η^4 -koordinierte Cyclopentadienyl-Rest der Koordinationsverbindung **18** zeigt einen Winkel von $110.5(4)^\circ$ (bezogen auf C1-C2-C3). Dieser Winkel, des η^4 -koordinierten Cyclopentadienyl-Liganden, ist dem eines nicht cyclischen sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffes sehr ähnlich (109.4°). Die Bindungslängen zwischen den Metallkernen und den Koordinationsstellen der Liganden sind denen der Ergebnisse von *Pagels et al.* sehr ähnlich.^[96] In der Tabelle 9 sind ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **18** aufgeführt.

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen in der Verbindung **18**.

Bindungspartner	Bindungslänge (Å)
Co(1)-C(2)	2.019(5)
Co(1)-C(3)	1.996(5)
Co(1)-C(4)	1.977(5)
Co(1)-C(5)	2.036(5)
Co(1)-C(12)	2.071(5)
Co(1)-C(13)	2.119(5)
Co(1)-C(14)	2.095(5)
Co(1)-C(15)	2.045(5)
Co(1)-C(16)	2.060(5)

4.3.5 STM von dem 1,3,5- Boratabenzolcobalt-Komplex **8**

Der 1,3,5- Boratabenzolcobalt-Komplex **8** konnte erfolgreich mittels einer Elektronen-Spray-Ionisationsquelle (ESI) in einem Softlanding Verfahren auf eine Au (111)-Oberfläche aufgebracht werden. Die Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Berndt*, der Christian-Albrechts-Universität, ermöglichte erste Untersuchungen des Komplexes **8** auf Oberflächen. In der Abbildung 33 wird ein einzelnes Molekül **8** auf der Au (111)-Oberfläche gezeigt.

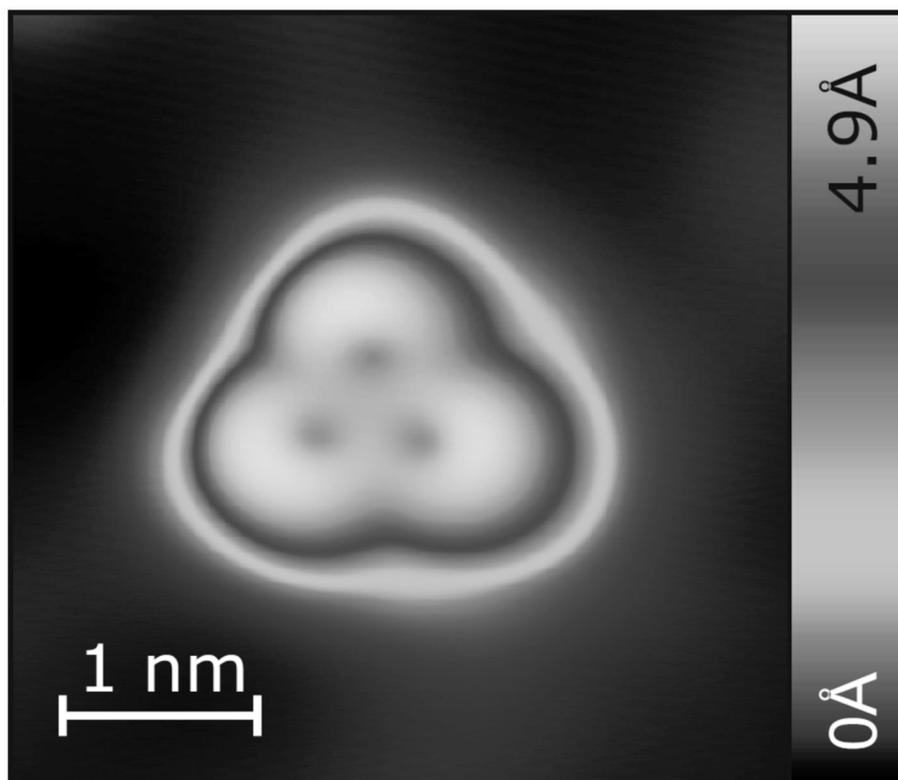


Abbildung 33: STM von dem 1,3,5- Boratabenzolcobalt-Komplex **8** auf einer Au (111)-Oberfläche.

Die Probenvorbereitung für die Untersuchung des Verhaltens des Komplexes **8** auf einer Au (111)-Oberfläche wurde mittels ESI-MS ermöglicht. Während der Probenvorbereitung konnte ein Massenspektrum des Komplexes erhalten werden. Da es sich bei dem ESI-Massenspektrometer nicht um ein handelsübliches Gerät handelt, ist die Auflösung nicht mit einem konventionellen Massenspektrometer vergleichbar. Dies ist in Bezug auf diese Untersuchung nicht relevant, da es nicht für die Charakterisierung, sondern nur für die Überprüfung der Masse genutzt wird, während das gewünschte Molekül auf die Oberfläche aufgebracht wird. Das Signal ist dementsprechend verbreitert. Trotzdem ist sehr gut zu erkennen, dass es sich bei dem detektierten Signal 220 u/e um die Masse des entsprechenden dreifachgeladenen Kations von dem Komplex **8** handelt. Das ESI-Spektrum Boratabenzolcobalt-Komplexes **8**, das während der Probenpräparation für die Oberflächenuntersuchung durchgeführt wurde, ist in der Abbildung 34 dargestellt.

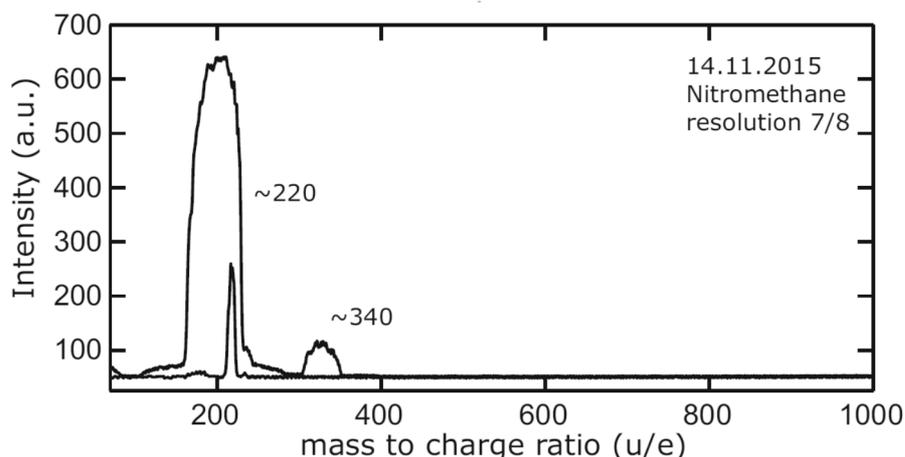


Abbildung 34: ESI-Massenspektrum von dem dreifach geladenen Boratabenzolcobalt-Komplex **8**.

Die Masse des dreifachen Kations von **8** beträgt 675.08 g/mol. Dies entspricht bei einem dreifach geladenen Teilchen 225.03 u/e, da das detektierte Signal die Masse geteilt durch die Ladungszahl widerspiegelt. Dies zeigt indirekt auch die Genauigkeit des gemessenen Spektrums, da es eine Abweichung von ca. 5 u/e aufweist. Sandwich-Komplexe können zunächst nur in zwei unterschiedlichen Anordnungen auf der Oberfläche positioniert werden, dies haben *Ormaza et al.* an Ferrocen **22** sehr anschaulich auf einer Cu (111) Oberfläche dargestellt.^[106] Die mögliche Orientierung des Ferrocens **22** auf einer Oberfläche ist in Abbildung 35 dargestellt.

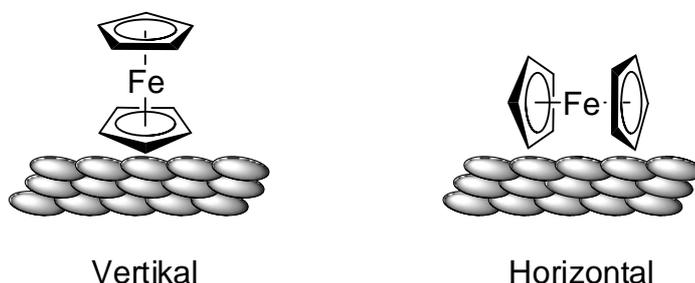


Abbildung 35: Die beiden Orientierungsmöglichkeiten, um einen Sandwichkomplex **22** auf einer Cu (111) Oberfläche zu positionieren.^[106]

Bei dem STM-Bild in Abbildung 33 ist eindeutig zu erkennen, dass eine axiale Anordnung nicht möglich ist. Dies lässt nur den Schluss zu, dass der Komplex **8** in einer vertikalen Anordnung auf der Oberfläche vorlag. Es ist anzunehmen, dass die Boratabenzol-Liganden mit dem 1,3,5-substituierten Aromaten des Komplexes **8** auf der Oberfläche aufliegen. Das Molekül besitzt einen Durchmesser von ca. 20 Å und weist darüber hinaus eine Höhe von ca. 5 Å auf. Der Durchmesser bezieht sich auf die Fläche des aufliegenden 1,3,5-substituierten Benzolrings. Die Höhe beschreibt den vertikal aufgestellten Boratabenzolcobalt-Substituenten. Es ist möglich, dass die einzelnen Sandwich-Komplexe der Verbindung **8** nicht ideal auf der Oberfläche liegen, sondern eine leichte Verdrillung aufweisen. Dies würde die dunkleren Bereiche im Inneren des Komplexes erklären. Die Cyclopentadienyl-Liganden des Komplexes zeigen, analog zu vertikal positioniertem Ferrocen **22**, nach oben. Das Molekül **8** wird als Salz-Lösung in Nitromethan eingebracht. Dies hat den Vorteil, da das Salz luftstabil ist und nicht mehr ionisiert werden muss. Das Salz **8** wird vermutlich auf der Oberfläche zu dem Komplex **9**

reduziert. Diese Interaktion ermöglicht Rückschlüsse auf das magnetische Verhalten des Komplexes **9**. Es konnten bisher noch keine magnetischen Eigenschaften des Komplexes **9** auf der Oberfläche untersucht werden. Nach der Reduktion auf der Oberfläche ist es möglich, dass die paramagnetische Spezies **9** mit der Oberfläche wechselwirkt. Dieser Einfluss ist als *Kondo-Effekt* detektierbar (Kapitel 3.3.3.2).^[107]

4.4 Redoxverhalten

Das Redoxverhalten der synthetisierten Salze **4**, **8**, **12**, und **15** wurde mittels Cyclovoltammetrie (CV) untersucht. In der Abbildung 36 sind die Verbindungen **4**, **8**, **12** und **15** dargestellt.

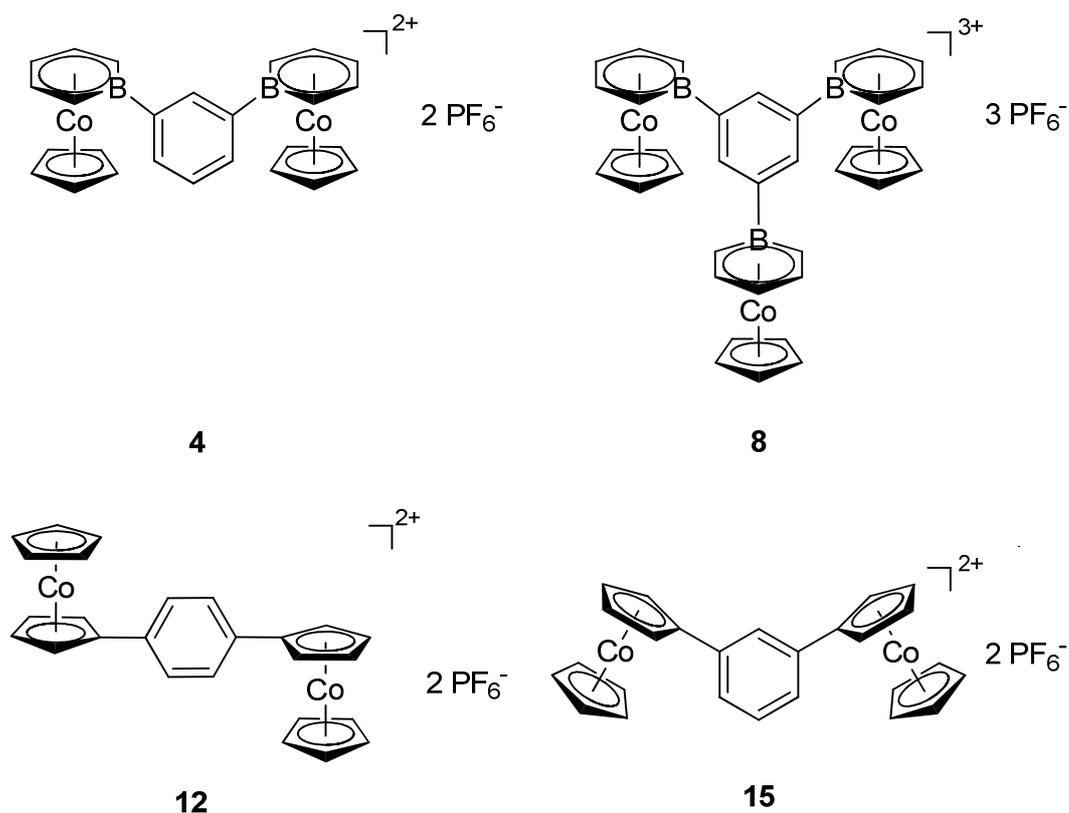


Abbildung 36: Darstellung der Komplexe, die mittels Cyclovoltammetrie auf ihr Redoxverhalten untersucht wurden.

4.4.1 *m*-Bis-Boratabenzolcobalt(III)-Komplex **4**

Der Komplex **4** wurde auf sein Redoxverhalten mittels CV untersucht. Das Cyclovoltammogramm ist in Abbildung 37 dargestellt.

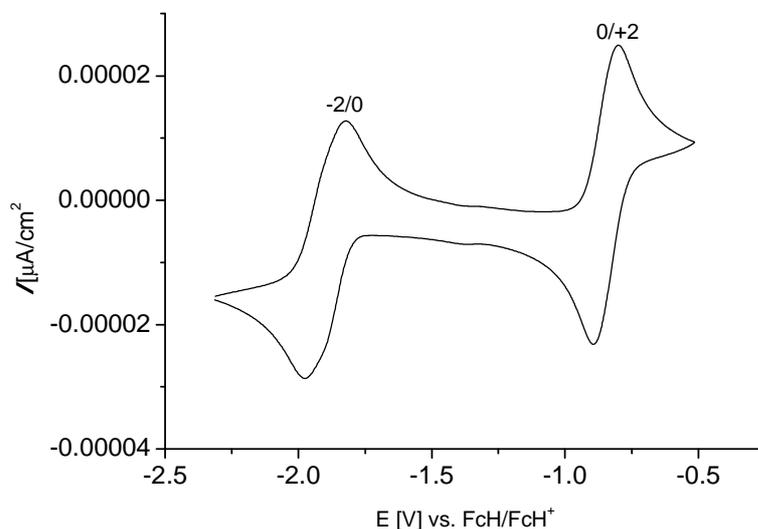


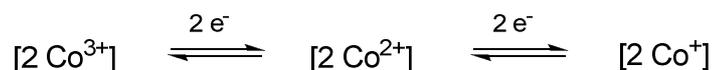
Abbildung 37: Das Cyclovoltammogramm der Verbindung **4**.

Das Cyclovoltammogramm des *m*-Bis-Boratabenzolcobalt(III)-Komplex **4** wurde in Acetonitril mit dem Leitsalz Tetrabutylammoniumhexafluoridophosphat (0.2 mol/L) durchgeführt. Als Referenz wurde das Redoxpaar Ferrocen (**22**)/ Ferrocenium genutzt. Das Cyclovoltammogramm ist in der Abbildung 37 dargestellt und die Ergebnisse sind in der Tabelle 10 zusammengefasst. Der Komplex **4** durchläuft zwei Redoxwellen, die Potentiale sind dem Boratabenzolcobalt(III)-Komplex von *Hagenau et al.* sehr ähnlich.^[61] Das Cyclovoltammogramm zeigt ein kleine Schulter in der Reduktion von -2/0, sowie in der Oxidation von 0/-2. Diese Schulter ist eventuell ein Indiz für eine kurzweilige Existenz einer gemischtvalenten Spezies. Es ist nicht möglich die Redoxwellen mittels dieser Messmethode besser zu separieren.

Tabelle 10: Elektrochemische Daten des *m*-Bis-Boratabenzolcobalt(III)-Komplex **4** in CH₃CN mit Tetrabutylammoniumhexafluoridophosphat (0.2 mol/L).

Redoxpaar	$E_{1/2}$ (mV)	E_{pa}	E_{pc}	ΔE_p
-2/0	-1900	-1821	-1.974	153
0/+2	-845	-799	-892	93

Es handelt sich hierbei um zwei-Elektronenübergänge. Die vorliegenden Redoxübergänge sind in dem Schema 31 beschrieben.

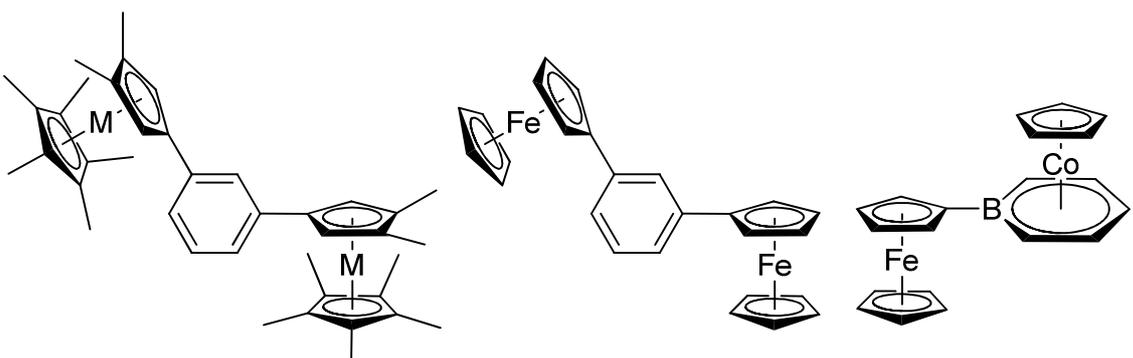


Schema 31: Die Redoxübergänge für den Komplex **4**

Ergebnisse und Diskussion

Die Verbindung ist nach der *Robin-Day*-Klassifizierung in die Klasse I einzuordnen.^[49,50] Bei dem Vergleich mit anderen 1,3-Benzol-verbrückten Metallocenen wird schnell klar, dass die Analoga unterschiedliches Redoxverhalten zeigen. *m*-Bis-Metallocen-Komplexe von *Manriquez et al.* weisen ebenfalls einen 2 e⁻ Übergang auf.^[71] Dies ist ein Indiz für das analoge Verhalten von Boratabenzolcobalt(III)-Komplexen und deren analogen Cobaltocen-Derivaten. In der Tabelle 11 sind die E_{1/2} der analogen Verbindungen aufgeführt. Es ist allerdings zu bemerken, dass die Messungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln und mit anderen Leitsalzen durchgeführt wurden.

Tabelle 11: Elektrochemische Daten von analogen Bis-Metallocen-Derivaten.



M = Co (46), Ni (47), Fe (67) 55 68

Verbindung	Redoxpaare	(1) E _{1/2} (mV)	(2) E _{1/2} (mV)	(3) E _{1/2} (mV)	Leitsalz	Lösungsmittel	Lit.
46*	(1) +2/0	-1000 (2 e ⁻)	/	/	0.1 M <i>n</i> -Bu ₄ N- ClO ₄	THF	[71]
47	(1) +2/0 (2) 0/-2	510 (2 e ⁻)	-420 (2 e ⁻)	/	0.1 M <i>n</i> -Bu ₄ N- ClO ₄	DCM	[71]
55*	(1) +2/0	90 (2 e ⁻)	/	/	0.1 M <i>n</i> -Bu ₄ N- ClO ₄	Nitrobenzol	[108]
67*	(1) +2/+1, (2) +1/0	110 (1 e ⁻)	170 (1 e ⁻)	/	0.01 M AgNO ₃	CH ₃ CN	[71]
68*	(1) +1/+2, (2) 0/+1, (3) -1/0	50 (1 e ⁻)	-880 (1 e ⁻)	-1900 (1 e ⁻)	0.2 M <i>n</i> -Bu ₄ N- ClO ₄	CH ₃ CN	[61]

***Die Verbindungen wurden gegen die Referenz Ag/Ag⁺ gemessen.**

Aufgrund dieser Tatsache ist ein Vergleich mit den Komplexen (46-47, 55 und 67) nur eingeschränkt möglich. Das Redoxverhalten der Verbindungen weist auf ein ähnliches Verhalten hin. Darüber hinaus zeigt der Komplex 4 das charakteristische Redoxverhalten

eines Boratabenzolcobalt(III)-Komplexes **68** auf.^[61] Das Redoxverhalten des Cobaltocen-Derivates **46** und des Komplexes **4** sind einander sehr ähnlich.^[71] Daher unterstützt dies die These, dass Boratabenzolcobaltkomplexe und Cobaltocen-Derivate ein analoges Verhalten aufweisen. Sie zeigen beide nur eine Redoxwelle. Der Komplex **4** weist unter seiner Redoxwelle eine kleine Schulter auf, die nicht genauer mittels dieser Messanordnung detektiert werden kann.

4.4.2 1,3,5-Boratabenzolcobalt-Komplex **8**

Der Komplex **8**, enthält drei gleichberechtigte Cobalt-Kerne. Das Redoxverhalten dieser Verbindung wurde mittels CV untersucht. Das Cyclovoltammogramm ist in Abbildung 38 dargestellt.

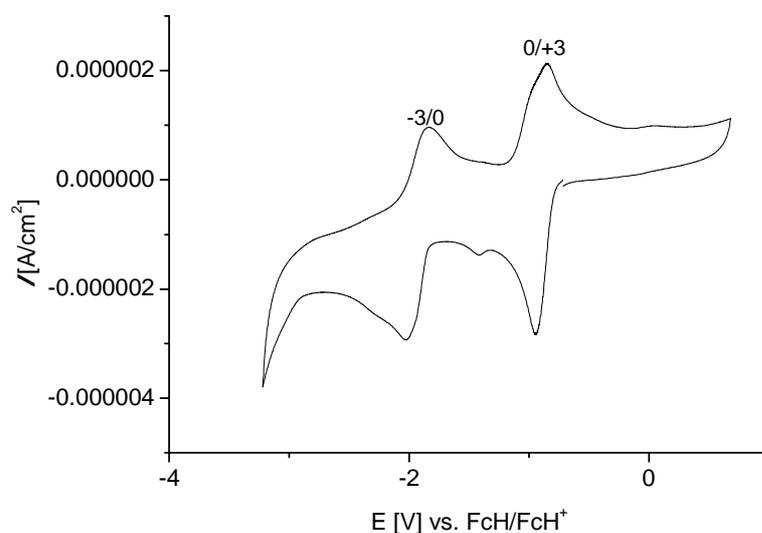
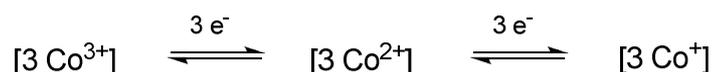


Abbildung 38: Das Cyclovoltammogramm des Komplexes **8**.

Die CV-Messung der Verbindung **8** wurde in Acetonitril mit dem Leitsalz Tetrabutylammoniumhexafluoridophosphat (0.2 mol/L) durchgeführt. Als Referenz wurde das Redoxpaar Ferrocen (**22**)/ Ferrocenium genutzt. Es ist zu sehen, dass die Verbindung **8** innerhalb der Klassifizierung nach der *Robin-Day*-Klassifizierung in die Klasse I einzuordnen ist.^[49,50] Die cyclovoltametrische Messung zeigt, dass der Komplex **8** einen quasi reversiblen Charakter aufweist. Der Redoxverlauf, der bei dem Cyclovoltammogramm der Verbindung **8** vorliegt, ist irreversibel. Die Messung beginnt bei -719 mV und geht bis -717 mV (Schema 32).



Schema 32: Der Redoxverlauf des Komplexes **8**.

Es ist keine Separation von einzelnen Redoxschritten zu detektieren. Daher ist davon auszugehen, dass es sich um einen drei-Elektronenübergang handelt. Dieses Verhalten wurde bereits von *Wang et al.* an dem 1,3,5-Trisferrocenylbenzol gezeigt.^[108] In der Tabelle 12 sind die Ergebnisse für den Komplex **8** zusammengefasst.

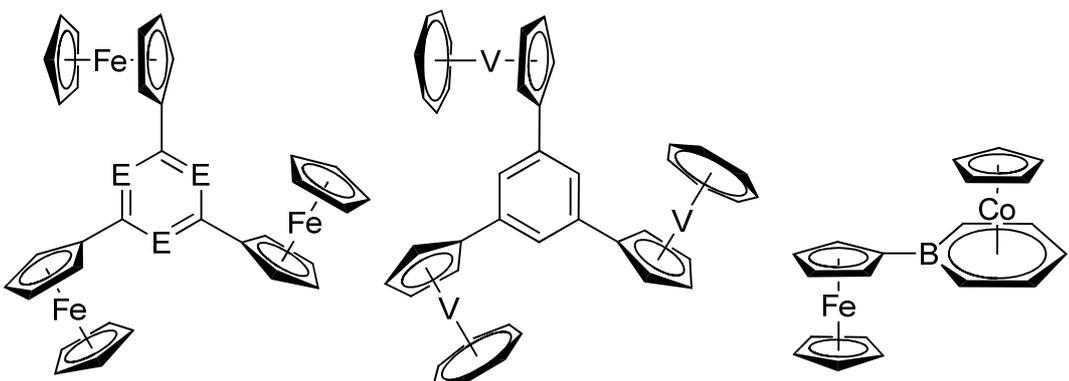
Tabelle 12: Elektrochemische Daten vom 1,3,5-Tris-Boratabenzolcobalt(III)-Komplex **8**.

Ergebnisse und Diskussion

Redoxpaar	$E_{1/2}$ (mV)	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	ΔE_p (mV)
-3/0	-1920	-1825	-2014	189
0/+3	-899	-858	-940	82

Im Cyclovoltammogramm des Komplexes **8** (Abbildung 38) ist bei der Reduktion eine kleine Welle von -1.40 mV detektiert worden. Diese Welle konnte bei der Oxidation nicht detektiert werden. Dieses Ergebnis spricht für eine Verunreinigung durch Cobaltocenium **25**, das zu Cobaltocen reduziert wird. Die Verunreinigung lässt sich auf die Synthese zurückführen, da Cobaltocenium **25** das Nebenprodukt bei der Darstellung des Boratabenzolcobalt(III)-Komplexes **8** ist. Bei einem Vergleich mit analogen Systemen zeigt das Redoxpotential des 1,3,5-Tris-Boratabenzolcobalt(III)-Komplexes **8** ein vergleichbares Redoxverhalten wie es bei dem Boratabenzolcobalt(III)-Komplex **68** auftritt.^[61] Es ist nicht möglich, eine eindeutige Aussage über die Kommunikation innerhalb des Komplexes **8** zu treffen. Die vergleichbaren, strukturell analogen Komplexe **58** und **60** weisen separierte Redoxwellen auf.^[88,90]

Tabelle 13: Elektrochemische Daten von analogen Metallocen-Derivaten.



Verbindung	E = CH (58), N (59)		60				68		Lit.
	Redoxpaare	(1) $E_{1/2}$ (mV)	(2) $E_{1/2}$ (mV)	(3) $E_{1/2}$ (mV)	(4) $E_{1/2}$ (mV)	Leitsalz	Lösungsmittel		
58*	(1) -1/0, (2) 0/+1, (3) +1/+2	275 (1 e ⁻)	130 (1 e ⁻)	-10 (1 e ⁻)	/	0.1 M <i>n</i> -Bu ₄ N- C ₆ F ₅) ₄	DCM	[90]	
59*	(1) -1/0, (2) 0/+1, (3) +1/+2	115 (1 e ⁻)	255 (1 e ⁻)	440 (1 e ⁻)	/	0.1 M <i>n</i> -Bu ₄ - (C ₆ F ₅) ₄	DCM	[90]	
60**	(1) 0/+3, (2) 0/-1, (3) -1/-2,- (4) -2/-3	266 (3 e ⁻)	-2404 (1 e ⁻)	-2518 (1 e ⁻)	-2632 (1 e ⁻)	Nicht ange- geben	MeO- C ₆ H ₅	[88]	
68***	(1) +1/+2, (2) 0/+1, (3) -1/0	50 (1 e ⁻)	-880 (1 e ⁻)	-1900 (1 e ⁻)	/	0.2 M <i>n</i> -Bu ₄ N- ClO ₄	CH ₃ CN	[61]	

Als Referenz wurden folgende Redoxpaare verwendet: (*) FcH/FcH⁺, (**) Hg/Hg⁺, (***) Ag/Ag⁺

Die Strukturanaloga **58-60** sind bei genauer Betrachtung nur eine qualitative Referenz, da sie in unterschiedlichen Lösungsmitteln sowie mit anderen Leitsalzen gemessen wurden. Es ist daher ein rein Qualitativer Vergleich um das entsprechende Redoxverhalten des Komplexes **8** zu beurteilen. Es ist zu bemerken, dass die 1,3,5-verbrückten Analoga **58-60** mehrere Redoxwellen aufweisen, die der Komplex **8** nicht aufweist. Die Verbindung **8** zeigt somit keine Analogie zu den strukturverwandten Verbindungen **58-60**. Bei der Betrachtung Cyclovoltammogramme der Komplexe **4** (Abbildung 37) und **8** (Abbildung 38) ist eine entsprechendes Redoxverhalten zusehen.

4.4.3 *p*-Biscobaltoceniumbenzol **12**

Die Verbindung **12** wurde auf sein Redoxverhalten mittels CV untersucht (Abbildung 39).

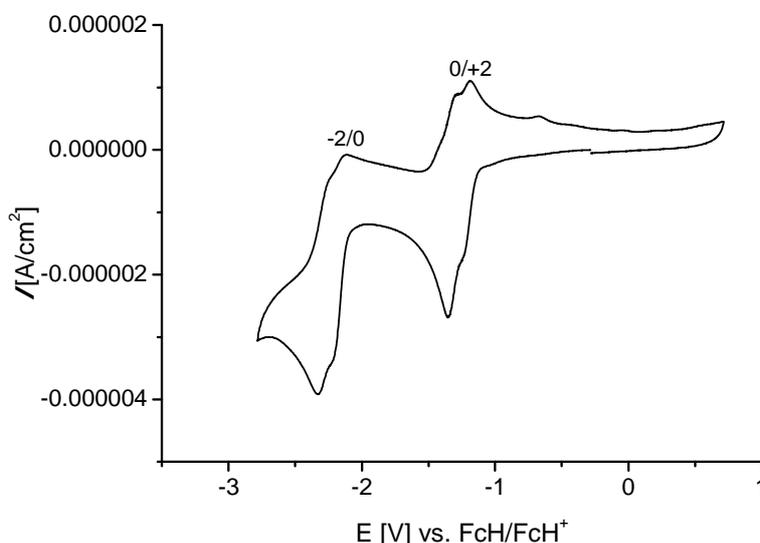
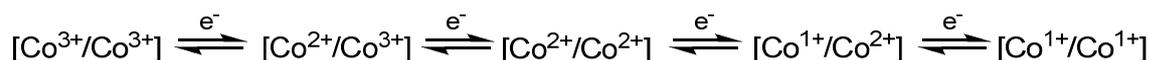


Abbildung 39: Cyclovoltammogramm des Komplexes **12** normiert auf $E_{1/2}(\text{FcH}) = 0 \text{ V}$.

Das Cyclovoltammogramm des Komplexes **12** wurde in Acetonitril mit dem Leitsalz Tetrabutylammoniumhexafluoridophosphat (0.2 mol/L) durchgeführt. Als Standard wurde das Redoxpaar Ferrocen (**22**)/ Ferrocenium genutzt. Das Redoxverhalten des Komplexes **12** ist innerhalb der Klassifizierung nach *Robin-Day* als Klasse II zu beschreiben.^[109] Die Klasse II beschreibt Gemischtvalente Verbindungen deren Redoxwellen nicht genau separiert werden können. In dem Schema 33 sind die Redoxpaare dargestellt.



Schema 33: Darstellung der Redoxpaare des Komplexes **12**.

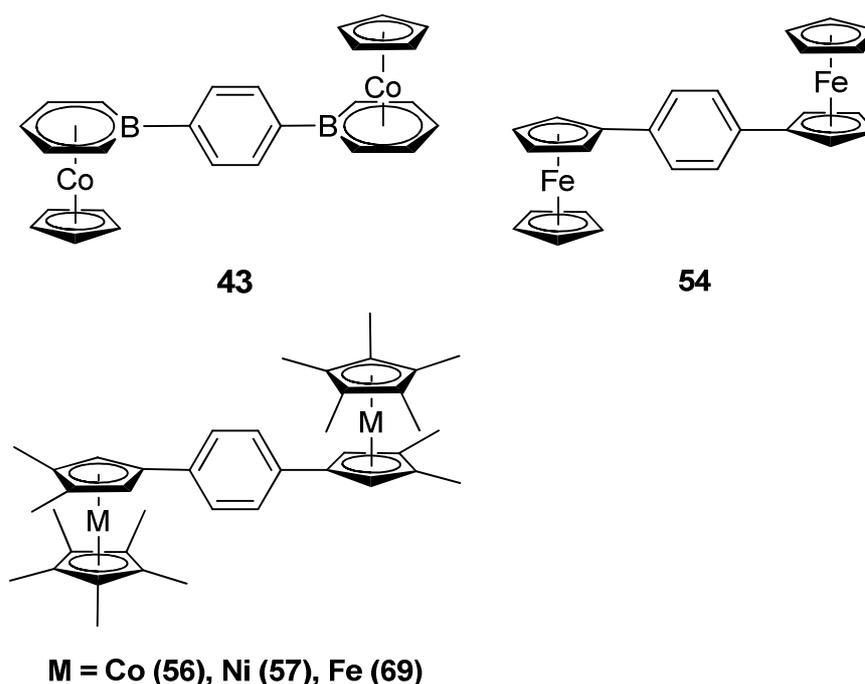
In der Abbildung 39 ist zu sehen, dass es nicht zu einer eindeutigen Separation der Redoxwellen kommt. Die Separation ist ausreichend um von einer geringen Metall-Metall Wechselwirkung auszugehen. Diese Kommunikation zwischen den Metallkernen kann nur über den Liganden vermittelt werden. In der Tabelle 14 sind die elektrochemischen Daten aus dem Cyclovoltammogramm des Komplexes **12** zusammengefasst.

Tabelle 14: Elektrochemische Daten vom *p*-Biscobaltoceniumbenzol **12**.

Redoxpaar	$E_{1/2}$ (mV)	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	ΔE (mV)
0/+2	-1262	-1179	-1346	-167
0/-2	-2220	-2114	-2326	-212

Bei dem Vergleich mit anderen Bis-Cobaltocen Komplexen ist zu sehen, dass die Redoxwellen mit denen von anderen Cobaltocen-Derivaten ähnlich sind (Tabelle 15).

Tabelle 15: Elektrochemische Daten von analogen Bis-Sandwich-Komplexen.



Verbindung	Redoxpaare	(1) $E_{1/2}$ (mV)	(2) $E_{1/2}$ (mV)	(3) $E_{1/2}$ (mV)	Leitsalz	Lösungs- mittel	Lit.
43*	(1) +2/+0, (2) +0/-2	-820 (2 e ⁻)	-1870 (2 e ⁻)	/	0.1 M <i>n</i> -Bu ₄ N- PF ₆	CH ₃ CN	[72]
54*	(1) 0/-2	+60 (2 e ⁻)	/	/	0.1 M <i>n</i> -Bu ₄ N- ClO ₄	Benzonitril	[6]
56**	(1) +2/0, (2) 0/-2	1520 (2 e ⁻)	-150 (2 e ⁻)	/	0.1 M <i>n</i> -Bu ₄ N- ClO ₄	THF	[71]
57**	(1) +2/+1, (2) +1/0, (3) 0/-2	520 (1 e ⁻)	-270 (1 e ⁻)	-480 (1 e ⁻)	0.1 M <i>n</i> -Bu ₄ N- ClO ₄	DCM	[71]
69**	(1) +2/+1, (2) +1,0	230 (1 e ⁻)	120 (1 e ⁻)		0.1 M <i>n</i> -Bu ₄ N- ClO ₄	CH ₃ CN	[71]

Als Referenz wurden folgende Redoxpaare verwendet: (*)F_cH/F_cH⁺,
 (**)Ag/Ag⁺

Der Komplex **12** weist einen eindeutigen Unterschied gegenüber dem mehrfach methylierten analogen Komplex **56** auf. Der Komplex **12** zeigt keine Gemischtvalente Spezies. Es ist sehr gut zu sehen, dass der Boratabenzolcobalt-Komplex **43** keine gemischtvalente Spezies innerhalb des Cyclovoltammogramms aufweist. Daraus resultiert, wie bereits für beide Verbindungen **4** und **8** beobachtet, dass die Ligandensphäre eine erhebliche Rolle bei der Bildung gemischtvalenter Spezies spielt.

Die Strukturanaloga sind aufgrund der unterschiedlichen Messmethoden nur als qualitative Referenz zu sehen.

4.4.4 *m*-Biscobaltoceniumbenzol **15**

Das Redoxverhalten des Komplexes **15** wurde mittels Cyclovoltammetrie in Acetonitril untersucht (Abbildung 40).

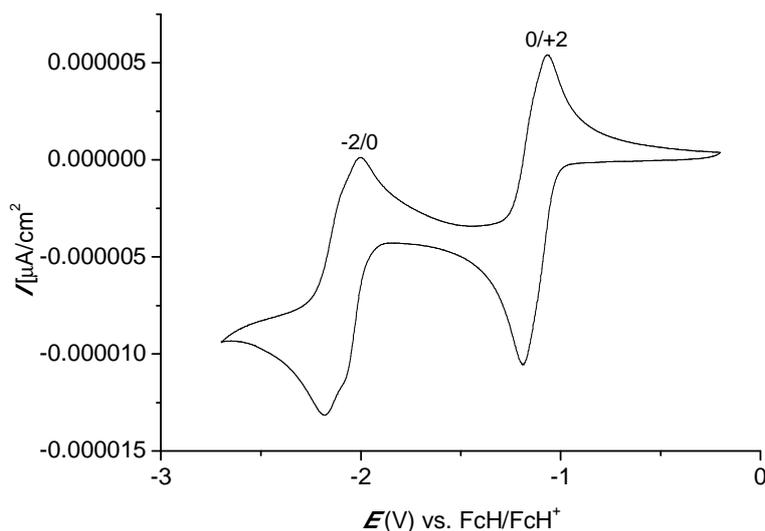


Abbildung 40: Das Cyclovoltammogramm des *m*-Biscobaltocenium-Komplexes **15**.

Der Komplex wurde gegen das Referenzsystem Ferrocen (**22**)/Ferrocenium mit dem Leitsalz Tetrabutylammoniumhexafluoridophosphat (0.2 mol/L) auf sein Redoxverhalten untersucht. Der zweikernige Komplex zeigt ein Redoxverhalten, das darauf hinweist, dass ein $2 e^-$ Übergang vorliegt. Es handelt sich um ein reversibles Redoxverhalten. Dieses Redoxverhalten ist in dem Schema 34 dargestellt.



Schema 34: Darstellung der Redoxpaare des Komplexes **15**.

Dieses Verhalten führt zu einer Einstufung innerhalb der *Robin-Day*-Klassifizierung in die Klasse I. Es ist keine Aufspaltung der Redoxwellen zu detektieren, somit ist zunächst davon auszugehen, dass wenn überhaupt, nur eine schwache Metall-Metall-Wechselwirkung vorliegt.^[50,109] Der Redoxübergang von -2/0 zeigt eine Schulter die auf die Bildung einer gemischtvalenten Spezies hinweist. Die elektrochemischen Daten sind in der Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Elektrochemische Daten vom *m*-Biscobaltoceniumbenzol **15**.

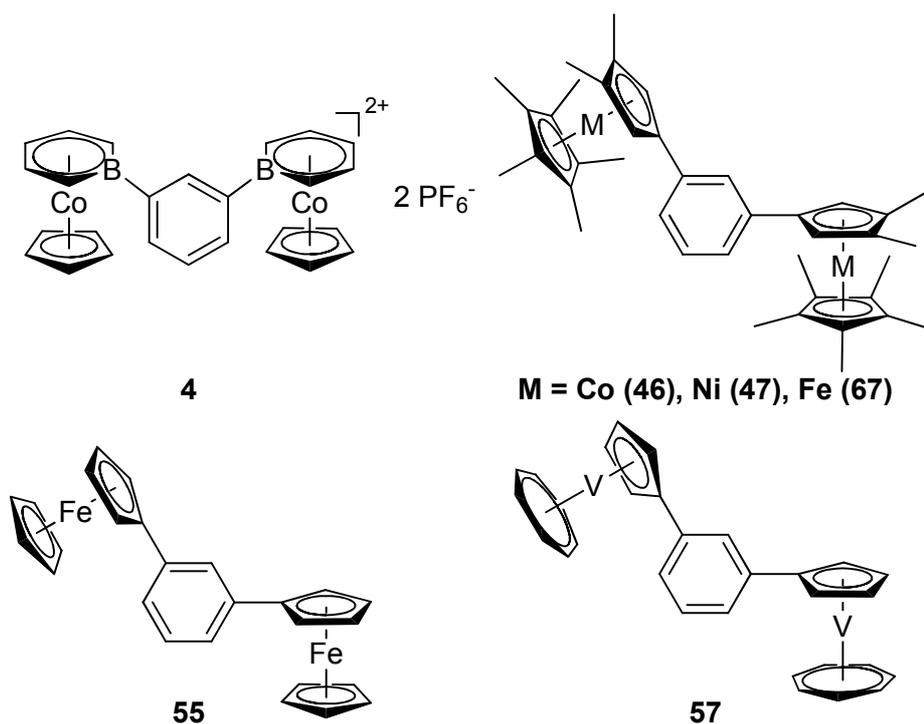
Redoxpaar	$E_{1/2}$ (mV)	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	ΔE (mV)
+2/0	-1128	-1070	-1186	116
0/-2	-2087	-2004	-2169	165

Das Redoxverhalten des *m*-Biscobaltocenium-Komplexes **15** ähnelt sehr stark dem entsprechenden *m*-Biscobaltocenium-Komplex **46**. Die Methylgruppen des analogen

Komplexes **46** von *Manriquez et al.* zeigen im Vergleich zu dem Komplex **15** den zu erwarteten +I-Effekt auf das Redoxsystem. In der Tabelle 17 sind *m*-benzolverbrückte Bissandwichkomplexe und deren Redoxverhalten aufgeführt. Eine Redoxwelle, die einen $2 e^-$ Übergang aufweist, ist für zweikernige Sandwichkomplexe, die in *meta*-Stellung über ein Benzol verbrückt sind, ein häufig auftretendes Phänomen. Dieses spricht dafür, dass eine Strukturanalogie zwischen diesen Komplexen vorliegt. Es ist zu erwähnen, dass das Bistrovacen-Derivat **57** separierte Redoxwellen zeigt, dies kann unterschiedliche Gründe haben. Es ist möglich, dass diese Derivate ein stabileres Redoxverhalten, aufgrund der Metallkerne aufweisen, und dies zu einer verbesserten Kommunikation führt. Die Metallocen-Derivate besitzen ein vergleichbares Redoxverhalten. Es ist möglich den *m*-Bisboratabenzolcobalt(III)-Komplex **4** mit den analogen Metallocen-Derivaten zu vergleichen, da sich ihr Redoxverhalten ähnelt. Die Redoxwellen verschieben sich allerdings in Abhängigkeit von dem Redoxverhalten der Metallkerne. Dementsprechend handelt es sich hierbei nur um einen rein qualitativen Vergleich, der sich nur auf die Art der Redoxwellen bezieht. Darüber hinaus sind die Verbindungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln mit unterschiedlichen Leitsalzen untersucht worden, dies beeinflusst die Vergleichbarkeit und trägt somit zu einem rein qualitativen Vergleich bei.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 17: Elektrochemische Daten der Strukturanaloga des *m*-Biscobaltocenium-Komplexes 15.



Verbindung	Redoxpaare	(1) $E_{1/2}$ (mV)	(2) $E_{1/2}$ (mV)	(3) $E_{1/2}$ (mV)	Leitsalz	Lösungsmittel	Lit.
4*	(1) -2/0, (2) 0/+2	-1900	-845	/	0.2 M <i>n</i> -Bu ₄ N- PF ₆	CH ₃ CN	Kapitel 4.4.1
46**	(1) 0/+2	-1000 (2 e ⁻)	/	/	0.1 M <i>n</i> -Bu ₄ N- ClO ₄	DCM	[71]
47**	(1) 0/-2 (2) -2/-4	-420 (2 e ⁻)	510 (2 e ⁻)	/	0.1 M <i>n</i> -Bu ₄ N- ClO ₄	DCM	[71]
55**	(1) 0/+2	90 (2 e ⁻)	/	/	0.1 M <i>n</i> -Bu ₄ N- ClO ₄	Nitrobenzol	[108]
57***	(1), -/0 (2) 0/+2,	-2430 (1 e ⁻)	270 (2 e ⁻)	/	<i>n</i> -Bu ₄ N- ClO ₄	DME	[39]
67**	(1) 0/+1, (1) +1/+2	170 (1 e ⁻)	100 (1 e ⁻)	/	0.1 M <i>n</i> -Bu ₄ N- ClO ₄	CH ₃ CN	[71]

Als Referenz wurden folgende Redoxpaare verwendet: (*)F^cH/F^cH⁺, (**)Ag/Ag⁺, (***) Hg/Hg⁺

4.5 Magnetische Messungen

4.5.1 Die magnetischen Wechselwirkungen in benzolverbrückten Metallocen-Derivaten

Die Wechselwirkungen, die zwischen den Metallkernen der Metallocen-Derivate auftreten können, wurden bereits im Kapitel 3.4.2.4 für die 1,3- und die 1,4- benzolverbrückten Metallocen-Derivate beschrieben und sind in der Abbildung 41 zusammengefasst.^[71,72,110]

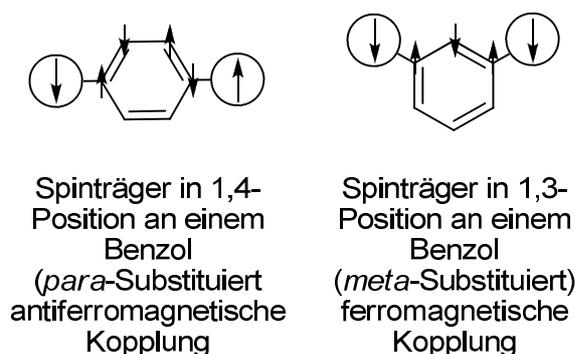


Abbildung 41: Die Modelldarstellung der magnetischen Kommunikation, die mittels des verbrückenden Aromaten zustande kommt.

Die magnetische Kopplung innerhalb 1,3- und 1,4-substituierter Benzolderivate wird auf die *through-bond*-Kopplung zurückgeführt. Die *through-bond*-Kopplung wurde bereits in dem Kapitel 3.2.4 beschrieben. Basierend auf diesem Konzept ist es möglich, das auftretende magnetische Verhalten zu beschreiben. Die Wechselwirkung, die innerhalb des verbrückenden Benzols auftritt, ist mittels der Spin-Polarisation erklärbar. Indem sich der Spin des Metalls in dem Metallocen ausrichtet, gibt dieser eine Orientierung vor, die sich über den verbrückenden Aromaten fortpflanzt. Die direkt benachbarten Spins richten sich antiparallel zueinander aus.^[110,111]

Für die 1,3,5-substituierten Benzol-Komplexe werden zwei Mechanismen diskutiert.^[88] Die antiferromagnetische Wechselwirkung, die auf das Prinzip der *Spin-Frustration* zurückzuführen ist. Das Konzept der *Spin-Frustration* wurde bereits in dem Kapitel 3.1.5 beschrieben.^[88] Die auftretenden Austauschwechselwirkungen, die innerhalb eines triangulären Systems vorliegen, sind schematisch in der Abbildung 42 dargestellt.

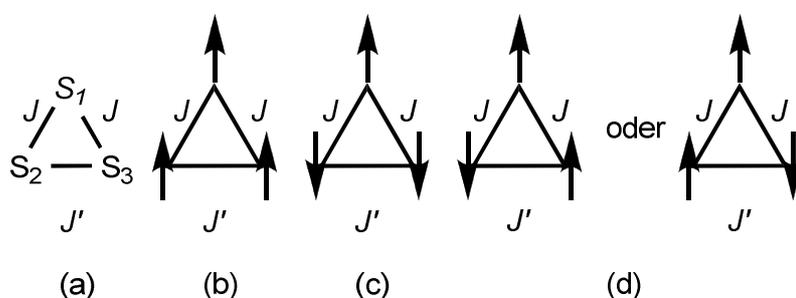


Abbildung 42: Schematische Darstellung der möglichen Austausch-Kopplung, die innerhalb eines triangulären Systems (a) mit einem positiven J und J' (b), mit einem negativen J und J' und $|J| > |J'|$, dementsprechend weist das System ein *spin doublet* auf (c) mit einem negativen J und J' . Außerdem ist $|J| < |J'|$ ein *spin state doublet* (d). Die schematischen Darstellungen (c) und (d) liegen in einem dynamischen Gleichgewicht nebeneinander vor.^[88]

Die Interaktion in einem trigonale System wird mit folgendem *Hamilton*-Operator beschrieben (Gleichung 34).^[112]

$$\text{Gleichung 34: } H = -2 J(S_1 S_2 + S_1 S_3 + \alpha S_2 S_3)$$

Die Messungen wurden mit JulX gefittet, dieses Programm verwendet den *Hamilton*-Operator aus Gleichung 35.

$$\text{Gleichung 35: } H = H_{ex} + H_{ZFS} + H_{Zee}$$

Dieser *Hamilton*-Operator stellt sich zusammen aus dem Austausch- *Hamilton* -Operator (Gleichung 36),

$$\text{Gleichung 36: } H_{ex} = -2 \sum_{i=1}^{ns-1} \sum_{j=i+1}^{ns} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j$$

dem Anteil für die Beschreibung der Nullfeld Aufspaltung (Gleichung 37),

$$\text{Gleichung 37: } H_{ZFS} = \sum_{i=1}^{ns} D_i \left[S_{z,i}^2 - \frac{1}{3} S_i(S_i + 1) \right] \frac{E_i}{D_i} (S_{x,i}^2 - S_{y,i}^2)$$

und der *Zeeman* Wechselbeziehung (Gleichung 38).

$$\text{Gleichung 38: } H = \sum_{i=1}^{ns} g\beta \vec{S}_i \vec{B}$$

4.5.1.1 VSM Untersuchungen des *m*-Bisboratabenzolcobalt(II) **5**

Der Komplex **5** wird mittels des *Heisenberg*-Modells für zwei Spin-Systeme in dem $S_1 = S_2 = 0.5$ enthalten sind beschrieben (Gleichung 39).

$$\text{Gleichung 39: } H = -2 J_{ij} \sum S_i S_j$$

Es liegen innerhalb des Komplexes zwei ungepaarte Elektronen vor; dies führt zu der Beschreibung der *spin-only*-Formel (Gleichung 40).

$$\text{Gleichung 40: } \mu_{eff} = [\sum g^2 S(S + 1)]$$

Die Probe des Komplexes **5** wurde in einem Feld mit einer Flussdichte von 0.1 Tesla untersucht. Die Temperatur wurde von 300 K auf 2 K heruntergekühlt und die Probe des Komplexes **5** auf ihr magnetisches Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Die Parameter für die Simulation des Komplexes sind in der Tabelle 18 aufgeführt.

Tabelle 18: Parameter für die Simulation des magnetischen Verhaltens des Komplexes **5**.

Parameter	Wert
$S_1 = S_2$	0.5
J_{12}	-28 cm ⁻¹
g_1	4.610
g_2	-4.809
Paramagnetische Verunreinigung S = 0.5 [%]	6.5

Es ist zu bemerken, dass die Simulation des Spinsystems des Komplexes nur bei unterschiedlichen g-Faktoren möglich war. Dies widerspricht allerdings der Annahme, dass der Komplex zwei gleichberechtigte Kerne aufweist. Darüber hinaus entsprechen die Werte nicht der Annahme, dass es sich um ein Spin-System handelt, welches zwei

isolierte Spins ($2 S = 0.5$) aufweist. *Hascall et al.* zeigten, dass ein optimaler Fit nur durch die Parameter $S = 1$ und $S = 0$ erhalten werden konnte.^[72] Der g-Faktor für ein Elektron beträgt ≈ -2 , dies spricht für ein Spinsystem höherer Ordnung das sich auf diesen Weg nicht beschreiben lässt. Es ist möglich das die Komplexe untereinander Kommunizieren ein Spinsystem zeigen das $(\text{Co}_2)_n$ Kerne aufweist.

In der Darstellung der Suszeptibilität gegen die Temperatur des Komplexes **5** ist zu sehen, dass das magnetische Verhalten eine exponentielle Steigung unterhalb der Temperatur von 50 K erfährt. Die Messung der Suszeptibilität gegen die Temperatur ist in der Abbildung 43 dargestellt. Der Komplex **46** von *Manriquez et al.* zeigt ein vergleichbares Verhalten.^[71] Es ist allerdings zu bemerken, dass das Struktur analogon **46** von *Manriquez et al.* eine Suszeptibilität aufweist die ca. doppelt so groß ist. Ein Vergleich ist nicht möglich, da die Messungen von *Manriquez et al.* mit einem SQUID-Gerät aufgenommen wurden. Die Untersuchungen der magnetischen Probe **5** wurden mittels VSM durchgeführt.

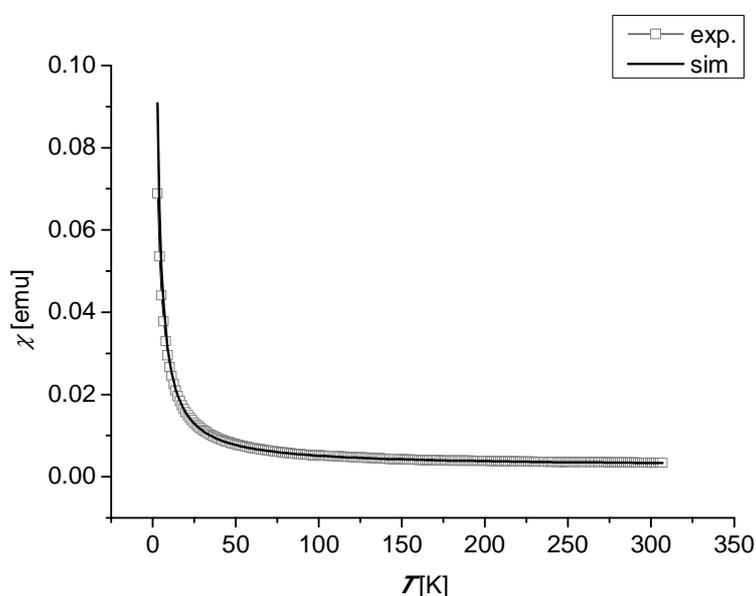


Abbildung 43: Die Suszeptibilität χ gegen die Temperatur des Komplexes **5**.

Es wurde eine Simulation des vorliegenden Spinsystems durchgeführt. Der Komplex weist in der Simulation ein $[\mu_{\text{eff}}(300 \text{ K}) = 2.81 \mu_B]$ auf. Die Auftragung $\mu_{\text{eff}} [\mu_B]$ gegen $T [\text{K}]$ ist in der Abbildung 44 gezeigt.

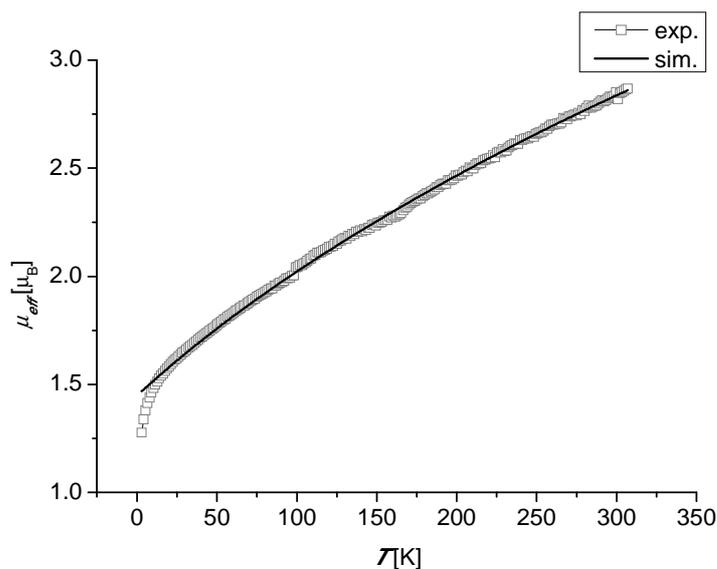


Abbildung 44: μ_{eff} als Funktion der Temperatur des Komplexes **5**.

Es ist zu sehen, dass keine optimale Simulation möglich war. Dies lässt sich auf paramagnetische Verunreinigungen oder auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückführen, die auf diesem Weg nicht berücksichtigt werden. Dementsprechend kann keine eindeutige Aussage über die Kopplung J der ungepaarten Spins getroffen werden. Die qualitative Analyse des magnetischen Verhaltens lässt, wie bei der Verbindung **46**, auf eine antiferromagnetische Kopplung schließen. Es ist daher anzunehmen, dass es ähnlich wie bei den m-Bismetallocenen von *Manriquez et al.*, zu intermolekularen Wechselwirkungen kommt.^[71]

4.5.1.2 VSM Untersuchungen des 1,3,5-Boratabenzolcobalt-Komplex **9**

Der dreikernige Komplex **9** wurde mittels VSM auf sein magnetisches Verhalten untersucht. Es sind hierbei zunächst zwei Prinzipien der magnetischen Wechselwirkung möglich. Das Konzept der Spin-Frustration, das von *Schiemann et al.* in dem Trovacen-Derivat **50** bestimmt werden konnte, sowie das Auftreten einer ferromagnetischen Wechselwirkung.^[88,110] In der Abbildung 45 sind die möglichen magnetischen Kommunikationen, die über den Aromaten vermittelt werden können, schematisch dargestellt.^[88]

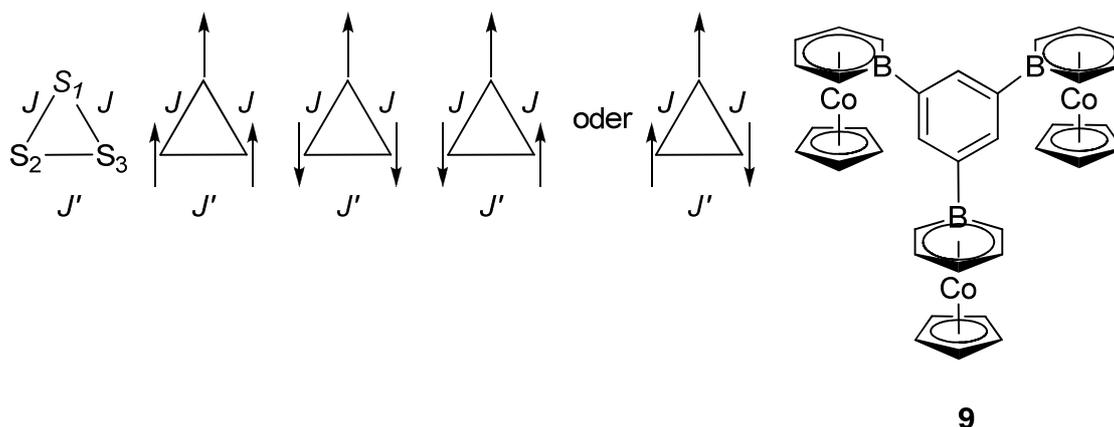


Abbildung 45: Modelldarstellung der verschiedenen Austauschkopplungen, die innerhalb eines triangulären Systems **9** theoretisch auftreten können.

Der Komplex **50** von *Schiemann et al.* wird im Kontext nur als Modell und nicht als Vergleich herangezogen, da sich Cobalt- und Vanadium-Komplexe wegen ihres magnetischen Verhaltens stark unterscheiden. Komplexe, die ein trigonales gleichberechtigtes System aufweisen, können in Bezug auf die Kopplung der Spins mit folgendem *Heisenberg-Hamilton* beschrieben werden (Gleichung 41).^[88]

$$\text{Gleichung 41:} \quad H = 2J (S_1S_2 + S_1S_3 + \alpha S_2S_3)$$

Aufgrund der Tatsache, dass die Spins innerhalb des triangulären Systems, welches der Komplex **9** in erster Näherung darstellt, alle gleichberechtigt sind, führt dies zu dem Modell aus der Abbildung 45. Das magnetische Verhalten des Komplexes **9** wurde mittels des Programms JulX simuliert und mit den gemessenen Daten verglichen.^[112] Die Messung wurde bei 1 Tesla unter kontinuierlichem Kühlen der Probe von 300 K auf 2 K durchgeführt. Für die Simulation wurde von folgenden Parametern ausgegangen (Tabelle 19).^[113]

Tabelle 19: Parameter für die Simulation des Spin-Systems **9** mit dem Hamiltonian aus Gleichung 41.

Parameter	Wert
$S_1 = S_2 = S_3$	0.5
$J_{12} = J_{13} = J_{23} [\text{cm}^{-1}]$	-28
$g_1 = g_2 = g_3$	2.023
Verunreinigung S = 0.5 [%]	6.5

Die Werte wurden ausgehend von der Arbeit von *Hascall et al.* gewählt.^[72] Sie konnten bereits erfolgreich nachweisen, dass deren Boratabenzol-Komplex **46** ausgehend von den Ergebnissen von *Hagenau et al.* sehr gute Simulationen des Spinsystems ergab.^[61]

Die Messung der Suszeptibilität χ des Komplexes **9** ist in der Abbildung 46 graphisch dargestellt.

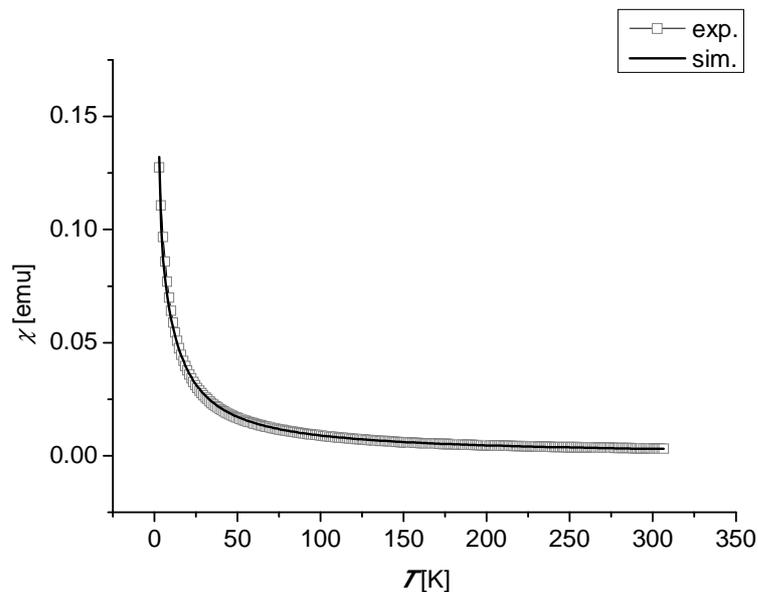


Abbildung 46: Die Suszeptibilität χ gegen die Temperatur des Komplexes **9**.

Es ist zu sehen, dass es ähnlich wie bei dem zweikernigen Komplex **5**, zu einem Anstieg der Suszeptibilität unterhalb der Temperatur von 50 K kommt. Der Komplex weist eine höhere Suszeptibilität als der zweikernige Komplex **5** auf. Es wurde darüber hinaus die Bestimmung von $[\mu_{\text{eff}}(300 \text{ K}) = 2.7 \mu_B]$ durchgeführt. Die graphische Darstellung der Messung und der Simulation ist in der Abbildung 47 gezeigt.

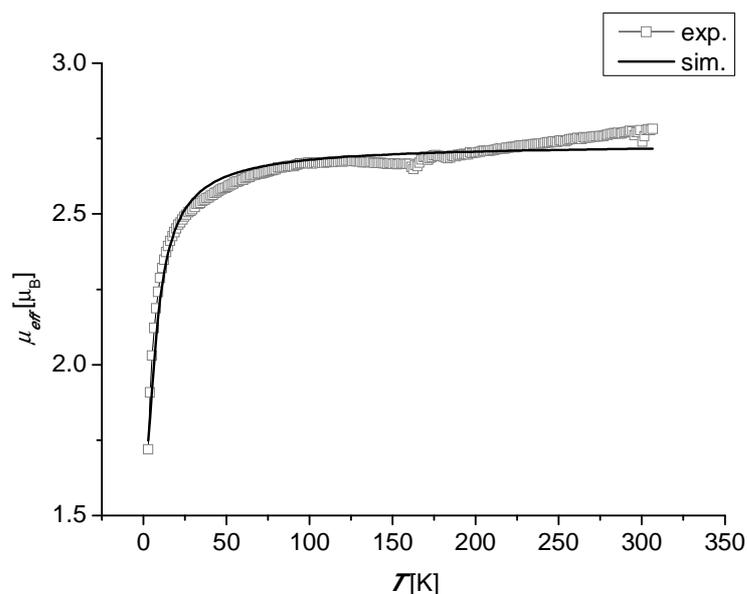


Abbildung 47: μ_{eff} als Funktion der Temperatur des Komplexes **9**.

Der Wert [$\mu_{\text{eff}}(300 \text{ K}) = 2.74\mu_B$] ist nicht exakt, da, wie in der Abbildung 47 zu sehen, keine optimaler Simulation möglich war. Dies lässt sich auf paramagnetische Verunreinigungen zurückführen. Die Austauschwechselwirkung, die mit Hilfe der Simulation bestimmt werden konnte, beträgt -3.065 cm^{-1} . Dies ist ein Indiz für ein antiferromagnetisches Verhalten. Ausgehend von dem triangulären System spricht dies für einen spinfrustrierten Charakter. Es ist allerdings zu bemerken, dass keine Messung in verdünnten Proben durchgeführt wurde, demzufolge ist es möglich, dass es sich hierbei um intermolekulare Wechselwirkungen handelt.

4.5.1.3 VSM Untersuchungen des *p*-Biscobaltocenbenzol **13**

Ähnlich wie die bereits beschriebenen Boratabenzol-Derivate **5** und **9** zeigt der Komplex **13** einen starken Anstieg in der Suszeptibilität unter 50 K beim Abkühlen. Die graphische Darstellung der Suszeptibilität gegen die Temperatur ist in der Abbildung 48 gezeigt. Es wurde mittels des Programms JulX eine Simulation des Spinsystems **9** durchgeführt.^[112] Für die Beschreibung wurde die *Hamilton*-Funktion aus der Gleichung 39 verwendet. Dieser führt für dieses System zu der *Spin-only* Gleichung 40. Die Messung wurde bei einer magnetischen Flussdichte von einem 1 Tesla und unter kontinuierlichem kühlen der Probe von 300 K auf 2 K durchgeführt. Für die Simulation wurde von folgenden Parametern ausgegangen, die in der Tabelle 20 aufgeführt sind.

Tabelle 20: Parameter für die Simulation des Spinsystems Komplex **13**.

Parameter	Wert
$S_1 = S_2$	0.5
J_{12}	-28 cm^{-1}
$g_1 = g_2$	-2.0
Paramagnetische Verunreinigung $S = 0.5$ [%]	10.0

Eine paramagnetische Verunreinigung von 10 % ist recht hoch. Die paramagnetische Verunreinigung beeinflusst die Messung erheblich, daher kann für den Komplex **19** kein Minimum in der Messung der Suszeptibilität bei niedrigen Temperaturen detektiert werden. Die Messung des Komplexes **19** zeigt bei Temperaturen unter 50 K einen starken Anstieg. Der negative g-Faktor ist ein Zeichen dafür dass dieses System nicht optimal Simuliert werden kann. Es ist möglich dass die Verunreinigung die Messung zu Stark beeinflusst oder es sich um ein höhergeordnetes System handelt, in dem die Moleküle sich gegenseitig stark beeinflussen und wie ein Polymer anzusehen sind, dies kann auf diesen Weg nicht beschrieben werden. Die graphische Darstellung der Suszeptibilität gegen die Temperatur ist in der Abbildung 48 dargestellt.

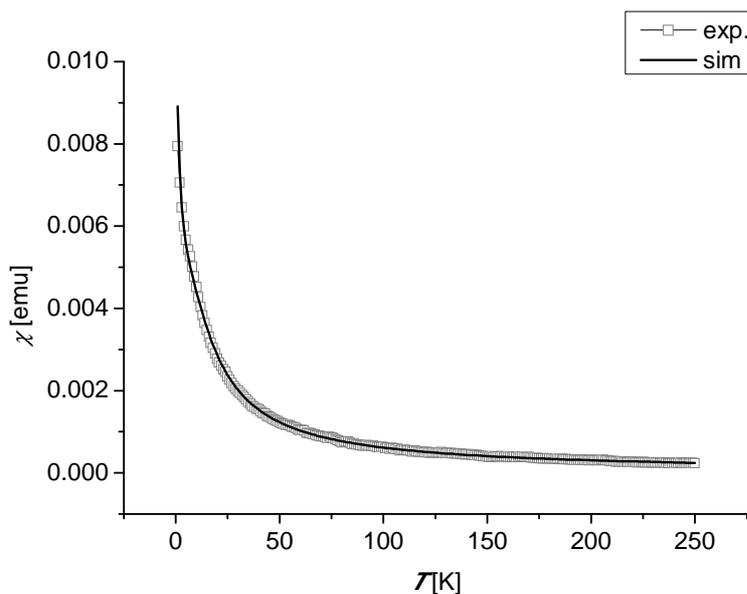


Abbildung 48: Die Suszeptibilität χ gegen die Temperatur des Komplexes **13**.

Es ist davon auszugehen, dass der Komplex ein antiferromagnetisches Verhalten aufweist. Ein antiferromagnetisches Verhalten wurde für die Strukturanaloga von *Hascal et al.* **43** und *Maniriquez et al.* **56** bereits gezeigt. Abbildung 49 zeigt Kommunikation zwischen den ungepaarten Elektronen in dem Komplex **13** graphisch dargestellt.^[71,72]

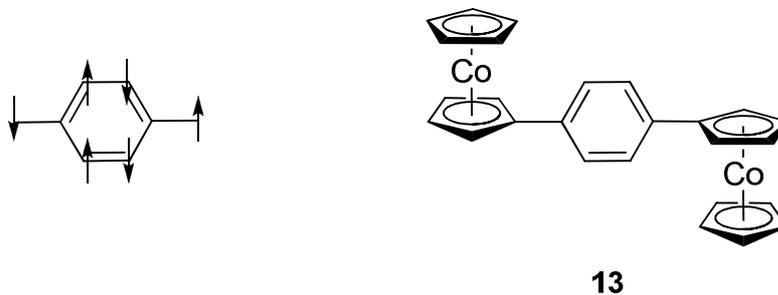


Abbildung 49: Schematische Darstellung des magnetischen Verhaltens des Komplexes **13**, die aufgrund von through-bond-Kommunikation zustande kommt.

Mittels der Messung des magnetischen Verhaltens wurde die magnetisierung bestimmt. Die Darstellung von μ_{eff} gegen die Temperatur ist in der Abbildung 50 für den Komplex **13** dargestellt.

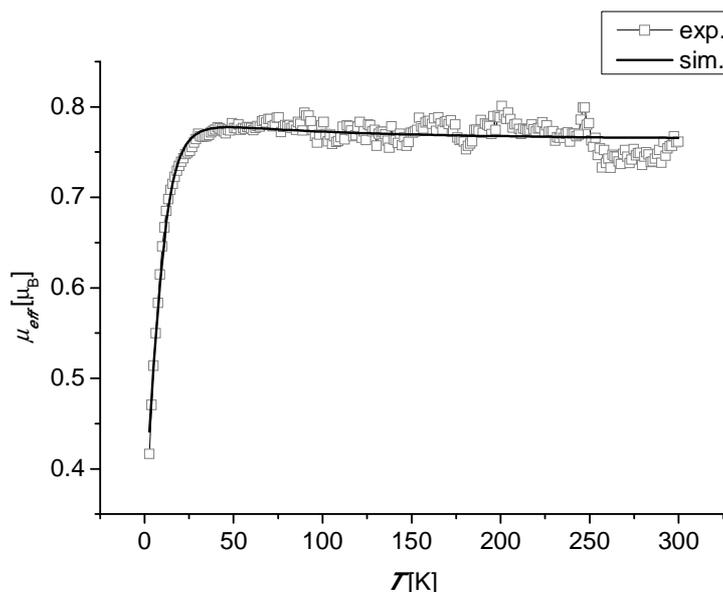


Abbildung 50: μ_{eff} als Funktion der Temperatur des Komplexes **13**.

Die Simulation führte zu einer Bestimmung der Magnetisierung. In der Abbildung 50 ist zu sehen, dass die Messung in dem Temperaturbereich oberhalb von 100 K starken Schwankungen unterliegt. Diese Schwankungen lassen eine genaue Simulation und somit auch eine entsprechende Bestimmung der Magnetisierung nicht zu. Es wurde ein Wert von $[\mu_{\text{eff}}(300 \text{ K}) = 0.77 \mu_B]$ ermittelt. Dieses Ergebnis kann auf mehrere Einflüsse zurückgeführt werden. Der analoge Komplex **56** von *Manriquez et al.* **46** zeigt für die Magnetisierung einen Wert von $[\mu_{\text{eff}}(300 \text{ K}) = 2.15 \mu_B]$. Es ist davon auszugehen, dass die Methylgruppen des Komplexes **56** einen erheblichen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften besitzen, da sie die Elektronendichte aufgrund ihres +I-Effektes auf die Spinträger erhöhen können. Ein genauer Einfluss der Methylgruppen ist in der Literatur nicht beschrieben.

4.5.1.4 VSM-Untersuchungen des *m*-Biscobaltocenbenzol **16**

Für die Simulation des Komplexes **16** wurden die Randbedingungen $S_1 = S_2 = 0.5$ gewählt und die Gleichung 39 angewendet. Aufgrund der zwei ungepaarten Elektronen führt dies zu der *spin-only*-Gleichung 40. Die Probe des Komplexes **16** wurde in einem Feld mit einer Flussdichte von 1 Telsa untersucht. Es wurde für die VSM-Messung ein Temperaturbereich von 300-2 K gewählt. Die Probe wurde langsam gekühlt und auf ihre Temperaturabhängigkeit im Bezug auf ihr magnetisches Verhalten hin untersucht. Die Parameter für die Simulation des Komplexes sind in der Tabelle 21 aufgeführt.

Tabelle 21: Parameter für die Simulation das Spinsystem des Komplexes **16**.

Parameter	Wert
$S_1 = S_2$	0.5
J_{12}	-1.76 cm^{-1}
$g_1 = g_2$	2.0
Paramagnetische Verunreinigung $S = 0.5$ [%]	12.9

Es fällt sofort auf, dass die paramagnetische Verunreinigung mit 12.9 % recht hoch ist. Diese Tatsache ist eventuell auf die Art der Reduktion während der Synthese zurück zu führen, wo Decamethylcobaltocen (**27**) als Reduktionsmittel Verwendung findet. Das Decamethylcobaltocen (**27**) ist eine paramagnetische Verbindung, die ein ähnliches Löslichkeitsverhalten wie der Komplex **16** aufweist. Daher führt eine nicht vollständige Reduktion des Komplexes **15** zu entsprechenden Verunreinigungen durch Decamethylcobaltocen (**27**). In der Abbildung 51 ist die Auftragung der Suszeptibilität gegen die Temperatur gezeigt.

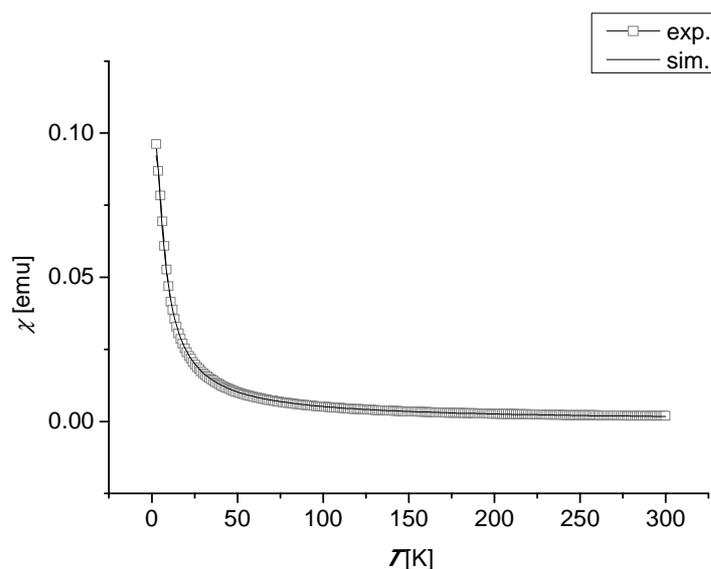


Abbildung 51: Die Suszeptibilität χ_m gegen die Temperatur des Komplexes **16**.

Die Suszeptibilitäts-Messung des Komplexes **16** zeigt, ähnlich wie der vergleichbare Komplex **46** von *Manriquez et al.*, einen starken Anstieg der Suszeptibilität unterhalb der Temperatur von 40 K.^[71] Die Darstellung von μ_{eff} gegen die Temperatur ist in der Abbildung 52 zu sehen. Aufgrund der Verunreinigung ist keine optimale Simulation der Messdaten möglich. In der Abbildung 52 wird das magnetische Moment gegen die Temperatur gezeigt.

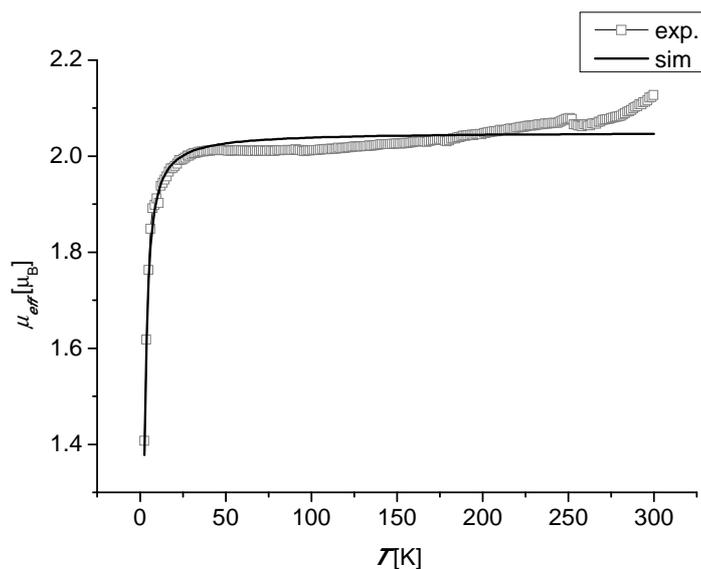


Abbildung 52: μ_{eff} als Funktion der Temperatur des Komplexes **16**.

Die Simulation des Spinsystems des Komplexes führte zu keinem befriedigenden Ergebnis, da die Messung im Temperatur Bereich von 50 K - 300 K keinen kontinuierlichen Verlauf zeigt. Die Simulation weist auf eine antiferromagnetische Kopplung von $J_{12} = -1.76 \text{ cm}^{-1}$ hin. Für die Magnetisierung des Komplexes wurde ein Wert von $[\mu_{\text{eff}}(300 \text{ K}) = 2.05 \mu_B]$ ermittelt. Der Komplex zeigt, wie seine Analoga von *Manriquez et al.* und dem Boratabenzol Komplex **5**, ein antiferromagnetisches Verhalten.^[71]

4.5.1.5 Beurteilung der VSM Untersuchungen

Die magnetischen Messungen an den Komplexen **5**, **9**, **13** und **16** sind aufgrund der Verunreinigungen, nicht als absolut Werte anzusehen. Sie zeigen unabhängig davon, dass sie wie ihre vergleichbaren Strukturen, ein antiferromagnetisches Verhalten verwandter Komplexe aufweisen. Es ist interessant, die Messungen auf einem Squid zu wiederholen, um einen eindeutigeren Vergleich mit den in der Literatur bekannten Verbindungen von *Manriquez et al* durchzuführen.^[71] Die VSM-Technik weist eine Empfindlichkeit von bis zu $1 \cdot 10^{-7}$ emu^[114] auf, die SQUID-Technik liegt bei bis zu $1 \cdot 10^{-9}$ emu.^[115] Es ist zu klären ob die Komplexe ein magnetisches Verhalten aufweisen, das im Hintergrundrauschen verlorenggeht. Es wäre darüber hinaus wichtig ein anderes Reduktionsmittel für die Darstellung der neutralen Verbindungen einzusetzen. Natriumamalgam ist zwar aufgrund des Quecksilbers ein Reduktionsmittel zu dem ungern gegriffen wird. Dafür stellt sich nicht das Problem, das Reduktionsmittel als paramagnetische Verunreinigung in die Probe einzubringen. Die Verwendung von Natriumamalgam ist bereits erfolgreich an Cobaltocen-Derivaten durchgeführt worden.^[62] Reines Kalium ist ebenfalls ein sehr gutes Reduktionsmittel, dies ist ebenfalls in der Literatur bekannt.^[116] Der Bereich des molekularen Magnetismus auf Basis von Metallocenen und deren Derivaten steht noch ein interessanter und abwechslungsreicher Weg bevor. Es ist noch eine große Bandbreite an synthetischen und analytischen Variationen möglich, um diese Moleküle und deren Analoga zu untersuchen und zu verstehen.

5 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese 1,3- und 1,3,5-substituierter paramagnetischer benzolverbrückter Cobalt-Sandwich-Komplexe, sowie die Aufklärung deren Redoxverhaltens und magnetischen Charakters (Abbildung 53).

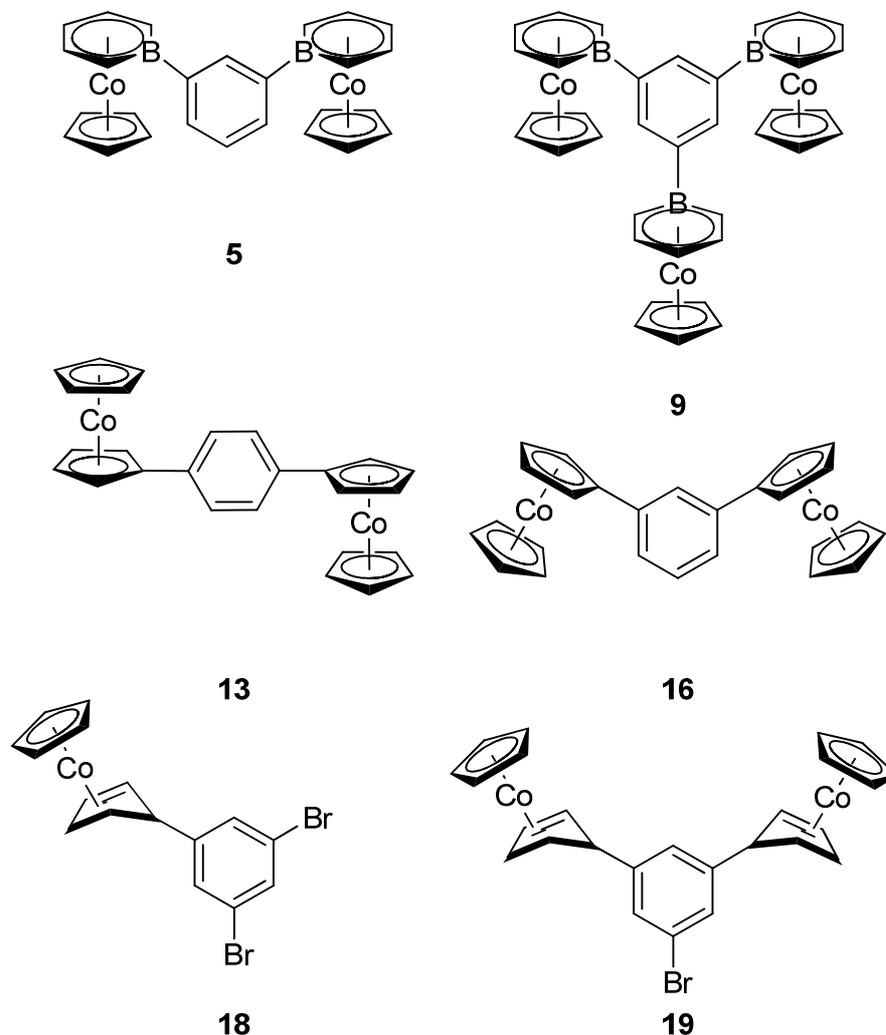


Abbildung 53: Die benzolverbrückten Sandwichkomplexe.

Cobaltocen (**1**) war der essentielle Baustein für die Zielkomplexe. Für die Darstellung der Boratabenzolcobalt-Komplex **5** und **9** wurde die bekannte Ringerweiterungsreaktion nach *Herberich* durchgeführt, indem die entsprechenden Dibromborylbenzolderivate eingesetzt wurden.^[63] Bei der Umsetzung von Cobaltocen (**1**) mit dem 1,3-Bis(dibromboryl)benzol (**3**) wurde der gewünschte Co(II)-Komplex **5** zunächst, zwecks Reinigung, in das stabile 1,3-Bis[(η^6 -boratabenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)-cobalt(III)]benzol-Bishexafluoridophosphat **4** überführt. Der luftstabile Co(III)-Komplex **4** konnte mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, CHN-Analyse sowie einer Kristallstrukturanalyse eindeutig charakterisiert werden. Die cyclovoltammetrische Untersuchung zeigte, dass wenn überhaupt nur eine schwache elektronische Kopplung zwischen den zwei Co-Zentren vorliegt. Die Untersuchung zeigte eine Redoxwelle für zwei Co(III)-Zentren in der eine schwach ausgeprägte Schulter auf die Redoxstufe Co (III/II) hinweist. Der

paramagnetische neutrale Komplex **5** zeigte ein antiferromagnetisches Verhalten. Die Untersuchung des magnetischen Verhaltens des Komplexes **5** zeigt Artefakte, die eine genaue Simulation beeinträchtigen.

Gemäß der Synthese, die bei der Darstellung des Komplexes **5** ausgearbeitet und optimiert wurde, konnte der dreikernige Boratabenzol-Komplex **9** zum Triktion **8** oxidiert werden. Die spektroskopische Charakterisierung bestätigt für den Komplex **8** die Lösung der gewünschten molekularen C_3 -Symmetrie. Die cyclovoltammetrische Untersuchung ergab eine einzige, nicht separierte Redoxwelle für das Cobalt triple 3 Co (III/II). Dies lässt den Schluss zu, dass eine schwache elektronische Kommunikation zwischen den einzelnen gleichberechtigten Metallkernen vorliegt. Es konnte, aufgrund der Kooperationen, die mir der SFB-668 ermöglicht hat, der dreikernige Komplex **8** mittels ESI auf eine Gold (111) Oberfläche aufgebracht und mittels STM auf der Oberfläche abgebildet werden. Der dreikernige Komplex **8** weist, nach ersten Untersuchungen auf der Oberfläche, eine horizontal Ausrichtung auf (Abbildung 33). Dieses Ergebnis bedeutet einen minimalen Abstand zwischen den Metallkernen. Diese Anordnung ist besonders, da die Metallkerne, aufgrund der Oberfläche, in eine Richtung orientiert und fixiert sind. Das Ziel ist es, den *Kondo-Effekt*, der aufgrund des Komplexes **8** hervorgerufen wurde, zu untersuchen. Es konnte allerdings bisher noch kein *Kondo-Effekt* detektiert werden. Unabhängig davon sind Untersuchungen auf der Oberfläche ein Erfolg, die zu synthetisierenden Komplexen dieser Arbeit, auch in Bezug auf ihr Verhalten auf Oberflächen zu untersuchen. Das Verhalten von Molekülen auf Oberflächen ist essentiell für die Entwicklung von Speicher-Medien auf molekularer Ebene. Der Komplex **8** wurde analog zu seinem zweikernigen Boratabenzol-Komplex **5** zur neutralen paramagnetischen Spezies **9** reduziert und auf sein magnetisches Verhalten mittels VSM untersucht. Der Komplex **9** zeigt ein antiferromagnetisches Verhalten, dass als ein Indiz für ein spin frustriertes System angesehen werden kann. Die Messung zeigt, ähnlich wie für Komplex **5**, Artefakte die eine genaue Charakterisierung des magnetischen Verhaltens erschweren.

Da das SOMO in paramagnetischen Sandwichkomplexen aus unterschiedlichen d-Orbitalen gebildet wird, wurde die Untersuchung auf die entsprechenden benzolverbrückten Cobaltocen-Derivat ausgeweitet.

Dazu wurde der zweikernigen benzolverbrückte Cobaltocen-Komplex **13** dargestellt, in dem die Cobaltocen-Einheiten *trans* zu einander stehen. Für die Darstellung der benzolverbrückten Cobaltocen-Derivate wird der elektrophile Charakter des Cobaltocenium Kation **10** genutzt. Durch zweifachen Iod-Lithium-Austausch wurde ein zweifach lithierter Aromat erzeugt, der eine nucleophile Addition an dem Cobaltocenium Kation **10** eingeht. Der erhaltene zweikernige Co(I)-Komplex **11** wurde mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Das so entstandenen Co(I)-Derivate **11** des Cobaltocens weist einen sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff auf, der eine Hydridabstraktion und somit die Bildung eines Co(III)-Komplexes (**12**) ermöglicht. Dieser Komplex wurde eingehend mittels ^1H -NMR-Spektroskopie, Kristallstrukturanalyse, Elementaranalyse und Cyclovoltammetrie charakterisiert. Der Komplex **12** zeigt separierte Redoxwellen, die für die Bildung von gemischtvalenten Spezies sprechen. Die Kristallstrukturanalyse des Komplexes **12** zeigt die zwei Cobaltocenyl-Substituenten in

einer *anti* Stellung mit den substituierten Cyclopentadienyl-Liganden und dem Benzolring in einer Ebene, eine solche Konformation erleichtert die elektronische Kommunikation zwischen den beiden Metallzentren. Der Komplex **12** wurde mittels Reduktion durch Decamethylcobaltocen (**27**) in die paramagnetische neutrale Spezies **13** überführt. Die VSM-Messung zeigte die zu erwartende, antiferromagnetische Wechselwirkung.

Um eine direkte Vergleichbarkeit zwischen den Strukturisomeren zu erhalten, sowie auf den strukturanalogen Boratabenzolcobalt-Komplex **5** herauszuarbeiten, wurde das *m*-Biscobaltocenyl-Derivat **16** dargestellt. Dazu wurde zunächst der Cobalt(I)-Komplex **14** analog zu seinem Strukturisomer **11** dargestellt und vollständig charakterisiert und durch anschließende Hydridabstraktion in das Co(III)-Derivat **15** überführt. Von der Co(III)-Spezies **15** konnte durch die Röntgenbeugung die Molekülstruktur analysiert werden. Die Molekülstruktur weist eine große Ähnlichkeit zu der Struktur des Komplexes **4** auf. Diese Ähnlichkeit zeigt sich auch in dessen Redoxverhalten. Der Komplex **15** wurde in die neutrale paramagnetische Spezies **16** überführt, die auf ihr magnetisches Verhalten hin untersucht wurde. Die VSM-Messung zeigte, dass die ungepaarten Elektronen des Komplex **16** untereinander antiferromagnetisch koppeln.

Der nächste Schritt wäre die Synthese des dreikernigen Komplexes **66**. Die Reaktionsbedingungen der Synthese sind für die zweikernigen Cobaltocen-Derivate **11** und **14** bereits ausgearbeitet worden. Es wurden mehrere Versuche durchgeführt, um einen dreifachen Co(I)-Komplex **20** darzustellen. Es war nicht möglich den Komplex **20** mittels eines dreifachen Brom/Lithium-Austausch mit anschließender Umsetzung zu synthetisieren. Aus diesem Grund wurden mehrstufige Synthesen untersucht. Es stellte sich heraus, dass es möglich war den mono-Co(I)- **18** und den di-Co(I)-Komplex **19** darzustellen. Die Komplexe **18** und **19** wurden mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Von dem Komplex **18** konnte darüber hinaus die Molekülstruktur erhalten werden. Ausgehend von den Komplexen **18** und **19** wurde eine erneute Umsetzung zu dem Komplex **20** untersucht. Es konnte ein einziges Mal aus dem Komplex **18** der Komplex **20** hergestellt werden. Da die Synthese nicht reproduziert werden konnte, wurde dieser Syntheseweg nicht mehr weiter verfolgt. Es wurden ebenfalls Untersuchungen für den mehrfachen Halogen/Lithium-Austausch an Triiodbenzol **17 a** durchgeführt, diese Untersuchungen blieben ebenfalls ohne Erfolg.

Es wurden insgesamt 13 neue Cobalt-Komplexe (Verbindungsverzeichnis) dargestellt und charakterisiert. Die Komplexe sind mögliche Modelle für die Entwicklung von Speichermedien auf molekularer Ebene dar. Die Untersuchung des Moleküls **9** auf der Oberfläche stellt ein äußerst wichtiges Ergebnis dar. Um komplexere Moleküle als eventuelle Speichermedien nutzbar zu machen, ist ihr Verhalten auf Oberflächen essentiell. Darüber hinaus wäre es interessant, die Synthese des Tris-Cobalt(II)-Komplexes **66** weiter zu verfolgen. Es ist möglich, dass der Komplex **66** dem Trovacenyl-Derivat **60** ähnelt und dementsprechend einen spinfrustrierten Charakter aufweist.^[88] Um eine genauere Aufklärung des Verhaltes zu erhalten, wäre es wichtig die magnetischen Eigenschaften mittels theoretischer Studien zu untermauern.

6 Summary

The aim of this research was to synthesize paramagnetic benzene bridged sandwich-complexes with two and three cobalt centers and the characterisation of their redox and magnetic properties (Abbildung 54).

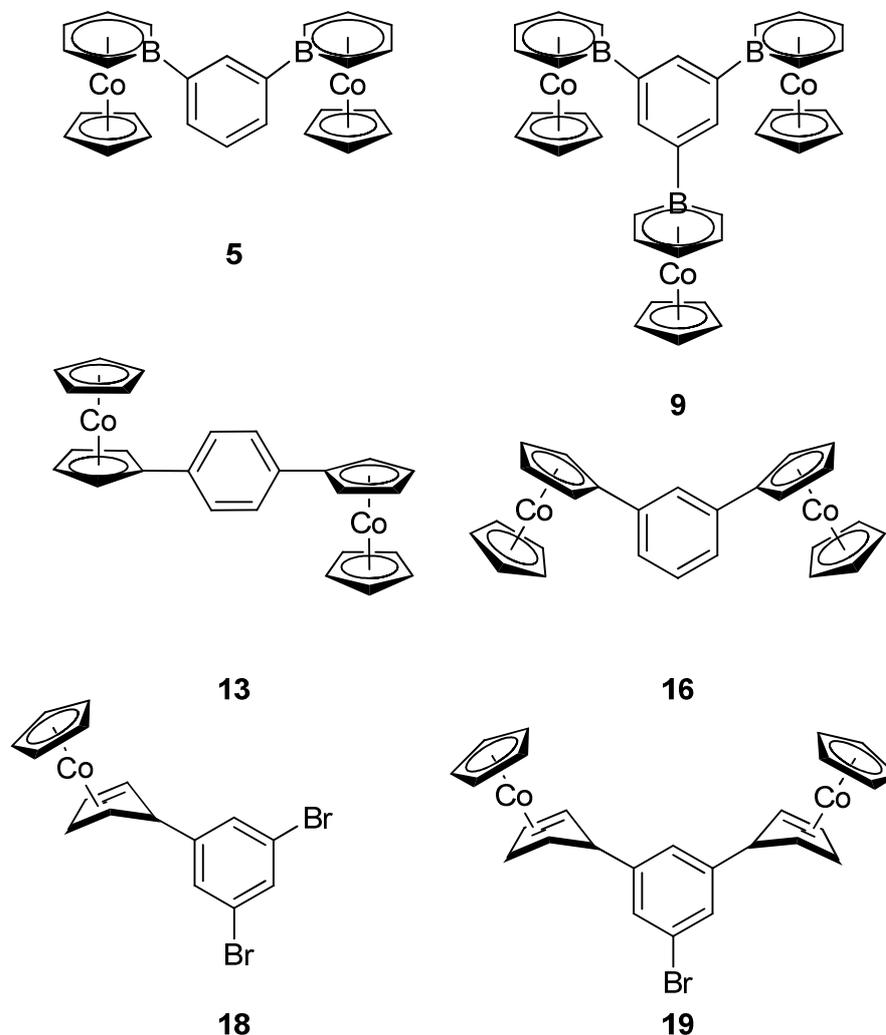


Abbildung 54: Benzene bridged Sandwichcomplexes

Cobaltocene (**1**) is important and the starting material for the synthesis of the targeting system. The boratabenzenecobalt-complexes **5** and **9** are synthesized in a ring expansion reaction described first by *Herberich*.^[63] The 1,3-bis(dibromoboryl)benzene **3** is the parent compound to build the complex **5**. The reaction between a cobaltocene (**1**) and the 1,3-bis(dibromoboryl)benzene formed the Co(II)-complex **5**. The complex **5** is oxidized resulting the stable 1,3-bis[(η⁶-boratabenzene)(η⁵-cyclopentadienyl)-cobalt(III)]benzene bishexafluoridophosphate **4**, for a better purification. The air stable Co(III) complex **4** is completely characterized. The cyclovoltammetric studies give reasons for the thesis, that there is just a small intramolecular interaction between the cobalt centers in the complex **4** there was no separate redox wave observed. There was just a small shoulder in the cv of **4** for the redox couple of Co(III)/Co(II) indicating at least a slightly electronic interaction between the two Co centers. The reduced species **5** is a

paramagnetic neutral complex. The complex **5** exhibits an antiferromagnetic character. An optimized simulation is impossible, because the measurement shows artefacts. The origin for the artefacts is unknown.

The concept of basic synthesis for the complex **5** is the strategy for the C_3 -symmetric boratabenzenecobalt-complex **9**. Boratabenzenecobalt-complex **9** was isolated and purified as air stable species **8**. The complex **8** is characterized by NMR-spectroscopy and elemental analysis. The cyclovoltammogram for the complex **8**, shows no separated redox waves. Indicating no interaction between the three equal metal centers. The SFB-668 enabled cooperation for the research of the C_3 -symmetric complex on a gold (111) surface. They prepared the C_3 -species **8** with ESI on the gold surface and imaged the complex on the surface with a STM (Scanning tunneling microscope). The complex **8** shows a vertical orientation on the surface. The fixed orientation manipulates the intramolecular to a shorter distance between the Co-centres (Abbildung 33). The properties of the complex **8** on a surface are interesting for the development of molecular based devices. The *Kondo*-effect analysis of the complex on a surface does not show a *Kondo*-effect. Nevertheless, the complex **8** on a surface is in itself a great success, because the behavior of these complexes on a surface could be interesting step towards molecular based devices. The reduced neutral complex **9** has a paramagnetic character. The C_3 -symmetric species **9** shows antiferromagnetic properties. These spin exchange properties are an indication for a spinfrustrated system. An simulation of the complex is impossible, due to artefacts in the measurement. The reasons for the occurrence of these artefacts are unknown.

The SOMO in a paramagnetic sandwichcomplex is build up in different d-orbital, this is the point for expand the investigation into the field of the analog benzene-bridged cobaltocene-derivatives.

For the benzene bridged *p*-biscobaltocen-derivative **13** is the electrophilic character of cobaltocenium **10** important. The *in situ* generated di-lithiated benzene reacts with the cobaltocenium **10** in a nucleophilic addition. The product is the benzene bridged Co(I)-complex **11**. The benzene-bridged Cp-ligand of Co(I)-complex **11** shows a carbon with sp^3 -hybridization. It is possible to perform a hydride-abstraction to get a Co(III)-species **12**. The Co(III)-complex is analyzed by 1H -, ^{13}C -NMR-spectroscopy crystal structure and elemental analysis. The cyclovoltammetric measurements for the benzene-bridged *p*-biscobaltocenium-derivate **12** shows differentiated redox waves. The redox waves indicated a mixed valence species for the complex **12**. The molecular structure presents the cobaltocenium-groups in *anti*-position to each other. The reduction potential of decamethylcobaltocene (**27**) is used to generate the paramagnetic complex **13**. The elemental analysis showed deviation. The antiferromagnetic properties of the complex **13** are complied with the theoretical model of 1,4-benzene bridged metallocens. An satisfying simulation is impossible, because the measurement shows artefacts. The presences of these artefacts are unknown.

It was important to synthesis the cobaltocen-derivative **16**, because it is interesting to analyze the direct comparability between the boratabenzencobalt-Spezies **5** and his analogue cobaltocene-derivative **16**. The compositions for the complex **16** are analogue to syntheses of the complex **13**. The redox properties and the crystal structure showed

the analogy to the boratabenzene-complex **4**. The VSM measurement exposed an antiferromagnetic character. A satisfying simulation of χ vs T is impossible, because the measurement shows artefacts, which were not possible to clarify the origin of the artefacts.

For the last compound it is important to refer the C_3 -symmetric complex **9**. The idea was to build another C_3 -symmetric complex **66**. A direct synthesis between 1,3,5-tribromobenzene **17** mediated in a threefold lithiation and transformation with cobaltocenium **10** to get the complex **20** is not expedient. The change in the synthesis strategy is the step by step transformation. It was possible to isolate and characterize the mono-Co(I)-complex **18** and the di-Co(I)-complex **19**. The complexes are spectroscopically characterised, as well as by crystal structure analysis. The complexes **18** and **19** are the educts for the synthesis of **20**. The reaction from **18** to **20** worked only once and it was not reproducible. The synthetic strategy stopped at this point. The other idea was to use 1,3,5-triiodobenzene **17** but this wasn't successful too.

In conclusion 13 new cobalt-complexes have been synthesized and characterized. These complexes are possible models for the development of molecular based storage devices. The investigation from the molecule **9** on a surface is an important result to use complex molecules as basic for storage devices. The synthesis of the complex **66** is still interesting because it is possible to analyze a spin frustrated character like the trovacenyl-derivate **60**. For the studies of the magnetic character is a theoretic study an interesting point to understand the interaction.

7 Experimental Teil

7.1 Analytische Methoden

- **NMR-Spektroskopie**

Die NMR- spektroskopischen Untersuchungen für die Isotope ^1H und ^{13}C wurden auf 300 MHz und Bruker AVANCE 400 MHz-Geräten bei Raumtemperatur gegen das jeweilige Lösungsmittel als internen Standard gemessen. Es wurden zusätzlich 2-D Spektren (H,H-COSY-, HSQC- und HMBC) für die Zuordnung aufgenommen.

- **Elementaranalysen**

Die Service -Einrichtung zentrale Elementanalytik führte die Elementaranalysen auf dem Gerät vario ELIII durch.

- **Einkristallstrukturanalyse**

Einkristallstrukturanalysen wurden auf einem 3-Kreis-Einkristalldiffraktometer mit Flächenzähler der Fa. Bruker (AXS SMART APEX) durchgeführt. Dieses Gerät wird mit einer Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) betrieben. Die Programme sind von Bruker AXS Inc.

Als Alternative wurde die Einkristall-Strukturanalyse an einem SuperNova 4-Kreis-Einkristalldiffraktometer der Fa. Oxford Diffraction durchgeführt. Die Daten wurden zunächst durch CrysAlisPro (Agilent Technologies, Inc.) bearbeitet.

Die Lösung der Kristallstruktur wurde mittels Olex 2 durchgeführt.^[117] Für die Darstellungen wurde das Programm Mercury (CCDC) verwendet.^[118]

- **Cyclovoltammetrie**

Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen wurden mit dem Autolab/PGSTAT 101 von der Firma Metrohm durchgeführt. Der Aufbau beinhaltet drei Platinelektroden (Draht, Stab und Scheibe). Als Leitsalz wurde Tetrabutylammoniumhexafluoridophosphat verwendet. Der Standardreferenz ist Ferrocen.

- **Chromatographie**

Die Dünnschichtchromatographie wurde auf DC-Alufolien (Aluminiumoxid 60 F254, neutral) durchgeführt. Zur Detektion diente UV-Licht der Wellenlänge 350nm. Die säulenchromatographische Reinigung wurde an desaktiviertem (10 % Wasser) neutralem Aluminiumoxid der Firma Machery und Nagel verwendet.

- **VSM**

Die VSM-Messung wurden an einem PPMS[®] DynaCool durchgeführt.

7.2 Lösungsmittel

Die Lösungsmittel wurden mittels Rotationsverdampfer vorgereinigt und anschließend für mehrere Tage über den jeweils geeigneten Trocknungsmitteln zum Rückfluss erhitzt. Die Abwesenheit von Wasser wurde mittels Bezophenon-Radikal detektiert.

Die Lösungsmittel THF, Diethylether, Diisopopylether, *n*-Pentan und *n*-Hexan wurden über einer Natrium-Kalium-Legierung getrocknet und anschließend unter einer Stickstoff-Atmosphäre gelagert.

Toluol wurde über Kalium getrocknet und anschließend unter einer Stickstoff-Atmosphäre gelagert.

Das Dichlormethan wurde über CaH_2 getrocknet. Es wurde kein Indikator für die Trocknung verwendet. Anschließend wurde es unter Stickstoff gelagert.

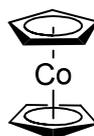
Der Petrolether für die Säulenchromatographie wurde am Rotationsverdampfer destillativ gereinigt.

7.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Für die luftempfindlichen Synthesen wurde die Standard-Schlenktechnik angewendet, als Inertgas wurde Stickstoff verwendet.

7.4 Darstellungen von Cobaltocen (1)^[58]

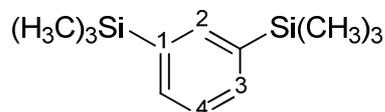
Es wurde Natrium (8.8 g, 0.39 mol) in THF (200 mL) vorgelegt. Anschließend wurde frisch destilliertes Cyclopentadien (50 mL; 0.6 mol) langsam unter Rühren in die Reaktionslösung gegeben. Die Lösung färbte sich leicht rosa und wurde vorübergehend, aufgrund von Gasentwicklung, trübe. Die Reaktion wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die farblose Lösung wurde auf -20 °C heruntergekühlt und langsam mit Cobalt(II)chlorid (24.85 g, 194 mmol) versetzt. Die Lösung färbte sich schwarz. Die Reaktionslösung wurde erneut auf Raumtemperatur erwärmt und für 19 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde mittels Kälte­destillation entfernt und der schwarze Rückstand im Vakuum getrocknet. Mittels Sublimation (4.5*10⁻³ 50 °C) wurde ein dunkelvioletter kristalliner Feststoff isoliert (17.9 g, 94.7 mmol, 49 %).

**1**

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = [cm⁻¹] 2358 (s), 2358 (s), 1458 (s), 1375 (s), 777 (w), 817 (w) 476 (s).

7.5 Darstellungen von 1,3-Bis(trimethylsilylbenzol) (**2**) nach *van Epp*^[97]

Magnesium (5.40 g, 222 mmol) wurde in THF (50 mL) suspendiert und durch Zugabe von wenig Iod (0.200 g 0.788 mmol) aktiviert. Die Suspension wurde auf 0 °C heruntergekühlt und langsam mit 1,3-Dibrombenzol (**67c**) (10.3 mL, 20.2 g, 85,4 mmol) versetzt. Die Lösung wurde für 3 h bei 0 °C gerührt. Unter Rühren wurde langsam Trimethylsilylchlorid (30.0 mL, 25.7 g, 236 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde anschließend für weitere 20 h zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wurde abgekühlt und durch die Zugabe einer kalten verdünnten Salzsäure-Lsg. (100 mL Wasser, 3 mL, 37% ige. Salzsäure) konnte die Reaktion beendet werden. Die organische Phase wurde dreimal mit Diethylether (je 100 mL) extrahiert und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein gelbliches Öl isoliert. Das Rohprodukt wurde im Vakuum (30 mbar, 100 °C) destilliert und eine farblose Flüssigkeit (11.7 g, 52.6 mmol) erhalten.



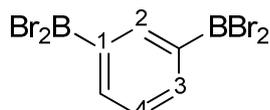
2

¹H-NMR (300 MHz, Chloroform-D₃): δ [ppm] = 7.79-770 (m, 1H, H-2), 7.64-7.54 (m, 2H, H-3), 7.47-7.34 (m, 1H, H-4), 0.34 (s, 15 H, H-CH₂Si).

¹³C-NMR (75 MHz, Chloroform-D₃): δ [ppm] = 138.10 (C2), 133.86 (C4), 127.06 (C3), 0.40 (CH₃Si).

7.6 Darstellung von 1,3-Bis(dibromboryl)benzol (**3**) nach *Haberecht*^[95]

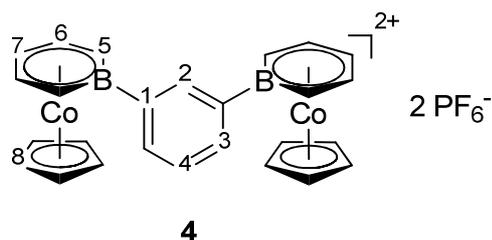
1,3-Bis(trimethylsilyl)benzol (**2**) (7.00 mL, 5.95 g, 26.8 mmol) wurde in Pentan (10 mL) gelöst. Die Lösung wurde langsam mit Bortribromid (11.0 mL, 116 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht am Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, Es fiel ein farbloser kristalliner Feststoff aus. Dieser Feststoff wurde mittels Filtration aus der Reaktionslösung entfernt. Die Reaktionslösung wurde auf -20 °C gekühlt, in der Kälte fiel weiterer Feststoff aus. Dieser Feststoff wurde ebenfalls isoliert. Der farblose kristalline Feststoff 3.36 g (8.04 mmol, 30 %) wurde im Vakuum getrocknet.

**3**

¹H-NMR (300 MHz, Benzol-D₆): δ [ppm] = 8.97 (s, 1H, H-2), 8.06 (dd, ³J_{H4-H3} = 7.6, 2H, H-3), 6.84 (t, ³J_{H4-H3} = 7.6, 1H, H-4).

7.7 Darstellung von 1,3-Bis[(η^6 -boratabenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt(III)]benzolhexafluorophosphat (**4**)

1,3-Bis(dibromboryl)benzol (**3**) (1.15 g, 2.76 mmol) wurde in Toluol (50 mL) gelöst, anschließend auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Unter Rühren wurde langsam Cobaltocen (**1**) (2.816 g, 14.89 mmol) zugegeben. Es bildete sich eine dunkle Emulsion. Nach der Zugabe wurde die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wodurch sich die Farbe der Reaktionslösung von schwarz nach rotbraun veränderte. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension enthielt Feststoff, der mittels Filtration entfernt wurde. Das Filtrat wurde unter Rühren mit einer wässrigen Eisen(III)chlorid Hexahydrat (1.82 g, 6.77 mmol in 50 mL Wasser) versetzt. Die wässrige Phase veränderte die Farbe von gelb nach orange und die Toluol Phase entfärbte sich. Die Phasen wurde voneinander getrennt und die wässrige Phase mit einer Ammoniumhexafluorophosphat -Lösung (1.14 g, 6.98 mmol in 25 mL Wasser) versetzt. Nach Zugabe der Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung bildete sich ein orangefarbener Feststoff der mittels Filtration isoliert wurde. Der Feststoff wurde im Vakuum getrocknet und anschließend in Acetonitril aufgenommen. Die Acetonitril Lösung wurde anschließend mit Diethylether versetzt, wodurch ein oranger Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde filtriert und im Vakuum getrocknet. Es wurde ein orange farbender, kristalliner Feststoff (777 mg, 1.015 mmol, 41 %) isoliert.



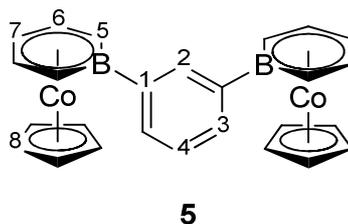
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Acetonitril- D_3): δ [ppm] = 8.07-8.02 (m, 1H, H-4), 7.95-7.88 (m, 2H, H-3), 7.66-7.57 (m, 1H, H-2) 6.38-6.30 (m, 4H, H-5/6), 5.90-5.83 (m, H-5/6), 5.57 (10H, H-8).

CHN ($\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{Co}_2\text{F}_{12}\text{P}_2$): ber.: C 40.77 %, H 3.16 %, gef.: C 41.61 %, H 3.38 %, N 1.44 %.

Bei einer Verunreinigung von einem äquivalenten Acetonitril wird eine Elementaranalyse mit den folgenden Anteilen errechnet. C 41.68 %, H, 3.37 %, N 1.74 %.

7.8 Darstellung von 1,3-Bis[(η^6 -boratabenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt(II)]benzol (5)

Das 1,3-Bis[(η^6 -boratabenzene)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt(III)]benzolhexafluoridophosphat (**4**) (180 mg, 0.235 mmol) wurde in Dichlormethan (25 mL) suspendiert und unter Rühren mit Cobaltocen (**1**) (70 mg, 0.37 mmol) versetzt. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung veränderte ihre Farbe von schwarz nach rot/braun. Die Lösung wurde mit *n*-Hexan (10 mL) versetzt, um eine vollständige Fällung zu gewährleisten. Das Cobaltocenium **10** wurde mittels Filtration entfernt und die Lösung eingedunstet. Anschließend wurde der erhaltene Feststoff getrocknet, es wurde ein rot brauner Feststoff isoliert (98 mg, 0.206 mmol, 88 %).

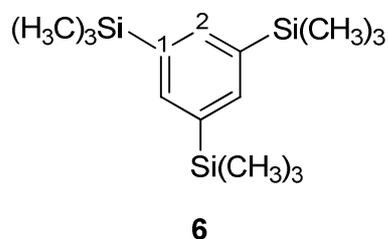


CHN (C₂₆H₂₄B₂Co₂):ber.: C 65.61 %, H 5.08 %, gef.: C 62.08 %, H 6.13 %.

Bei einer Verunreinigung von 0.5 äquivalenten DCM wird eine Elementaranalyse mit den folgenden Anteilen errechnet. C 61.39, H 4.86.

7.9 Darstellung von 1,3,5-Tris(trimethylsilyl)benzol (**6**) nach *Boudjouk*^[98]

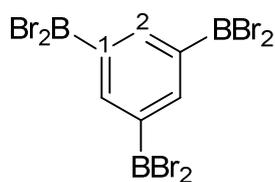
Das Magnesium (14.5 g, 597 mmol) wurde in Tetrahydrofuran (100 mL) suspendiert und mit 1,2-Dibromethan (0.10 mL 1.2 mmol) aktiviert. Die Suspension wurde langsam mit Trimethylsilylchlorid (90 mL, 77 g, 0.71 mol) versetzt. Es wurde langsam unter Rühren das 1,3,5-Trichlorbenzol (**17b**) (30.0 g, 165 mmol) in Tetrahydrofuran (100 mL) zu der Suspension zu getropft. Die Lösung wurde für 4 h bei Raumtemperatur und anschließend für 56 h in der Siedehitze gerührt. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und in Eis-Wasser (200 mL) gegeben. Die Suspension aus Wasser und THF wurde filtriert. Der Feststoff mit Diethylether (3 mal 30 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde von der wässrigen Phase getrennt. Die organische Phase wurde mit gesättigter NH₄Cl-Lsg. (100 mL) gewaschen. Die etherische Phase wurde von der wässrigen Phase getrennt und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum destillativ entfernt. Es wurde ein hell gelbes Öl gewonnen. Das Rohprodukt wurde im Vakuum destilliert. Es wurde eine farblose Flüssigkeit (37.96 g, 128.8 mmol, 78 %) isoliert.



¹H-NMR (300 MHz, Chloroform-D₁): δ [ppm] = 7.72 (s, 3H, H-2), 0.32 (s, 27H, CH₃Si).

7.10 Darstellung von 1,3,5-Tris(dibromboryl)benzol (7) nach Haberecht¹⁹⁵¹

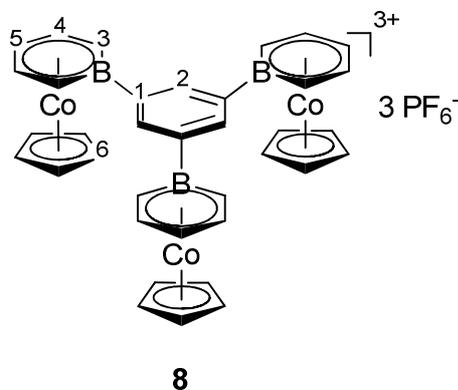
1,3,5-Tris(trimethylsilyl)benzol (**6**) (6.0 mL, 5.1 g, 17 mmol) wurde in Toluol (10 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren mit frisch destilliertem Bortribromid (9.5 mL, 25 g, 100 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt, wodurch kristalliner farbloser Feststoff ausfiel. Dieser Feststoff wurde mittels Filtration aus der Lösung entfernt. Der Feststoff wurde dreimal mit Toluol (5 mL) gewaschen. Die Lösung wurde auf -20 °C heruntergekühlt, der sich bildende Feststoff wurde ebenfalls filtriert. Beide Feststoffe wurden gemeinsam mit Toluol (5 mL) gewaschen. Der farblose kristalline Feststoff wurde im Vakuum getrocknet. Es wurden ein kristalliner Luftempfindlicher Feststoff (6.98 g, 11.89 mmol, 69 %) isoliert.

**7**

¹H-NMR (300 MHz, Toluol-D₈): δ [ppm] = 9.05 (s, 3H, H-2).

7.11 Darstellung von 1,3,5-Tris[(η^6 -boratabenzol)-(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt(III)]benzolhexafluorophosphat (**8**)

1,3,5-Tris(dibromboryl)benzol (**7**) (2.86 g, 4.87 mmol) wurde in Toluol (80 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ heruntergekühlt und anschließend mit festem Cobaltocen (**1**) (7.92 g, 41.9 mmol) versetzt. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wodurch sich die Farbe der Lösung langsam von schwarz nach tiefrot veränderte. Die Lösung wurde über Nacht gerührt. Es bildete sich ein Feststoff, der mittels Filtration aus der Lösung entfernt wurde, und mit Toluol (20 mL) gewaschen wurde. Die organische Lösung wurde unter Rühren mit einer Eisen(III)chlorid-Hexahydrat-Lösung (5.02 g, 18.6 mmol, in 50 mL Wasser) unterschichtet. Die organische Lösung verlor ihre Farbe und die wässrige Phase färbte sich von gelb nach orange. Die wässrige Phase wurde von der organischen Phase getrennt und anschließend die wässrige Phase mit einer Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung (2.62 g, 16.1 mmol in 20 mL Wasser) versetzt. Während der Zugabe der Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung fiel ein hellorange-farbender Feststoff aus. Dieser Feststoff wurde mittels Filtration aus der Suspension entfernt. Der Feststoff wurde dreimal mit dem. Wasser (10 mL) gewaschen. Der Feststoff wurde nach dem Trocknen im Vakuum in Acetonitril aufgenommen. Die Lösung wurde langsam mit Diethylether versetzt. Durch die Zugabe von Diethylether bildete sich ein Niederschlag. Der Feststoff wurde von dem Lösungsmittel getrennt und im Vakuum getrocknet wurde. Die fraktionierte Fällung wurde insgesamt dreimal wiederholt. Es wurde ein dunkelorange farbender Feststoff (496 mg, 0.447 mmol, 11 %) isoliert.

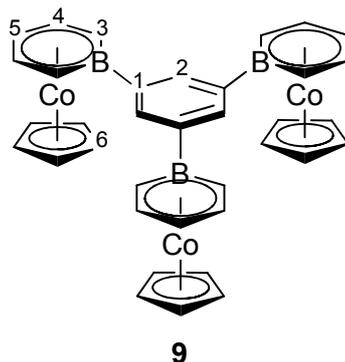


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Dichlormethan- D_2): δ [ppm] = 8.87 (s, 3H, H-2), 7.06-6.98 (m, 3H, H-5), 6.98-6.79 (m, 6H, H-4) 6.48-6.37 (m, 6H, H-3), 5.82 (s, 15H, H-6).

CHN ($\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{B}_3\text{Co}_3\text{F}_{18}\text{P}_3$): ber.: C 38.96 %, H 3.00 %, gef. C 39.32 %, H 3.19 %.

7.12 Darstellung von 1,3,5-Tris[(η^6 -boratabenzene)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt(III)]benzol (**9**)

1,3,5-Tris[(η^6 -boratabenzene)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt(III)]benzolhexafluorophosphat (**8**) (385 mg, 0.347 mmol) wurden in 36 mL Dichlormethan suspendiert. Die Suspension wurde unter Rühren mit Cobaltocen (**1**) (190 mg, 1.00 mmol) versetzt. Die Suspension wurde über Nacht gerührt und anschließend wurde die Lösung mit *n*-Hexan (10 mL) versetzt. Der Feststoff wurde mittels Filtration entfernt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand anschließend getrocknet. Es wurde ein rot-brauner Feststoff (103 mg, 0.153 mmol, 44 %) erhalten.

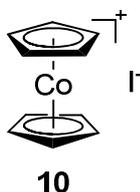


CHN ($C_{36}H_{33}B_3Co_3$): ber.: C 64.07 %, H 4.93 %, gef.: C 58.97 %, H 4.75 %.

Bei einer Verunreinigung mit einem Äquivalent DCM wird eine Elementaranalyse mit folgenden Anteilen errechnet. C, 58.49 %; H, 4.64 %

7.13 Darstellungen von Cobaltoceniumiodid (10) angelehnt an Bockmann^[119]

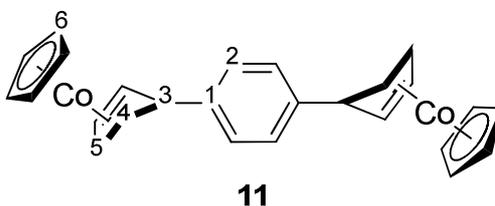
Es wurde Cobaltocen (1) (6.72 g, 35.7 mmol) in Toluol (150 mL) gelöst. Die Lösung wurde unter Rühren langsam mit einer Iod-Lösung (4.64 g, 17.4 mmol in 200 mL Toluol) versetzt. Während der Zugabe bildete sich ein gelber Feststoff. Die Suspension wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Feststoff mittels Filtration von der Reaktionslösung getrennt. Der Feststoff wurde mit Toluol (50 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Der gelbe Feststoff wurde in Acetonitril (150 mL) aufgenommen. Die Suspension wurde über Celite heiß filtriert und anschließend mit Ethylacetat versetzt. Durch die Zugabe von Ethylacetat fiel ein hellgelber Feststoff aus. Der Feststoff wurde erneut mittels Filtration von dem Lösungsmittel abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Es wurde ein gelber, kristalliner Feststoff isoliert (7.38 g, 23.2 mmol, 65 %).



¹H-NMR (300 MHz, Chloroform-D₁): δ [ppm] = 5.94 (s, 10 H, H-Cp).

7.14 Darstellung von 1,4-Bis[(η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -2',5'-cyclopenta-1',3'-dien-1'-yl)cobalt(I)]benzol (11)

1,4-Diodbenzol (**67b**) (1.00 g, 3.03 mmol) wurde in Diethylether (50 mL) gelöst. Anschließend wurde die Lösung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ rgekühlt und langsam mit *t*-Butyllithium-Lösung (7.2 mL; 3.1 mmol; 1.7 mol/L in Pentan) versetzt. Die Lösung färbte sich zunächst leicht gelb und wurde anschließend wieder farblos. Die Reaktionslösung wurde 30 min bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend mit Cobaltoceniumiodid (**10**) (2.00 g; 6.33 mmol) versetzt. Die Suspension wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Suspension veränderte seine Farbe von gelb nach rot. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur mit demineralisiertem Wasser (5.0 mL) versetzt und der rote Feststoff mittels Filtration von der Lösung getrennt. Der Feststoff wurde mit Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Es wurden ein roter Feststoff (334 mg; 0.885 mmol; 42 %) isoliert.



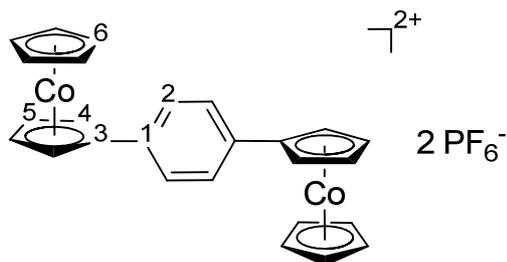
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Benzol- D_6): δ [ppm] = 6.79 (s, 4H, H-2), 5.05-4.97 (m, 4H, H-5), 4.55 (s, 10H, H-6), 3.82 (t, $^3J_{\text{H}3-\text{H}4} = 2.5\text{ Hz}$, 2H, H-3), 2.83-2.74 (m, 4H, H-4).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Benzol- D_6): δ [ppm] = 124.96 (C2), 79.06 (C6), 74.63 (C5), 56.03 (C3), 44.71 (C4).

CHN ($\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{Co}_2$) ber.: C 68.73 %, H 5.32 %, gef.: C 67.83 %, H 5.26 %.

7.15 Darstellung von 1,4-Bis(cobaltocen-1'-ylium)benzolhexafluorosphat (12)

1,4-Bis[(η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -cyclopenta-2',5'-dien-1'-yl)cobalt(I)]benzol (**3**) (200 mg, 440 μ mol) wurde in Dichlormethan (40 mL) suspendiert und mit festem Triphenylcarbeniumhexafluorosphat (381 mg, 0.981 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung veränderte seine Farbe von Rot nach schwarz. Die Suspension wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Es wurde ein gelber Feststoff isoliert. Der Feststoff wurde mit Dichlormethan (dreimal je 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (259 mg, 0.349 mmol, 79 %).



12

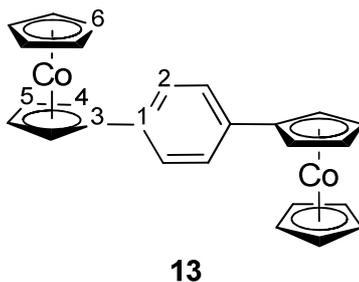
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Acetonitril- D_3): δ [ppm] = 7.87 (s, 4H, H-2), 6.32-6.24 (m, 4H, H-4/5), 5.89-5.81 (m, 4H, H-4/5), 5.56 (s, 10H, H-6).

CHN ($\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Co}_2\text{F}_{12}\text{P}_2$) ber.: C 42.07 %, H 2.99 %, gef.: 40.95 %, H 3.00 %.

Bei einer Verunreinigung von einem äquivalenten DCM wird eine Elementaranalyse mit den folgenden Anteilen errechnet. C 39.20 %, H 2.92 %.

7.16 Darstellung von 1,4-Bis(cobaltocen-1'-yl)benzol (13)

1,4-Bis(Cobaltocen-1'-ylium)benzolibishexafluorophosphat (**12**) (227 mg, 0.306 mmol) wurde in Tetrahydrofuran (20 mL) suspendiert. Die Suspension wurde mit Decamethylcobaltocen(**27**) (197 mg, 0.596 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionssuspension färbte sich rot. Die Reaktionssuspension wurde mit *n*-Hexan (20 mL) versetzt, was zu einer vollständigen Fällung der vorhandenen Salze führte. Der Feststoff wurde filtriert und das Filtrat eingengt und getrocknet. Es wurde ein dunkel roter Feststoff (104 mg, 0.224 mmol, 75 %) isoliert.



CHN (C₂₆H₂₂Co₂) ber.: C 69.04 %, H 4.90 %, gef.: C 59.38 %, H 5.11 %.

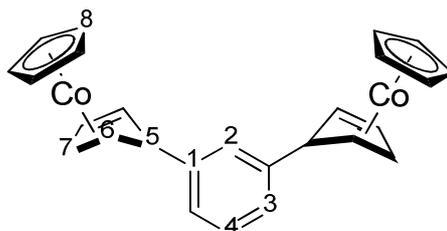
7.17 Darstellung von 1,3-Bis[(η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -cyclopenta-2',5'-dien-1'-yl)cobalt(I)]benzol (**14**)

7.17.1 Variante 1

1,3-Diodbenzol (507 mg, 1.54 mmol) wurde in Diisopropylether (100 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ heruntergekühlt. Die Lösung wurde langsam mit *n*-Butyllithium-Lösung (1.9 mL, 3.0 mmol, 1.6 mol/L in *n*-Hexan) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 25 min bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend mit Cobaltoceniumiodid (**10**) (974 mg, 3.08 mmol) versetzt. Die Suspension wurde anschließend für weitere 19 h gerührt, währenddessen wurde die Suspension langsam auf Raumtemperatur erwärmt, sie veränderte ihre Farbe von gelb nach orange. Die Reaktionslösung wurde mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung (60 mL) gewaschen, anschließend wurde die organische von der wässrigen Phase getrennt. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der rote Rückstand wurde mit *n*-Hexan an desaktiviertem Aluminiumoxid (10 % H_2O) säulenchromatographisch gereinigt. Das Lösungsmittel wurde bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum entfernt. Es wurde ein roter, kristalliner Feststoff (355 mg, 0.782 mmol, 51 %) isoliert.

7.17.2 Variante 2

1,3-Diodbenzol (**67a**) (0.977 g, 2.96 mmol) wurde in Diethylether (60 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ heruntergekühlt, anschließend wurde die Lösung langsam mit *t*-Butyllithium-Lösung (7.2 mL; 12 mmol; 1.7 mol/L in *n*-Pentan) versetzt. Die Lösung färbte sich gelb. Die Reaktionslösung wurde 30 min bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Es wurde Cobaltoceniumiodid (**10**) (1.95 g, 6.17 mmol) als Feststoff langsam zu der Lösung gegeben bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Die gelbe Suspension wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, sie färbte sich dabei langsam über orange nach rot, während der Feststoffanteil abnahm. Die Lösung wurde über Nacht gerührt und anschließend mit Wasser (25 mL) versetzt. Die etherische Phase wurde von der wässrigen-Phase getrennt. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend eingeeingt und getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde in *n*-Hexan aufgenommen und mit Aluminiumoxid (10 % H_2O desaktiviert) mittels Säulenchromatographie gereinigt. Es wurde ein roter Feststoff (0.896 g, 1.97 mmol, 67 %) erhalten.

**14**

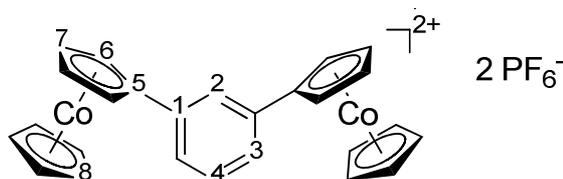
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Benzol- D_6): δ [ppm] = 7.04 (t, $^3J_{\text{H4-H3}} = 7.5$, 1H, H-4), 6.72 (d, $^3J_{\text{H2-H3}} = 7.4$, 2 H, H-3), 6.58 (s, 1H, H-2), 5.09 (s, 4H, H-7), 4.58 (s, 10H, H-8), 3.90 (s, 2H, H-5), 2.84 (s, 4H, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Benzol- D_6): δ [ppm] = 128.39 (C4), 123.37 (C3), 122.57 (C2), 79.53 (C8), 75.13 (C7), 56.92 (C5), 45.17 (C6).

CHN ($\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{Co}_2$) ber.: C 68.73 %, H 5.32 %, gef.: C 69.62 %, H 5.41 %.

7.18 Darstellung von 1,3-Bis(cobaltocen-1'-ylium)-benzol-bis-hexafluorophosphat (15)

1,3-Bis[(η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 cyclopenta-2',5'-dien-1'-yl)cobalt(I)]benzol (14) (300 mg, 0.660 mmol) wurde in Dichlormethan (50 mL) gelöst. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur mit festem Triphenylcarbeniumhexafluorophosphat (559 mg, 1.44 mmol) versetzt. Die Lösung verfärbte sich langsam von rot über orange, nach gelb. Die Lösung wurde über Nacht weiter gerührt. Die Suspension enthielt einen gelben Feststoff. Der Feststoff wurde mittels Filtration von der Lösung getrennt. Der erhaltene Feststoff wurde in Acetonitril aufgenommen und mit Ether gefällt, und anschließend dreimal mit Diethylether (5 mL) gewaschen. Der Feststoff wurde im Vakuum getrocknet. Es wurde ein gelber, kristalliner Feststoff (336 mg, 0.453 mmol, 69 %) erhalten.



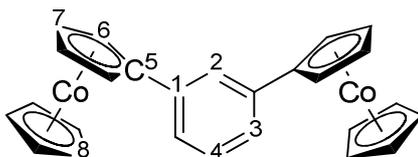
15

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Acetonitril- D_3): δ [ppm] = 8.05-8.04 (m, 1H, H-2), 7.93-7.88 (m, 2H, H-3), 7.65-7.58 (m, 1H, H-4), 6.36-6.31 (m, 4H, H-6/7), 5.89-5.84 (m, 4H, H-6/7), 5.57 (s, 10H, H-8).

CHN ($\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Co}_2\text{F}_{12}\text{P}_2$) ber.: C 42.07 %, H 2.99 %, gef. C 41.97 %, 3.11 %.

7.19 Darstellung von 1,3-Bis(cobaltocen-1'-yl)benzol (16)

1,3-Bis(cobaltocen-1'-ylium)benzolibishexafluorophosphat (**15**) (200 mg, 0.312 mmol) wurde in Tetrahydrofuran (20 mL) suspendiert. Die Suspension wurde mit Decamethylcobaltocen (**27**) (165 mg, 0.501 mmol) versetzt. Die Suspension veränderte ihre Farbe von schwarz nach tief lila. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt. Zur vollständigen Fällung des Feststoffes wurde unter Rühren 20 mL *n*-Hexan zugesetzt. Der Feststoff wurde mittels Filtration von der Lösung getrennt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Es wurde ein schwarzer Feststoff (103 mg, 0.228 mmol, 73 %) isoliert.

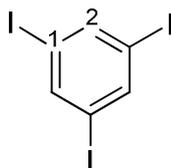


16

CHN (C₂₆H₂₂Co₂): ber.: C 69.04 %, H 4.90 %, gef. C 53.35 %, H 6.00 %.

7.20 Darstellung von 1,3,5-Triiodbenzol (17a) nach *Banno*^[105]

1,3,5-Tris(trimethylsilyl)benzol (**9**) (8.6 mL, 7.3 g, 25 mmol) wurde in 100 mL Dichlormethan gelöst. Die Reaktionslösung wurde über 3 h langsam mit Iodchlorid (5.0 mL, 16 g, 95 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde weiter 18 h gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit einer gesättigten Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde von der wässrigen Phase getrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und ein hellgelber, kristalliner Feststoff (8.70 g, 19.1 mmol, 76 %) isoliert.

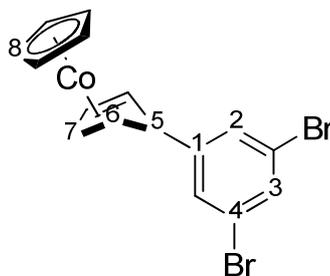


17

¹H-NMR (300 MHz, Chloroform-D₁): δ [ppm] = 7.93 (s, 3H, H-2).

7.21 Darstellung von 1,3-Dibrom-5-[(η^5 -cyclopentadienyl)-(η^4 -2',5'-cyclopentadien-1'-yl)cobalt(I)]benzol (**18**)

1,3,5-Tribrombenzol (**17**) (500 mg, 1.59 mmol) wurde in Diisopropylether (100 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Die Reaktionslösung wurde anschließend mit *t*-Butyllithium-Lösung (1.80 mL, 3.07 mmol 1.7 mol/L in Pentan) versetzt. Die Reaktionslösung färbte sich leicht gelb. Nach einer Reaktionszeit von 30 min bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde Cobaltoceniumiodid (**10**) (500 g, 1.588 mmol) zu der Reaktionslösung gegeben. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, während des Erwärmens färbt sich die Lösung langsam rot/orange. Die Lösung wurde über Nacht gerührt und dann mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung (20 mL) unterschichtet. Die etherische Phase wurde von der wässrigen getrennt und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Die organische Phase wurde vom dem Lösungsmittel befreit und anschließend getrocknet. Der Rückstand wurde in wenig Toluol aufgenommen und an desaktiviertem Aluminiumoxid (10 % Wasser) mit Petrolether säulenchromatographisch gereinigt. Es wurde ein tief roter Feststoff (363 mg, 0.856 mmol, 53 %) isoliert.

**18**

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Chloroform- D_1): δ [ppm] = 7.30 (s, 1H, H-3), 6.81 (s, 2H, H-2), 5.25 (s, 2H, H-7), 4.79 (s, 5H, H-8), 3.76 (s, 1H, H-5), 2.86 (s, 2H, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, Chloroform- D_1): δ [ppm] = 160.11 (C1/5), 149.18 (C1/5), 131.35 (C4), 127.31 (C3), 122.72 (C2), 79.55 (C8), 75.03 (C5), 43.03 (C7).

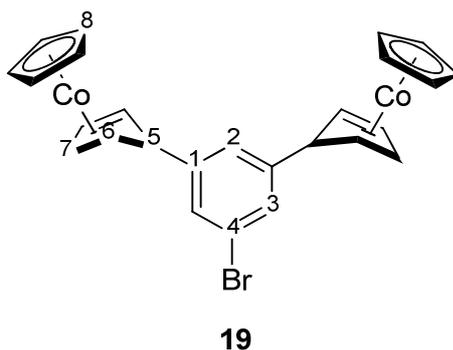
7.22 Darstellung von 1-Brom-3,5-Bis[(η^4 cyclopenta-2',5'-dien-1'-yl)-(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt(I)]benzol (**19**)

7.22.1 Variante 1: Ausgehend von dem Cobalt(I)-Komplex **18**

1,3-Dibrom-5-[(η^4 cyclopenta-2',5'-dien-1'-yl)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt(I)]benzol (**18**) (180 mg, 0.427 mmol) wurde in Diethylether (200 mL) gelöst und die Lösung auf $-56\text{ }^\circ\text{C}$ heruntergekühlt. Die Lösung wurde unter Rühren mit *t*-Butyllithium-Lösung (0.35 mL, 0.60 mmol, 1.7 mmol/L) versetzt. Die Lösung wurde 30 min bei $-58\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit Cobaltoceniumiodid (**10**) (140 mg, 0.443 mmol) versetzt. Die Lösung wurde weitere 16 h gerührt und während dessen auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand in Toluol (100 mL) aufgenommen. Die Lösung wurde mit Wasser (3 mL) versetzt und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand an desaktiviertem Aluminiumoxid (10 % Wasser) säulenchromatographisch mit Toluol gereinigt. Es wurde ein roter Feststoff (152 mg, 0.285 mmol, 67 %) isoliert.

7.22.2 Variante 2: Ausgehend von 1,3,5-Tribrombenzol (**17**)

1,3,5-Tribrombenzol (**17**) (3.01 g, 9.57 mmol) wurde in Diethylether (250 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ heruntergekühlt. Die Lösung wurde mit *t*-Butyllithium-Lösung (24 mL, 40.8 mmol, 1.7 mol/L in Pentan) versetzt. Anschließend wurde die Lösung für 1.5 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und dann mit Cobaltoceniumiodid (**10**) (6.021, 19.05 mmol) versetzt. Die Lösung wurde langsam unter Lichtausschluß über 62 h auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wurde mit Ethanol (50 mL, 95 %) versetzt. Die Suspension wurde filtriert und anschließend wurde die Lösung im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und an desaktiviertem Aluminiumoxid (8 % H_2O) säulenchromatographisch mit *n*-Hexan gereinigt. Es wurde ein roter Feststoff (300 mg, 0.56 mmol, 6 %) isoliert.



^1H NMR (400 MHz, Benzene- D_6): δ = 6.91 (s, 2H, H-3), 6.37 (s, 1H, H-2), 4.97 (s, 4H, H-7), 4.53 (s, 10H, H-8), 3.69 (s, 2H, H-5), 2.68 (s, 4H, H-6).

^{13}C -NMR (101 MHz, Benzene- D_6): δ [ppm] = 148.00 (C1/4), 126.26 (C3), 122.79 (C1/4), 120.89 (C2), 79.38 (C8), 74.91 (C7), 55.73 (C5), 44.18 (C6).

7.23 Darstellung von 1,3,5-Tris-[(η^4 cyclopenta-2',5'-dien-1'-yl)-(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt(I)]benzol (**20**)

7.23.1 Variante 1: Ausgehend vom Co(I)-Komplex **18**

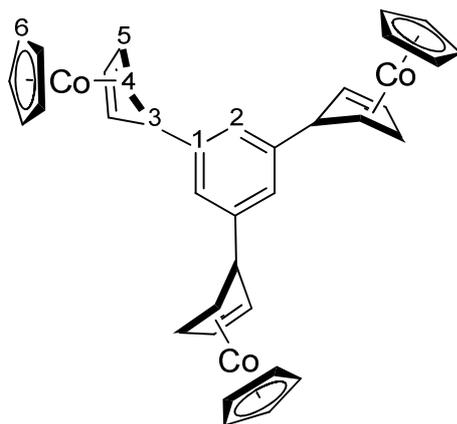
Es wurde 1,3-Dibrom-5-[(η^4 cyclopenta-2',5'-dien-1'-yl)(η^5 -cyclopentadienyl)benzol (**18**) (200 mg, 0.472 mmol) in Diethylether (150 mL) gelöst, die Lösung wurde auf -78 °C heruntergekühlt und anschließend mit *t*-Butyllithium-Lösung (1.1 mL, 1.87 mmol, 1.7 mol/L in Pentan) versetzt. Die Lösung wurde 1.5 h bei -78 °C gerührt. Danach wurde Cobaltoceniumiodid (**10**) (300 mg, 0.949 mmol) zu der Reaktionslösung gegeben. Die Lösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionslösung wurde mit 100 mL Wasser gewaschen und anschließend wurden die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Etherische Phase wurde bis zu Trocknung eingengt. Der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und an desaktiviertem Aluminiumoxid (8 % Wasser) säulenchromatographisch getrennt. Es wurde ein oranger Feststoff (10 mg, 0.016 mmol, 3 %) erhalten. Dieses Ergebnis konnte nicht reproduziert werden.

7.23.2 Variante 2: Ausgehend vom Co(I)-Komplex **19**

Der Co(I)-Komplex **19** (500 mg, 0,494 mmol) wurde in Diisopropylether (50 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C heruntergekühlt und anschließend mit *t*-Butyllithium-Lösung (1.1 mL, 1.87 mmol, 1.7 mol/L in *n*-Pentan) versetzt. Die Lösung wurde 30 min bei -78 °C gerührt. Danach wurde Cobaltoceniumiodid (**10**) (296 mg, 0.937 mmol) zu der Reaktionslösung gegeben. Die Lösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionslösung wurde mit 50 mL Wasser gewaschen. Anschließend wurden die Phasen getrennt und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Die etherische Phase im Vakuum von dem Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in *n*-Hexan aufgenommen und an desaktiviertem Aluminiumoxid (8 % Wasser) säulenchromatographisch getrennt. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

7.23.3 Variante 3: Ausgehend vom 1,3,5-Triiodbenzol (**17a**)

1,3,5-Triiodbenzol (**17a**) (500 mg, 1.10 mmol) wurde in Diethylether (150 mL) gelöst und auf -78 °C heruntergekühlt. Die Reaktionslösung wurde langsam mit *t*-Butyllithium (3.8 mL, 6.5 mmol, 1.7 mol/L in Pentan) versetzt. Die Lösung wurde 30 min bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde Cobaltoceniumiodid (**10**) zugegeben und auf -40 °C erwärmt. Die Lösung wurde bei -40 °C weitere 3 h gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wurde mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung (ca. 20 mL) versetzt. Die etherische Phase wurde von der wäßrigen Phase getrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und anschließend wurde der Rückstand im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wurde an desaktiviertem Aluminiumoxid (10% H₂O) mit Petrolether/Toluol (100/1) säulenchromatographisch getrennt. Es konnte kein Produkt isoliert werden.



20

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Benzol- D_6): δ [ppm] = 7.00 (s, 3H, H-2), 5.05 (s, 6H, H-5), 4.59 (s, 15H, H-6), 3.88 (s, 3H, H-3), 2.82 (s, 6H, H-4).

8 Verwendete Chemikalien

Tabelle 22: Verwendete Chemikalien mit der entsprechenden GHS-Signatur sowie deren H- und P-Sätze.^[120]

Chemikalien	GHS-Signatur(e)	Signalwort	GHS-Gefahren (H-Sätze)	GHS-Maßnahmen (P-Sätze)
1,2,3,4,5-Pentamethyl-1,3-cyclopentadiene		Warnung	226	/
1,2-Dibromethan		Gefahr	301, 311, 331, 350, 315, 319, 335, 411	201, 273, 309, 310
1,2-Dichlorbenzol		Achtung	302, 315, 319, 335, 410	261, 273, 305+351+338, 501
1,3,5-Tribrombenzol			413	
1,3,5-Trichlorbenzol		Achtung	302, 312, 315, 319, 332, 335, 412	261, 273, 280, 305+351+338
1,3-Dibrombenzol		Achtung	315, 319, 335	261, 305+351+338
1,3-Diodbenzol		Achtung	315, 319, 335	261, 305+351+338
1,3-Dimethyl-2-imidazolidindione		Gefahr	302, 318, 361, 373	280, 305+351+338

Verwendete Chemikalien

Chemikalien	GHS-Signatur(e)	Signalwort	GHS-Gefahren (H-Sätze)	GHS-Maßnahmen (P-Sätze)
1,4-Diiodbenzol	/	/	/	/
2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzoquinon		Gefahr	332, 318, 312, 301	301+310, 305+351+338, 302+352, 310,280, 402+404, 304+340
Aceton		Gefahr	25, 319, 336	210, 233, 305+351+338
Acetonitril		Gefahr	225, 332, 302, 312, 319	210, 305+351+338, 403+235
Acetonitril-d3		Gefahr	225, 332, 302, 312, 319	210, 305+351+338, 403+235
Aluminiumoxid				
Amonium-hexflourophosphat		Gefahr	314	280, 305+351+338,310
Anthracene		315, 410		273, 280, 302+352, 332+313, 501
Argon		Achtung	280	403
Benzol		Gefahr	225, 350, 340, 372, 304, 319, 315	201,210, 308+313, 301+310 331, 305+351+338, 302+352

Chemikalien	GHS-Signatur(e)	Signalwort	GHS-Gefahren (H-Sätze)	GHS-Maßnahmen (P-Sätze)
Benzol-d6		Gefahr	225, 350, 340, 372, 304, 319, 315	201,210, 308+313, 301+310 331, 305+351+ 338, 302+352
Benzophenon		Achtung	373, 412	260, 273, 281, 308+313, 391
Biphenyl		Achtung	319, 335, 315, 410	261, 273, 305+351+ 338, 501
Bispinacol-diboran				
Borsäure		Gefahr	360FD	201, 308+313
Bortribromid		Gefahr	300+330, 314	260, 264, 280, 284, 301+310, 305+351+ 338
Brom		Gefahr	330, 314, 400	210, 273, 304+340, 305+351+ 338, 309, 310, 403+233
Celite				
Chlorbenzol		Achtung	226, 332, 411	273

Verwendete Chemikalien

Chemikalien	GHS-Signatur(e)	Signalwort	GHS-Gefahren (H-Sätze)	GHS-Maßnahmen (P-Sätze)
Chloroform		Gefahr	351, 361d, 331, 302, 372, 319, 315	302+352, 314
Chloroform-d1		Gefahr	302, 315, 319, 331-351, 361, 372	261, 281, 305+351+338, 311
Chlorsulfonsäure		Gefahr	314, 335	261, 280, 305+351+338, 310
Cobaltchlorid		Gefahr	350i, 341, 360F, 302, 334, 317, 410	201, 281, 273, 308+313, 304+340
Cobaltocen		Achtung	228	210
Cyclopent-2-en-1-on		Gefahr	226, 301+331, 310	261, 280, 301+310, 302+350, 310
Cyclopentadienyldicarbonylcobalt		Gefahr	226, 301+311+331, 334, 341, 351	261, 280, 301+310, 311
Cyclopentanon		Achtung	226, 319, 315	305+351+338
Decamethylcobaltocen				

Chemikalien	GHS-Signatur(e)	Signalwort	GHS-Gefahren (H-Sätze)	GHS-Maßnahmen (P-Sätze)
Dichlormethan		Achtung	315, 319, 335, 336, 351, 373	261, 281, 305+351+338
Dichlor-methan-d2		Achtung	315, 319, 335, 336, 351, 373	261, 281, 305+351+338
Dicyclo-pentadien		Gefahr	225, 332, 302, 319, 335, 315, 411	261, 273, 305+351+338, 311
Diemethyl-sulfid		Gefahr	225, 315, 318, 335	210, 261, 280, 305+351+338
Diethylether		Gefahr	224, 302, 336	210, 240, 403+235
Dimethyl-formamid		Gefahr	360D, 226, 332, 312, 319	201, 302+352, 305+351+338, 308+313
Eisen(II)-chlorid		Gefahr	302, 315, 318	280, 302+352, 305+351+338
Eisen(III)-chlorid Hexahydrat		Gefahr	290, 302, 315, 318	280, 305+351+338
Ethanol 96 %		Gefahr	225	210

Verwendete Chemikalien

Chemikalien	GHS-Signatur(e)	Signalwort	GHS-Gefahren (H-Sätze)	GHS-Maßnahmen (P-Sätze)
Ethen		Gefahr	220, 336	210, 260, 304+340, 315, 377, 381, 405, 403
Ethylacetat		Gefahr	225, 319, 336	210, 240, 305+351+338
Ethyllithium 05. Mol/L in Benzol/ Cyclohexan		Gefahr	225, 261, 304, 315, 319, 340, 350, 372, 411	201, 210, 231+232, 273, 301+310, 422
Hexacarbonyl- chrom		Gefahr	301	301+310
Indium- trichlorid		Gefahr	302, 314	280, 305+351+338, 310
Iod		Achtung	332, 312, 400	273, 302+352
Iodmono- chlorid		Gefahr	314, 334	261, 280, 305+351+338, 310
Isopropanol		Gefahr	225, 319, 336	210, 233, 305+351+338
Kalium		Gefahr	260, 314	223, 231+232, 280, 305+351+338, 370+378, 422
Kalium-acetat				

Chemikalien	GHS-Signatur(e)	Signalwort	GHS-Gefahren (H-Sätze)	GHS-Maßnahmen (P-Sätze)
Kaliumhydroxid		Gefahr	302, 314	280, 301+330+331, 305+351+338, 309+310
Kaliumiodid				
Kaliumpermanganat		Gefahr	272, 302, 410	220, 273, 280, 305+351+338, 310, 501
Kieselgel				260
Kupfer(I)-iodid		Achtung	302, 315, 319, 335, 400	261, 273, 305+351+338
Kupfer(II)-chlorid		Achtung	302, 315, 319, 410	260, 273, 302+352, 305+351+338
Lithium (Granulat)		Gefahr	260, 314	223, 231+232, 280, 305+351+338, 370+378, 422
Lithiumacetylide Ethylen-diamine Komplex		Gefahr	261, 314	231+232, 280, 305+351+338, 310, 422
Lithiumchlorid		Achtung	302, 315, 319	302+352, 305+351+338

Verwendete Chemikalien

Chemikalien	GHS-Signatur(e)	Signalwort	GHS-Gefahren (H-Sätze)	GHS-Maßnahmen (P-Sätze)
Lithium-diisopropylamid		Gefahr	250, 260, 314, 361	222, 223, 231+232, 280, 305+351+338, 310
Magnesiumpulver		Gefahr	228, 251, 261	210, 231+232, 241, 280, 420, 501
Magnesiumbromid		Achtung	315, 319, 335	261, 305+351+338
Magnesiumsulfat				
Methanol		Gefahr	225, 331, 311, 301, 370	210, 233, 280, 302+352
Natrium		Gefahr	260, 314	280, 301+330+331, 305+351+338, 309, 310, 370+378, 422
Natriumchlorid				
Natriumhydrogencarbonat				
Natriumhydroxid		Gefahr	314, 290	280, 301+330+331, 309+310, 305+351+338
Natriumthiosulfat				

Chemikalien	GHS-Signatur(e)	Signalwort	GHS-Gefahren (H-Sätze)	GHS-Maßnahmen (P-Sätze)
<i>N</i> -Brom-succinimid		Gefahr	302, 314	280, 305+351+338, 310
<i>n</i> -Butyllithium 1.6 Mol/L in Hexan		Gefahr	225, 250, 261, 304, 314, 336, 361f, 373, 411	210, 222, 231+232, 261, 273, 422
<i>n</i> -Hexan		Gefahr	225, 361f, 304, 373, 315, 336, 411	210, 240, 273, 301+310, 331, 302+352, 403+235
Niobium-pentachlorid		Gefahr	302, 314, 335	280, 301+330+ 331, 305+351+ 338, 309+310
Nitromethan		Achtung	226, 302	210
<i>n</i> -Pentan		Gefahr	225, 304, 336, 411	273, 301+310, 331, 403+235
Periodsäure		Gefahr	271, 314	210, 221, 301+330+ 331, 305+351+ 338, 309+310
Petrolether 60/70		Gefahr	225, 304, 361f, 373, 315, 336, 411	

Verwendete Chemikalien

Chemikalien	GHS-Signatur(e)	Signalwort	GHS-Gefahren (H-Sätze)	GHS-Maßnahmen (P-Sätze)
<i>p</i> -Toluol-sulfonsäure		Achtung	319, 335, 315	305+351+338, 302+352
Tri- <i>n</i> -butylzinn-chlorid		Gefahr	301, 312, 372, 319, 315, 410	273, 302+352, 305+351+338, 309+310
Salpeter-säure 68 %		Gefahr	272, 314	220, 280, 305+351+338, 310
Salzsäure 37 %		Gefahr	290, 314, 335	234, 260, 304+340, 303+361+353, 305+351+338, 309+311, 501
Schwefel-säure 98 %		Gefahr	314, 290	280, 301+330+331, 309+310, 305+351+338
Silicium-tetrachlorid		Achtung	319, 335, 315	261, 305+351+338
<i>tert</i> -Butylchlorid		Gefahr	225	210
<i>tert</i> -Butyllithium 1.7 mol/L in <i>n</i> -Pentan		Gefahr	225, 250, 260, 304, 314, 336, 411	210, 222, 223, 231+232, 370+378, 422

Chemikalien	GHS-Signatur(e)	Signalwort	GHS-Gefahren (H-Sätze)	GHS-Maßnahmen (P-Sätze)
<i>tert</i> -Butylmethylether		Gefahr	225, 315	210
Tetrachlorkohlenstoff		Gefahr	351, 331, 311, 301, 372, 412, 420	273, 281, 314, 501
Tetrahydrofuran		Gefahr	225, 302, 319, 335, 351	210, 233, 280, 370+378, 501
Tetramethylethyldiamin		Gefahr	225, 332, 302, 314	210, 233, 280, 301+330+331, 305+351+338, 309+310
Thalliumsulfat		Gefahr	300, 315, 372, 411	264, 273, 301+310, 314
Thalliumethanolat		Gefahr	300+330, 373, 411	260, 273, 284, 301+310+330, 304+340+310, 403+233
Thionylchlorid		Gefahr	302, 331, 314, 335	280, 305+351+338, 310
Toluol		Gefahr	225, 361d, 304, 373, 315, 336	210, 301+310, 331, 302+352

Verwendete Chemikalien

Chemikalien	GHS-Signatur(e)	Signalwort	GHS-Gefahren (H-Sätze)	GHS-Maßnahmen (P-Sätze)
Toluol-d8		Gefahr	225, 361d, 304, 373, 315, 336	210, 301+310, 331, 302+352
Trimethylsilylchlorid		Gefahr	225, 312, 314, 331, 335	210, 261, 280, 305+351+338, 310
Trimethylstannylchlorid		Gefahr	300+H310+330, 410	260, 264, 273, 280, 284, 301+310
Triphenylcarbeniumtetrafluoroborat		Gefahr	314	280, 305+351+338, 310
Triphenylcarbeniumhexafluorphosphat		Gefahr	314	280, 305+351+338, 310
Wasserstoffperoxid		Gefahr	302, 318	280, 301+312+330, 305+351+338+310
Zink		Gefahr	260, 250, 410	222, 223, 231+232, 273, 370+378, 422
Zinkchlorid		Gefahr	302, 314, 410	273, 280, 301+330+331, 305+351+338, 309+310

9 Literaturverzeichnis

- [1] W. Plass, *Chem. Unserer Zeit* **1998**, 32, 323–333.
- [2] "IBM Archives, 650 RAMAC announcement, http://www-03.ibm.com/ibm/history/exhibits/650/650_pr2.html **08.01.2016**; S. Hamilton, *IEEE Computers*, 1999, 32, 43-48."
- [3] <http://www.computerbild.de/artikel/cb-Tests-PC-Hardware-Toshiba-Canvio-Basics-3-Terabyte-Festplatte-Test-11576810.html> **08.01.2016**.
- [4] a) R. R. Schaller, *IEEE Spectr.* **1997**, 34, 52–59; b) intel. com, "Moore's Law", <http://download.intel.com/newsroom/kits/ml50/pdfs/Moore%27s>, **25.04.2016**.
- [5] M. H. Kryder, *Digests of technical papers / INTERMAG 2000, 2000 IEEE International Magnetism Conference. April 9 - 13, 2000, Royal York Hotel, Toronto, Ontario, Canada, IEEE Service Center, Piscataway, NJ, 2000*.
- [6] M. Iyoda, T. Kondo, T. Okabe, H. Matsuyama, S. Sasaki, Y. Kuwatani, *Chem. Lett.* **1997**, 35–36.
- [7] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. A* **1928**, 117, 610–624.
- [8] F. Cardarelli, *Encyclopaedia of scientific units, weights and measures*, 4. Aufl., Springer, London, **2006**.
- [9] H. L. H. Stroppe, *Physik für Studenten der Natur- und Technikwissenschaften*, 11. Aufl., Fachbuchverl. Leipzig im Hanser-Verl., München, **1999**.
- [10] H. Lueken, *Magnetochemie. Eine Einführung in Theorie und Anwendung*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **1999**.
- [11] A. M. R. Gross, *Festkörperphysik*, 2. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2014**.
- [12] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **1928**, 49, 619–636.
- [13] R. Huebener, *Leiter, Halbleiter, Supraleiter*, 2. Aufl., Springer Spektrum, Berlin, **2013**.
- [14] U. Firgau, *Ann. Phys.* **1941**, 432, 295–329.
- [15] S. K. D. Sherrington, *Phys. Rev. Lett.* **1975**, 35, 1792–1796.
- [16] G. A. Samara, A. A. Giardini, *Phys. Rev.* **1969**, 186, 577–580.
- [17] M. V. Jahan, S. M. S. Kenari, *AJIS* **2011**, 1, 1–9.
- [18] M. J. Harris, S. T. Bramwell, D. F. Mc Morrow, T. Zeiske, K. W. Godfrey, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 79, 2554–2557.
- [19] C. Castelnovo, R. Moessner, S. L. Sondhi, *Nature* **2008**, 451, 42–45.
- [20] L. Balents, *Nature* **2010**, 464, 199–208.
- [21] T. P. Radhakrishnan, *Reson.* **1998**, 3, 6–23.
- [22] D. Hoffmann, *Phys. Bl.* **1993**, 49, 899–901.

- [23] D. W. Bruce, D. O'Hare, R. I. Walton, *Molecular Materials*, 1. Aufl., Wiley, s.l., **2011**.
- [24] J. E. Huheey, B. Reuter, *Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, de Gruyter, Berlin, **1988**.
- [25] J. S. Miller, J. C. Calabrese, H. Rommelmann, S. R. Chittipeddi, J. H. Zhang, W. M. Reiff, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 769–781.
- [26] J. J. Her, P. W. Stephens, J. Ribas-Ariño, J. J. Novoa, W. W. Shum, J. S. Miller, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3296–3307.
- [27] J. S. Miller, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3850–3855.
- [28] G. J. E. Breitmaier, *Organische Chemie. Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur; zahlreiche Formeln, Tabellen*, 5. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [29] A. Rodriguez, F. S. Tham, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4984–4988.
- [30] G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9952–9967.
- [31] T. Lis, *Acta Cryst. B* **1980**, *36*, 2042–2046.
- [32] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5873–5874.
- [33] R. S. D. Gatteschi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 268–297.
- [34] A. R. Farrell, J. A. Coome, M. R. Probert, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, M.-H. Lemée-Cailleau, S. Parsons, M. Murrie, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 3423.
- [35] D. Gatteschi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3117.
- [36] a) A. V. Macatangay, J. F. Endicott, X. Song, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7537–7540; b) C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan, *New directions in solid state chemistry*, 2. Aufl., Cambridge Univ. Press, Cambridge, **1997**.
- [37] C. Elschenbroich, *Organometallicchemie*, 6. Aufl., Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, **2008**.
- [38] B. Weber (Hrsg.) *Koordinationschemie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [39] C. Elschenbroich, M. Wolf, O. Schiemann, K. Harms, O. Burghaus, J. Pebler, *Organometallics* **2002**, *21*, 5810–5819.
- [40] a) M. Nič, J. Jirát, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught (Hrsg.) *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC, Research Triangle Park, NC, **2009**; b) in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (Hrsg.: M. Nič, J. Jirát, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught), IUPAC, Research Triangle Park, NC, **2009**.
- [41] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. 102 Tabellen*, 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2005**.

- [42] F. H. Köhler in *Magnetism: Molecules to Materials* (Hrsg.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2004**.
- [43] F. H. Köhler, K.-H. Doll, W. Prößdorf, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 487–488.
- [44] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.
- [45] S. Foner, *Rev. Sci. Instrum.* **1959**, *30*, 548.
- [46] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532.
- [47] J. Kondo, *Prog. Theor. Phys.* **1964**, 37–49.
- [48] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823–840.
- [49] P. Zanello, *Inorganic Electrochemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2003**.
- [50] M. B. Robin, P. Day in *Coord. Chem. Rev.*
- [51] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, *274*, 316–322.
- [52] J. Weber, A. Goursot, E. Penigault, J. H. Ammeter, J. Bachmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1491–1506.
- [53] J. V. R. Krieger, *Z. Naturforsch. A* **1972**, *27*.
- [54] E. König, R. Schnakig, S. Kremer, B. Kanellakopulos, R. Klenze, *Chem. Phys.* **1978**, *27*, 331–344.
- [55] R. Rai, *Physica A* **1988**, *150*, 414–418.
- [56] J. S. Miller, M. Drillon (Hrsg.) *Magnetism: Molecules to Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2004**.
- [57] M. J. Drewitt, S. Barlow, D. O'Hare, J. M. Nelson, P. Nguyen, Paul, I. Manners, *Chem. Commun.* **1996**, 2153.
- [58] B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer, D. Walther, *Anorganische Synthesechemie. Ein integriertes Praktikum*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1990**.
- [59] J. K. Cammack, S. Jalisatgi, A. J. Matzger, A. Negrón, K. P. C. Vollhardt, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4798–4800.
- [60] N. Pagels, M. H. Prosenc, J. Heck, *Organometallics* **2011**, *30*, 1968–1974.
- [61] U. Hagenau, J. Heck, E. Hendrickx, A. Persoons, T. Schuld, H. Wong, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7863–7866.
- [62] N. Pagels, O. Albrecht, D. Görlitz, A. Y. Rogachev, M. H. Prosenc, J. Heck, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4166–4176.
- [63] G. E. Herberich, G. Greiß, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3413–3423.
- [64] G. E. Herberich, E. Bauer, J. Schwarzer, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *17*, 445–452.
- [65] H. Lehmkuhl, H. F. Nehl, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 3443–3456.
- [66] E. O. Fischer, W. Fellmann, G. E. Herberich, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 2254–2258.

- [67] B. E. C. Bugenhagen, L. Brinn, M. H. Prosenc, *Organometallics* **2014**, *33*, 7015–7018.
- [68] D. V. Muratov, A. S. Romanov, P. V. Petrovskii, M. Y. Antipin, W. Siebert, A. R. Kudinov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 4174–4182.
- [69] K. E. O. Ylijoki, R. D. Witherell, A. D. Kirk, S. Böcklein, V. A. Lofstrand, R. McDonald, M. J. Ferguson, J. M. Stryker, *Organometallics* **2009**, *28*, 6807–6822.
- [70] S. Trtica, M. H. Prosenc, M. Schmidt, J. Heck, O. Albrecht, D. Görlitz, F. Reuter, E. Rentschler, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1667–1673.
- [71] 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.
- [72] T. Hascall, V. Beck, S. Barlow, A. R. Cowley, *Organometallics* **2004**, *23*, 3808–3813.
- [73] M. Kitora, D. Nečas, P. Štěpnička, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2003**, *68*, 1897–1903.
- [74] M. S. R. Breuer, *Organometallics* **2012**, *31*, 1870–1878.
- [75] M. Malessa, J. Heck, J. Kopf, J. M. Garcia, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 857–867.
- [76] C. Elschenbroich, J. Heck, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 278–280.
- [77] A. R. Koray, M. Ertas, Ö. Bekaroğlu, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *319*, 99–101.
- [78] C. Elschenbroich, J. Heck, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 497–498.
- [79] R. Bomparola, R. P. Davies, T. Gray, A. J. P. White, *Organometallics* **2009**, *28*, 4632–4635.
- [80] W. H. Morrison, D. N. Hendrickson, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 380.
- [81] P. Hudeczek, F. H. Koehler, *Organometallics* **1992**, *11*, 1773–1775.
- [82] E. E. Bunel, L. Valle, N. L. Jones, P. J. Carroll, M. Gonzalez, N. Munoz, J. M. Manriquez, *Organometallics* **1988**, *7*, 789–791.
- [83] M. Sato, G. Maruyama, A. Tanemura, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *655*, 23–30.
- [84] a) T. J. KEALY, P. PAUSONL., *Nature* **1951**, *168*, 1039–1040; b) S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
- [85] M. Herberhold, S. Köppl, W. Milius, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*.
- [86] G. Menconi, N. Kaltsoyannis, *Organometallics* **2005**, *24*, 1189–1197.
- [87] S. Steffens, M. H. Prosenc, J. Heck, I. Asselberghs, K. Clays, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1999–2006.
- [88] O. Schiemann, J. Plackmeyer, J. Fritscher, J. Pebler, C. Elschenbroich, *Appl. Magn. Reson.* **2004**, *26*, 171–182.

- [89] F. De Biani, M Corsini, P. Zanello, H. Yao, M. E. Bluhm, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11360–11369.
- [90] U. Pfaff, A. Hildebrandt, D. Schaarschmidt, T. Hahn, S. Liebing, J. Kortus, H. Lang, *Organometallics* **2012**, *31*, 6761–6771.
- [91] H. Yao, R. N. Grimes, *Organometallics* **2003**, *22*, 4539–4546.
- [92] G. E. Herberich, G. Greiss, H. F. Heil, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 723–730.
- [93] G. E. Herberich, W. Pahlmann, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *97*, C51–C53.
- [94] G. E. Herberich, W. Koch, H. Lueken, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 17–23.
- [95] M. C. Haberecht, J. B. Heilmann, A. Haghiri, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Z. anorg. allg. Chem.* **2004**, *630*, 904–913.
- [96] N. Pagels, J. Heck, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 241–246.
- [97] J. E. van Epp, D. R. Boyd, G. A. Berchtold, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1817–1820.
- [98] P. Boudjouk, C. A. Kapfer, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, 339–349.
- [99] T. Rutkowski, *Bachelorarbeit*, Universität Hamburg, **2012**.
- [100] R. F. B. Tollens, *Ann. Chem. Pharm.* **1864**, *131*, 303–323.
- [101] E. Ziemann, *Diss.*, Universität Hamburg, Hamburg, **2011**.
- [102] F. B. N. Rot, *Organometallics* **1997**, *16*, 5027–5031.
- [103] N. Rot, F. J. J. de Kanter, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593-594*, 369–379.
- [104] S. M. Bachrach, J. V. Miller, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7389–7398.
- [105] M. Banno, T. Yamaguchi, K. Nagai, C. Kaiser, S. Hecht, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8718–8728.
- [106] M. Ormaza, P. Abufager, N. Bachellier, R. Robles, M. Verot, T. Le Bahers, M.-L. Bocquet, N. Lorente, L. Limot, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 395–400.
- [107] J. Kondo, *Prog. Theor. Phys.* **1964**, *32*, 37–49.
- [108] M. C. P. Wang, Y. Li, N. Merbouh, H.-Z. Yu, *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 7720–7725.
- [109] R. F. Winter, *Organometallics* **2014**, *33*, 4517–4536.
- [110] T. Weyland, K. Costuas, A. Mari, J. F. Halet, C. Lapinte, *Organometallics* **1998**, *17*, 5569–5579.
- [111] a) F. Coat, C. Lapinte, *Organometallics* **1996**, *15*, 477–479; b) N. Le Narvor, C. Lapinte, *Organometallics* **1995**, *14*, 634–639; c) N. Le Narvor, L. Toupet, C. Lapinte, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7129–7138.
- [112] E. Bill, *JulX (v.1.41)*, **2008**.
- [113] J. H. Ammeter, *J. Magn. Reson.* **1978**, *30*, 299–325.

- [114] Lake Shore Crytronics, "7400 Series VSM",
<http://www.lakeshore.com/products/Vibrating-Sample-Magnetometer/7400-Series-VSM/Pages/Overview.aspx>, **25.04.2016**.
- [115] UC Santa Babara, "Quantum Design MPMS 5XL SQUID Magnetometer. Quantum Design MPMS 5XL SQUID Magnetometer", <http://www.mrl.ucsb.edu/tempo-facility/instruments/quantum-design-mpms-5xl-squid-magnetometer>, **25.04.2016**.
- [116] W. Siebert, M. E.-D. M. El-Essawi, R. Full, J. Heck, *Z. Naturforsch. B*, **1985**, 458–461.
- [117] *Olex 2*, Olex Sys.
- [118] CCDC, *Mercury 1.4.2 (Build 2)*.
- [119] T. M. Bockman, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4669–4683.
- [120] a) VWR, <https://de.vwr.com/store/>, **25.04.2016**; b) "SIGMA-ALDRICH", <https://www.sigmaaldrich.com>, **25.04.2016**; c) "GESTIS-Stoffdatenbank", <http://www.dguv.de/ifa/GESTIS/GESTIS-Stoffdatenbank/index.jsp>, **25.04.2016**.

10 Anhang

10.1 Magnetische Kenngrößen

Tabelle 23: Physikalische Kenngrößen für die Umrechnung von Gaußsches CGS- in SI-Einheiten.^[10]

Physikalische Größen	CGS-Einheit	Umrechnungsfaktor	SI-Einheiten
Feldstärke (H)	Oe	$10^3/4\pi$	A/m
magnetische Volumenssuszeptibilität (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

Tabelle 24: Konstanten in CGS- und in SI-Einheiten.^[10]

Konstante	CGS-System		SI-System	
	Maßzahl	Einheit	Maßzahl	Einheit
Bolzmänn-konstante k	$1,380\ 6503 \cdot 10^{-16}$	erg K ⁻¹	$1,380\ 6503 \cdot 10^{-23}$	J K ⁻¹
Bohrsche-Magneton μ_B	$9.274078 \cdot 10^{-21}$	G*cm ³	$9.2740154 \cdot 10^{-24}$	J T ⁻¹

10.2 Kristalldaten

Tabelle 25: Kristallographische Daten vom Komplex **4**, siehe Abbildung 27.

Empirische Formel	C₂₆H₂₄ B₂ Co₂P₂F₁₂, C₂H₃N
Molare Masse [g mol ⁻¹]	806.98
Temperatur [K]	N/A
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, Pc
Gitterkonstanten	a = 16.6366(4) Å b = 13.5005(3) Å c = 13.8207(4) Å α = 90° β = 100.352(2)° γ = 90°
Zellenvolumen	3053.64(14) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.7551 mg cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	1.288 mm ⁻¹
F(000)	1620.7
Kristallgröße	N/A × N/A × N/A mm ³
Wellenlänge	0.71073 Å
erfasster θ-Bereich	5.82° - 65.34°
Indexbereich	-25 ≤ h ≤ 24, -20 ≤ k ≤ 19, -11 ≤ l ≤ 11
Anzahl der erfassten Reflexe	45811
unabhängige Reflexe	15017 [R _{int} = 0.0370, R _{sigma} = 0.0381]
Daten / Restraints / Parameter	15017 / 0 / 838
Goodness-of-fit an F ²	1.047
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0408, wR2 = 0.1011
R-Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.0548, wR2 = 0.1132
Restelektronendichte (max. und min.)	1.58 und -0.86 Å ⁻³
Flack Parameter	0.44(3)

Tabelle 26: Kristallographische Daten vom Komplex **12**, siehe Abbildung 29.

Empirische Formel	C₂₆Co₂F₁₂P₂
Molare Masse [g mol ⁻¹]	720.08
Temperatur [K]	101.19(10)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin P2 ₁ /n
Gitterkonstanten	a = 7.4445(10) Å b = 17.1988(17) Å c = 10.5185(10) Å α = 90 β = 99.170(11) γ = 90
Zellenvolumen	1329.5(3) Å ³
Z	2
Dichte (berechnet)	1.7986 mg cm ³
Absorptionskoeffizient	1.468 mm ⁻¹
F(000)	698.4
Kristallgröße	N/A × N/A × N/A
Wellenlänge	0.71073 Å
erfasster θ-Bereich	6.02° - 49.5°
Indexbereich	-8 ≤ h ≤ 8, -20 ≤ k ≤ 18, -12 ≤ l ≤ 12
Anzahl der erfassten Reflexe	12824
unabhängige Reflexe	2055 [R _{int} = 0.0669, R _{sigma} = 0.0519]
Daten / Restraints / Parameter	2055/0/190
Goodness-of-fit an F ²	1.077
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0915, wR2 = 0.2317
R-Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.1140, wR2 = 0.2472
Restelektronendichte (max. und min.)	1.94 und -1.15 Å ⁻³

Anhang

Tabelle 27: Kristallographische Daten von dem Komplex **15**, die Molekülstruktur ist in der Abbildung 31 gezeigt.

Empirische Formel	C₂₆H₂₂Co₂F₁₂P₂
Molare Masse [g mol ⁻¹]	742.23
Temperatur [K]	293(2)
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, Pbc _a
Gitterkonstanten	a = 11.4660(12) Å b = 16.7795(17) Å c = 28.094(3) Å α = 90° β = 90° γ = 90°
Zellenvolumen	5405.1(10) Å ³
Z	8
Dichte (berechnet)	1.824 mg cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	1.446 mm ⁻¹
F(000)	2960.0
Kristallgröße	N/A × N/A × N/A mm ³
Wellenlänge	0.71073 Å
erfasster θ-Bereich	2.9° - 57.828°
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 15, -22 ≤ k ≤ 22, -37 ≤ l ≤ 37
Anzahl der erfassten Reflexe	79806
unabhängige Reflexe	6778 [R _{int} = 0.0958, R _{sigma} = 0.0469]
Daten / Restraints / Parameter	6778/0/379
Goodness-of-fit an F ²	1.035
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0430, wR ₂ = 0.0942
R-Werte (alle Reflexe)	R ₁ = 0.0656, wR ₂ = 0.1045
Restelektronendichte (max. und min.)	1.20 und -0.89 Å ⁻³

Tabelle 28: Kristallographische Daten von dem Komplex **18**, die Molekülstruktur ist in der Abbildung 32 gezeigt.

Empirische Formel	C₁₆H₁₃Br₂Co
Molare Masse [g mol ⁻¹]	424.01
Temperatur [K]	100(2)
Kristallsystem, Raumgruppe	N/A, P2 ₁
Gitterkonstanten	8.4502(16) Å 8.5372(16) Å 9.9290(19) Å α = 90.00 β = 91.110(2) γ = 90.00
Zellenvolumen	716.2(2) Å ³
Z	2
Dichte (berechnet)	1.966 mg cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	6.759 mm ⁻¹
F(000)	412.0
Kristallgröße	0.34 × 0.07 × 0.03 mm ³
Wellenlänge	0.71073 Å
erfasster θ-Bereich	4.1° - 54.98°
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 10, -12 ≤ l ≤ 12
Anzahl der erfassten Reflexe	9482
unabhängige Reflexe	3126 [R _{int} = 0.0442, R _{sigma} = N/A]
Daten / Restraints / Parameter	3126/1/172
Goodness-of-fit an F ²	1.052
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0338, wR2 = 0.0844
R-Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.0355, wR2 = 0.0854
Restelektronendichte (max. und min.)	1.02 und -1.34 Å ⁻³
Flack parameter	0.112(13)

10.3 IR-Spektrum

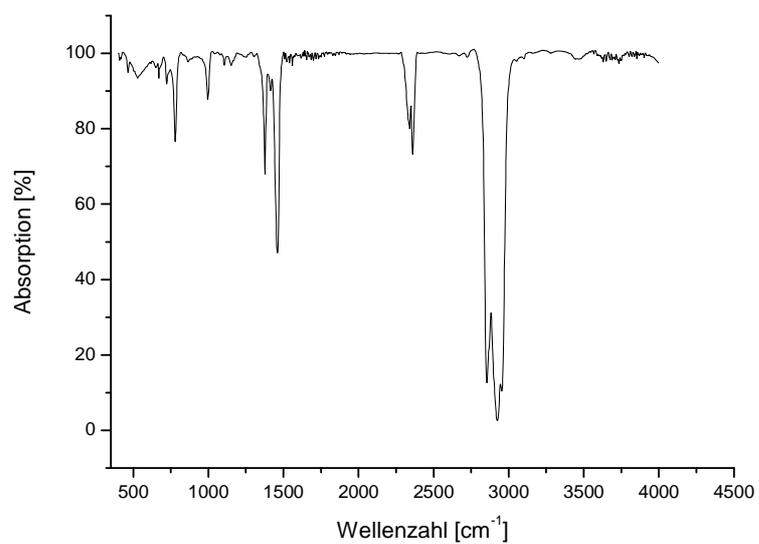


Abbildung 55: Das IR-Spektrum von Cobaltocen (1) in Nujol.

10.4 NMR-Spektren

Verbindung 2

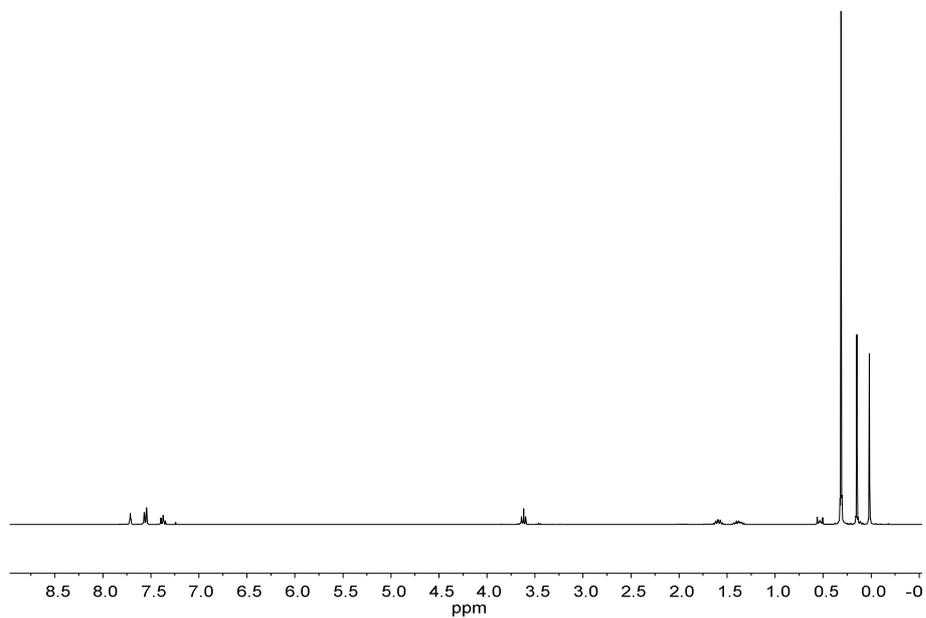


Abbildung 56: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 2 in CDCl_3 .

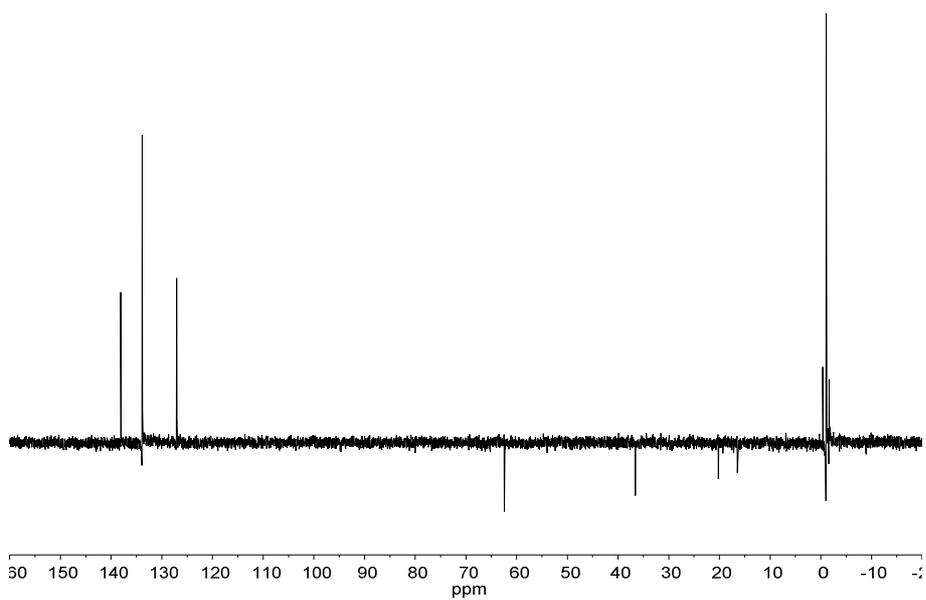


Abbildung 57: DEPT- ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 2 in CDCl_3 .

Verbindung 2

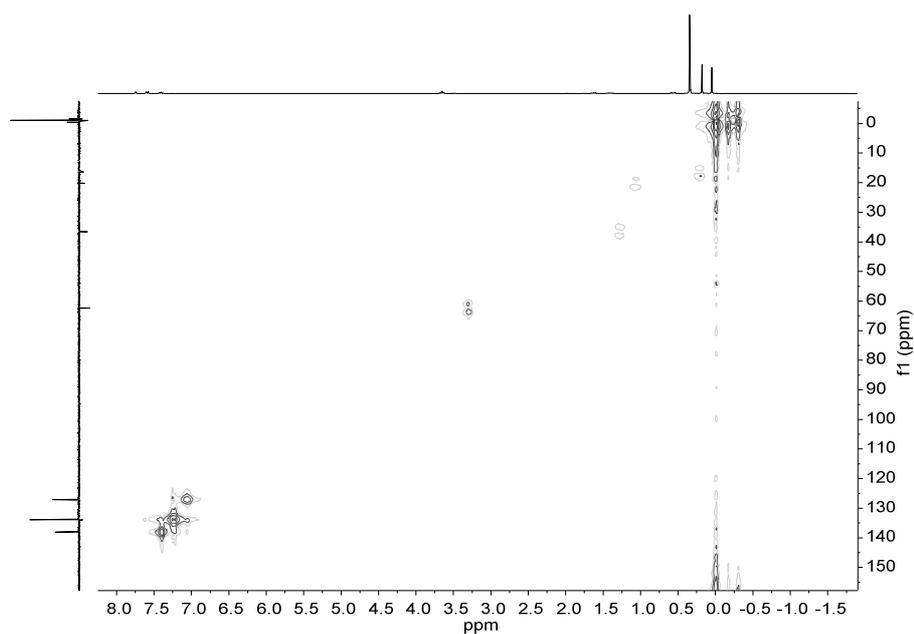


Abbildung 58: HSQC-NMR-Spektrum von Verbindung 2 in CDCl₃.

Verbindung 3

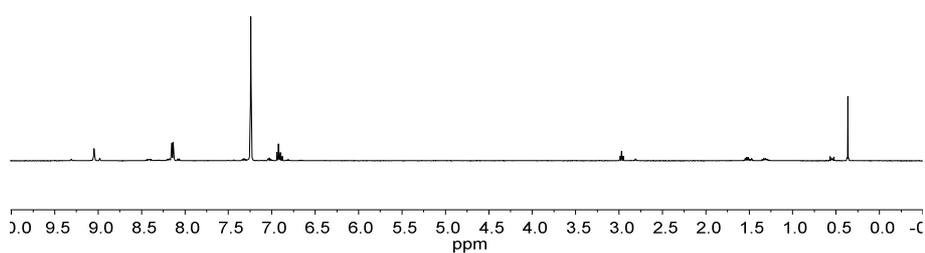
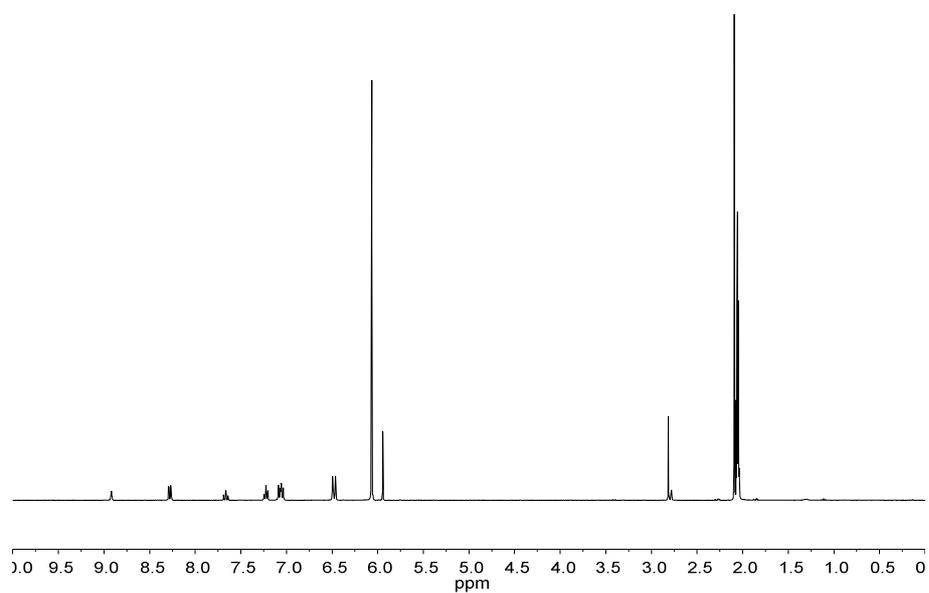
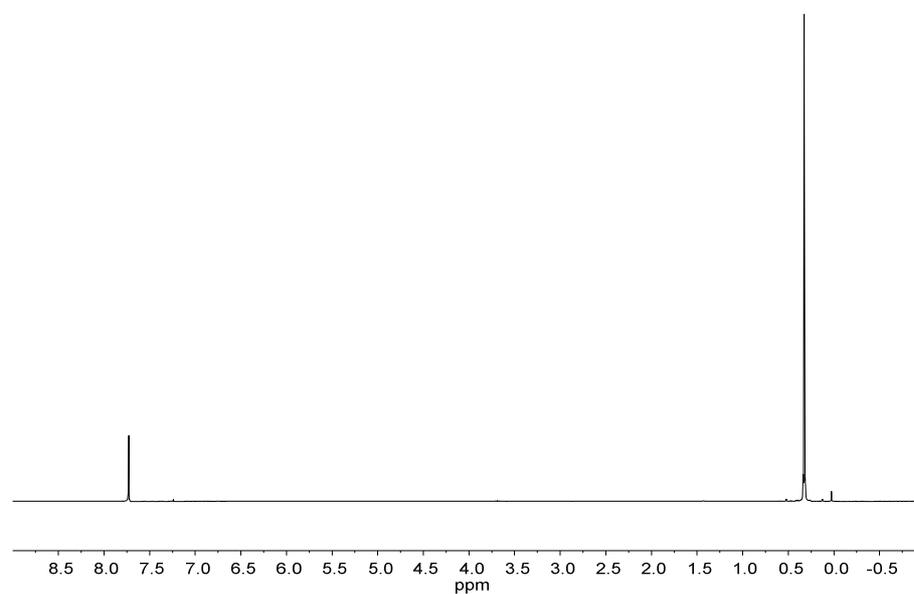


Abbildung 59: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 3 in CDCl₃.

Verbindung **4**Abbildung 60: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **4** in CD₃CN.Verbindung **6**Abbildung 61: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **6** in CDCl₃.

Verbindung 7

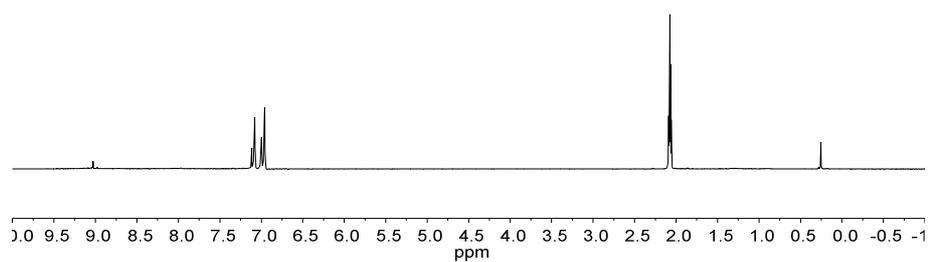


Abbildung 62: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 7 in Toluol- d_8 .

Verbindung 8

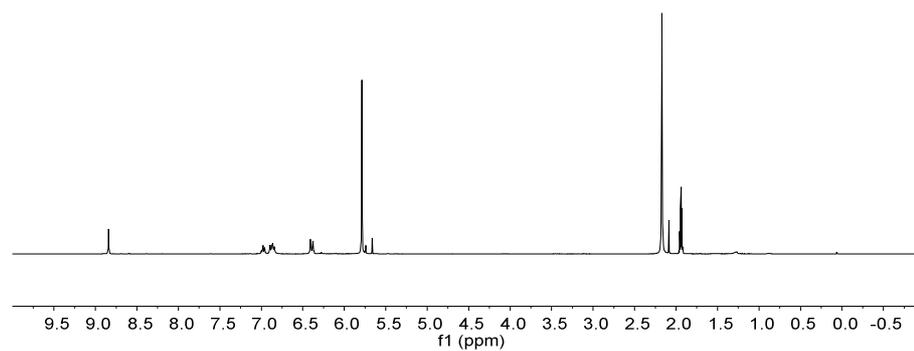
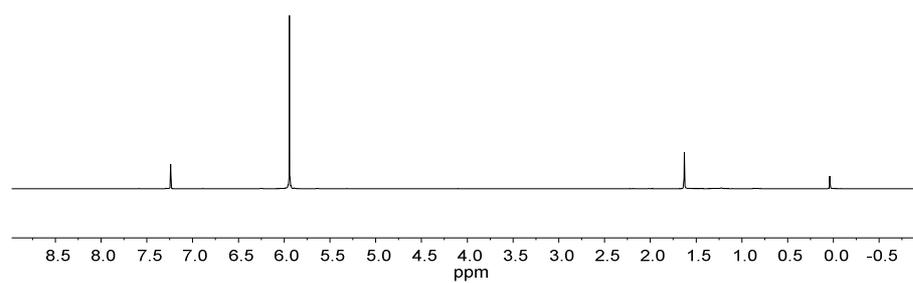
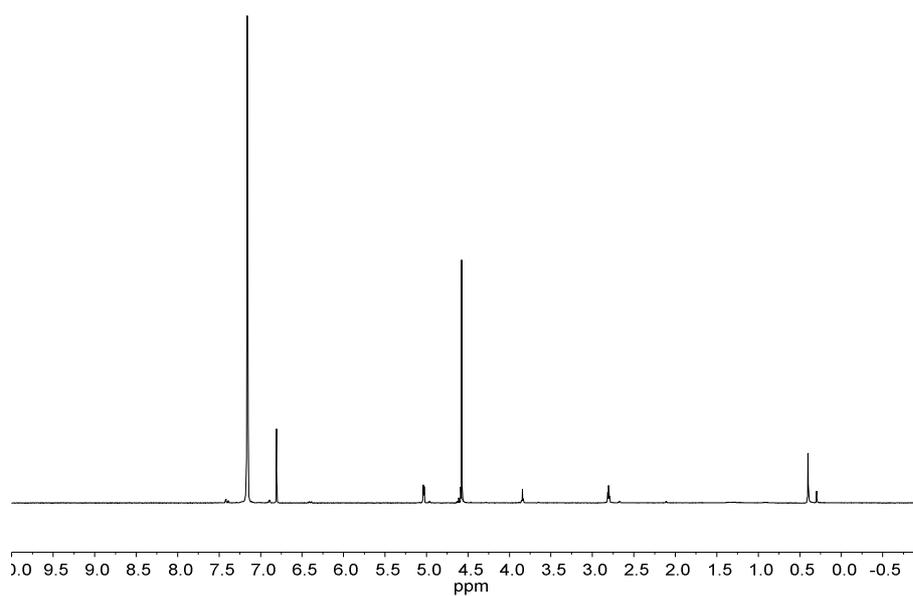


Abbildung 63: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 8 in CD_3CN .

Verbindung **10**Abbildung 64: ¹H-NMR-Spektrum von Cobaltoceniumiodid (**10**) in CDCl₃.Verbindung **11**Abbildung 65: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **11** in Benzol-d₆.

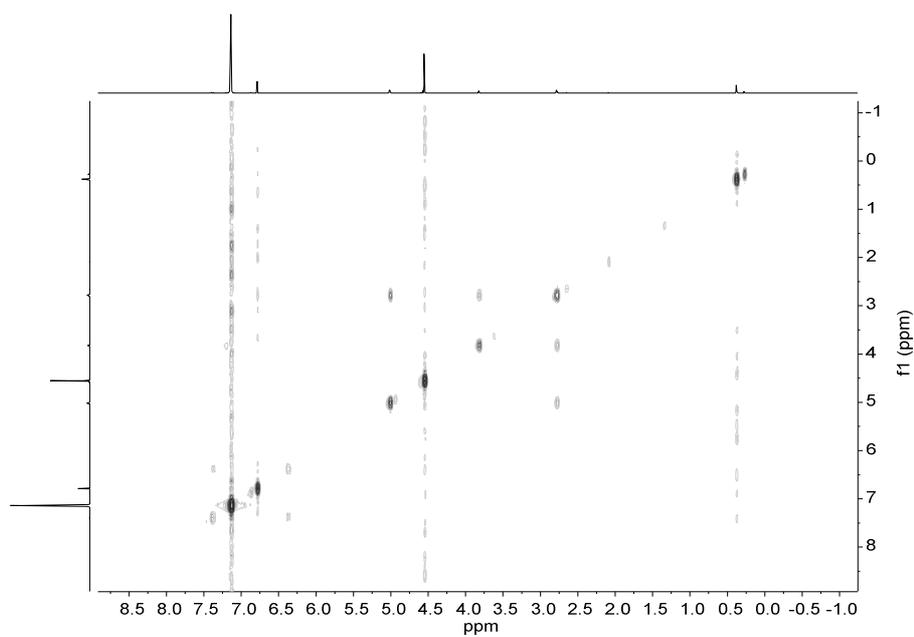


Abbildung 66: ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum von Verbindung **11** in Benzol- d_6 .

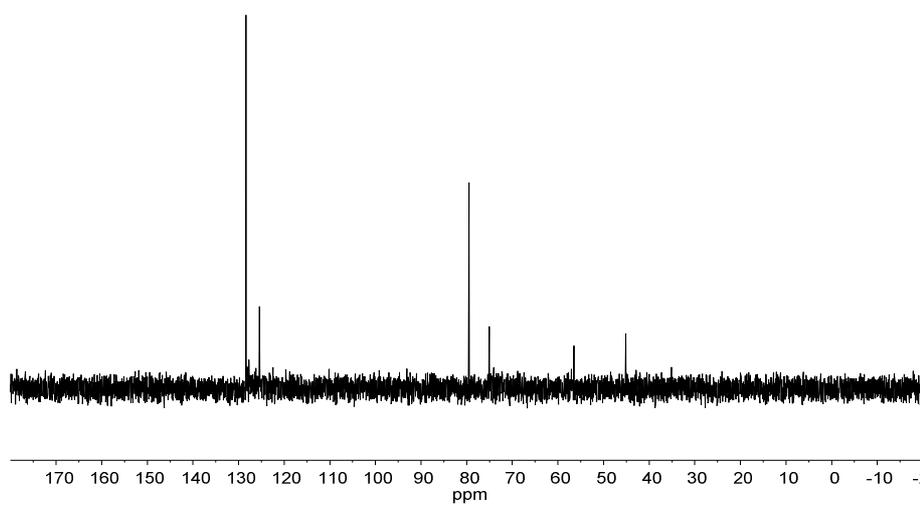


Abbildung 67: DEPT- ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **11** in Benzol- d_6 .

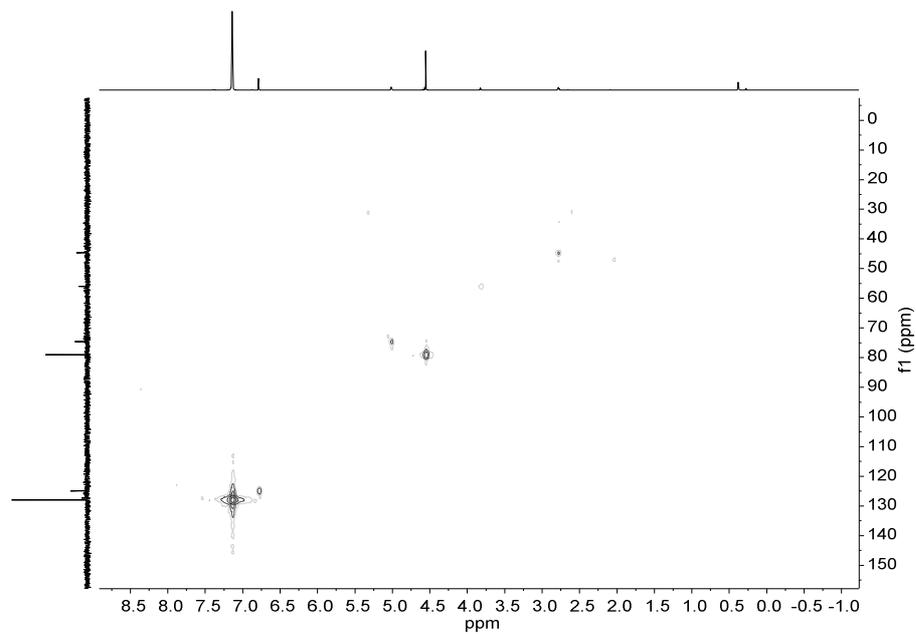


Abbildung 68: HSQC-NMR-Spektrum von Verbindung **11** in Benzol-d₆.

Verbindung **12**

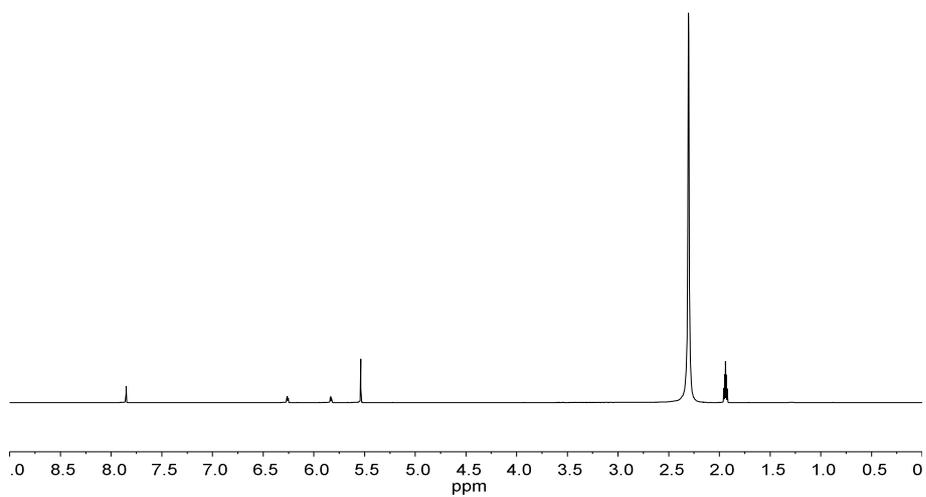


Abbildung 69: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **12** in CD₃CN.

Verbindung 14

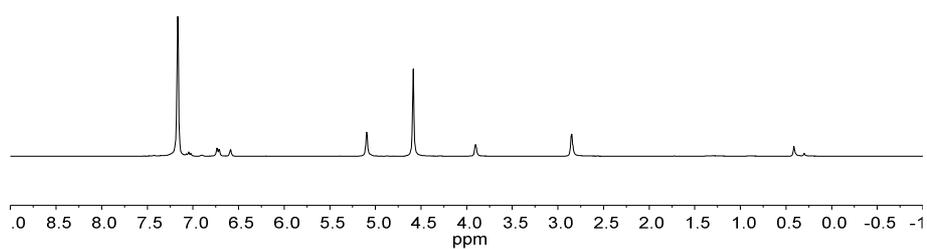


Abbildung 70: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 14 in Benzol- d_6 .

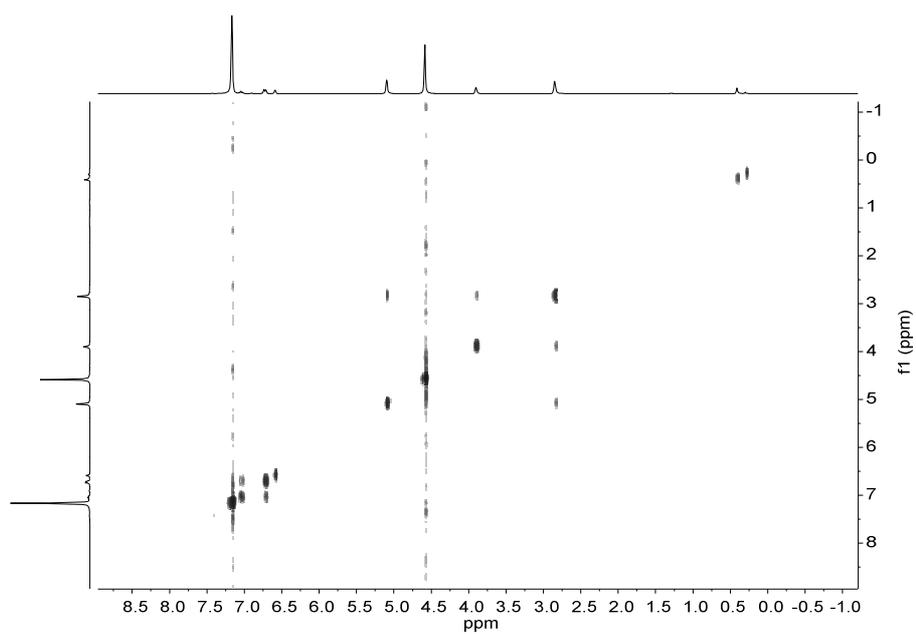


Abbildung 71: ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum von Verbindung 14 in Benzol- d_6 .

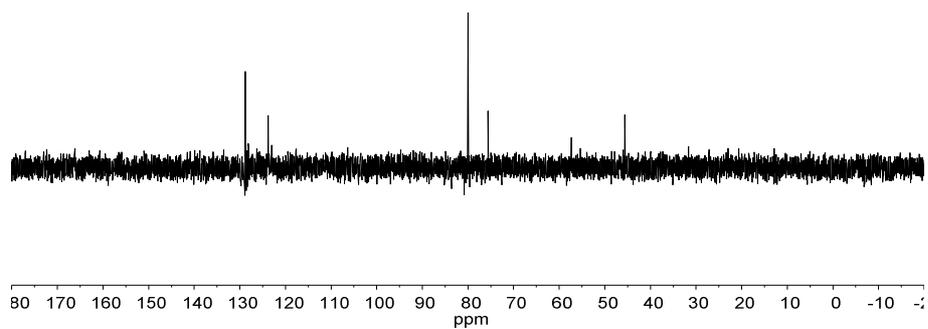


Abbildung 72: DEPT-¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **14** in Benzol-d₆.

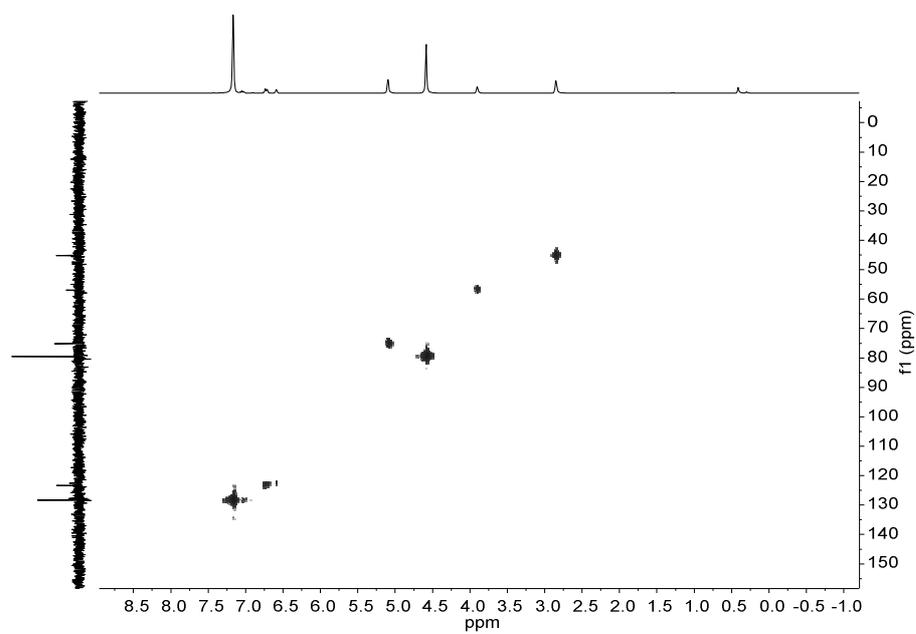


Abbildung 73: HSQC-NMR-Spektrum von Verbindung **14** in Benzol-d₆.

Verbindung **15**

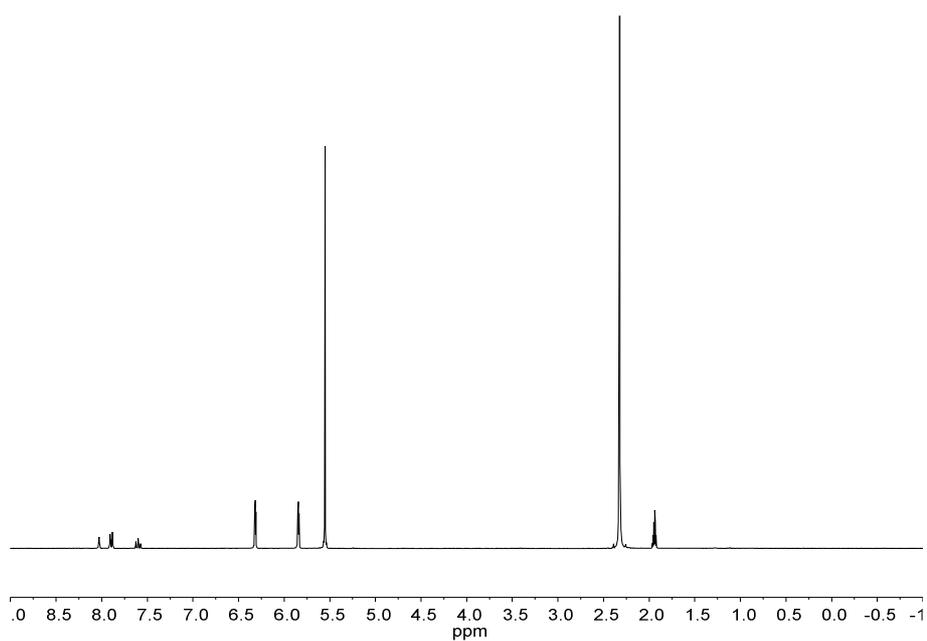


Abbildung 74: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **15** in CD_3CN .

Verbindung **17**

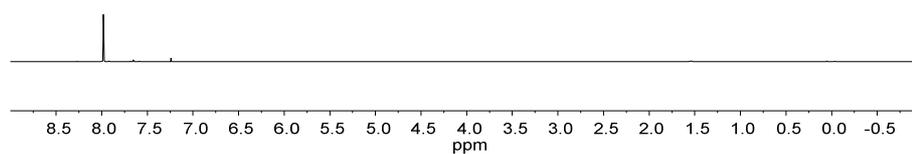
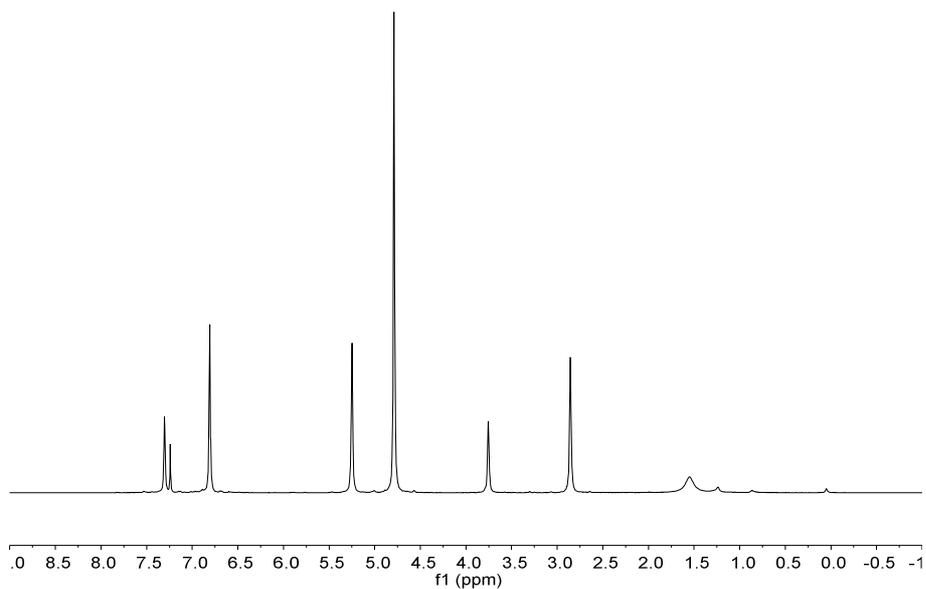
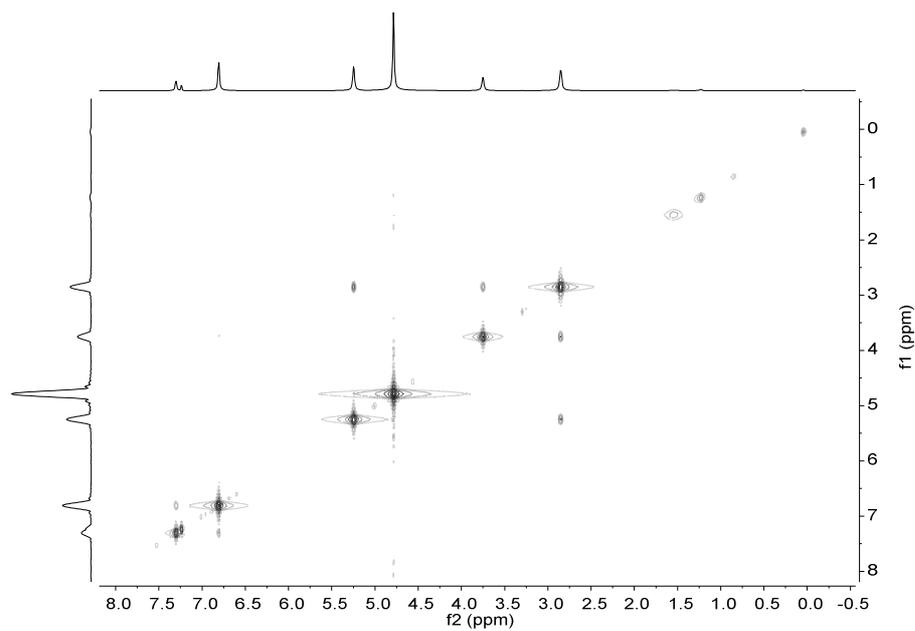


Abbildung 75: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **17** in CDCl_3 .

Verbindung **18**Abbildung 76: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **18** in CDCl_3 .Abbildung 77: ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum von Verbindung **18** in CDCl_3 .

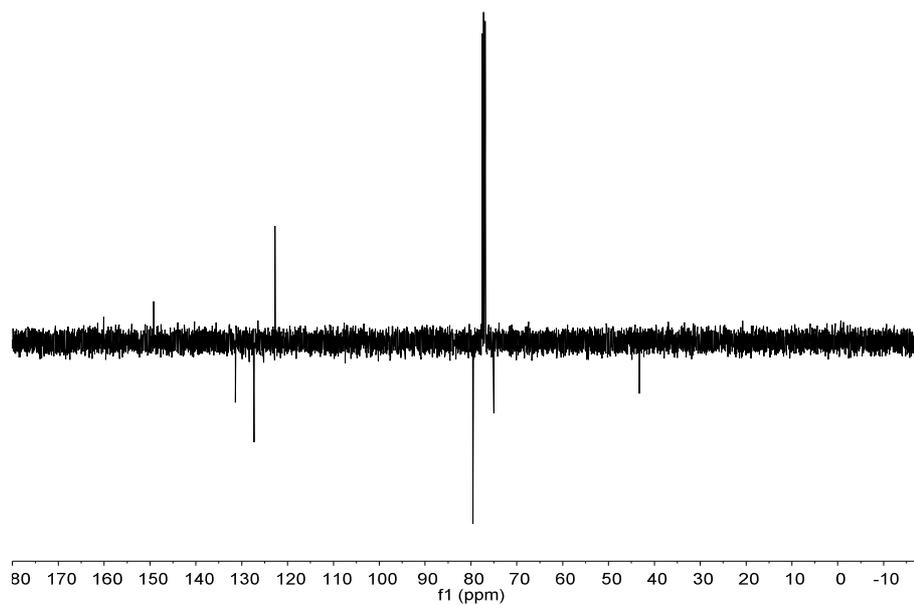


Abbildung 78: Dept-¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **18** in CDCl₃.

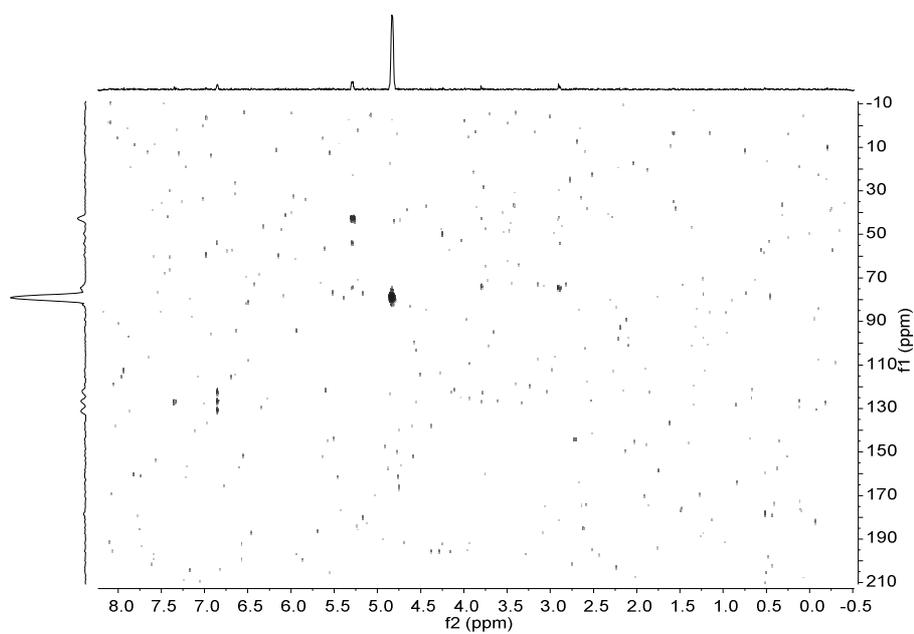
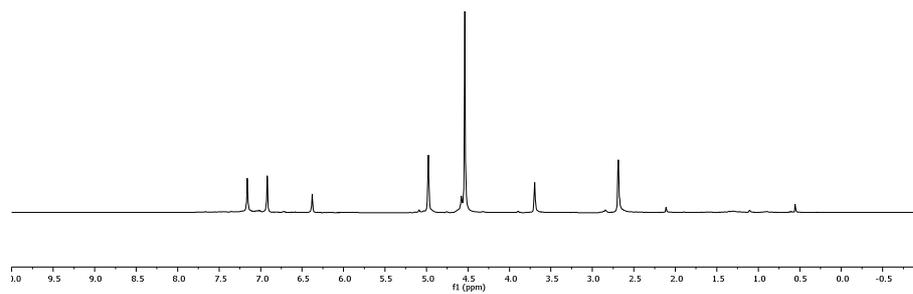


Abbildung 79: HMBC-NMR-Spektrum von Verbindung **18** in CDCl₃.

Verbindung **19**Abbildung 80: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **19** in C_6D_6

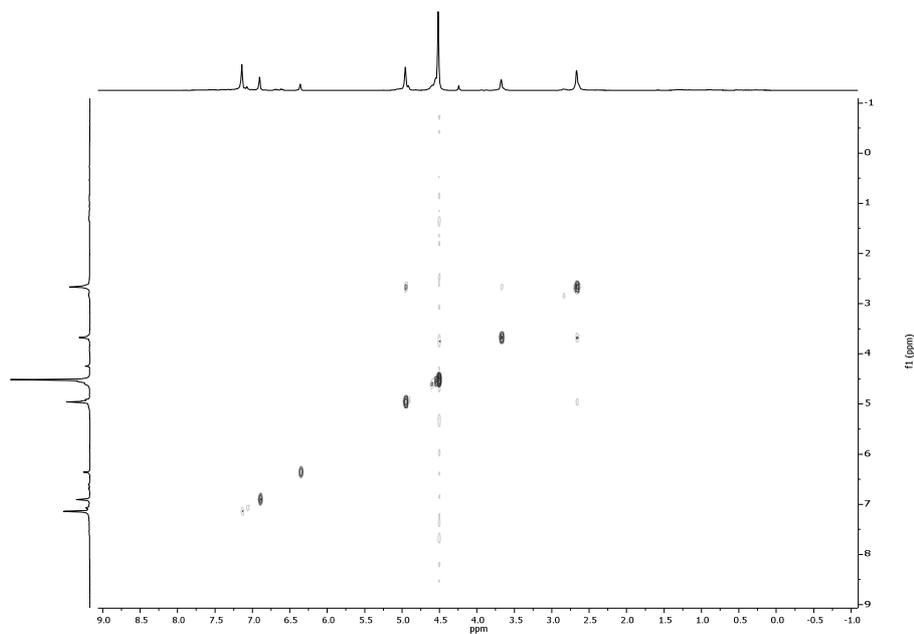


Abbildung 81: ^1H - ^1H -COSY-Spektrum von Verbindung **19** in C_6D_6

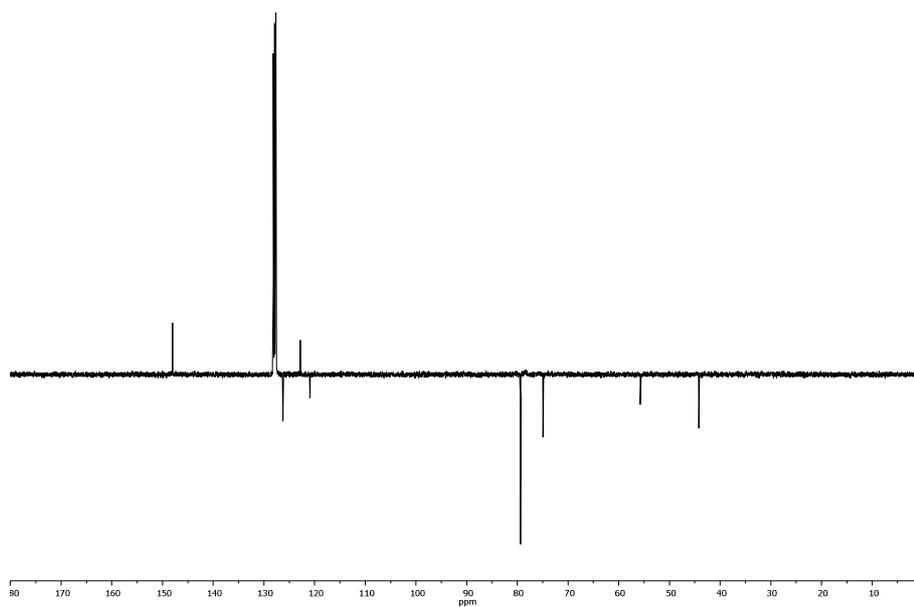
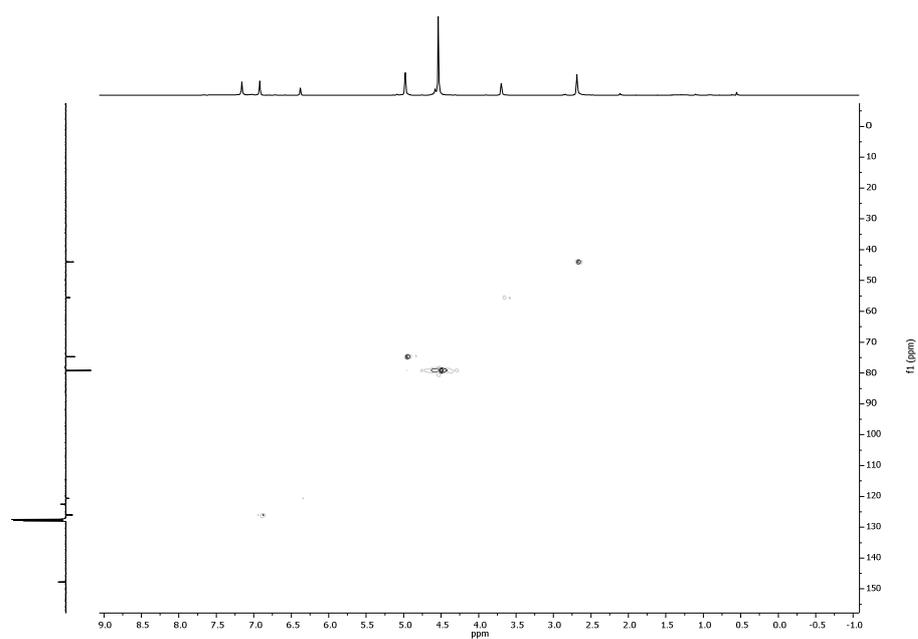
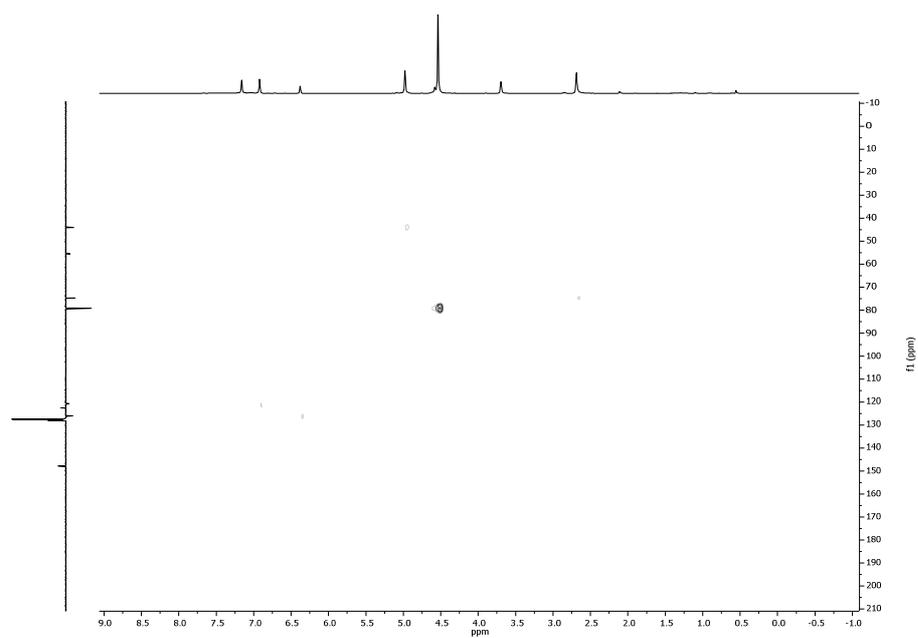


Abbildung 82: Dept- ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **19** in C_6D_6

Abbildung 83: HSQC-NMR-Spektrum von Verbindung **19** in Benzol-d₆.Abbildung 84: HMBC-NMR-Spektrum von Verbindung **19** in Benzol-d₆.

Verbindung **20**

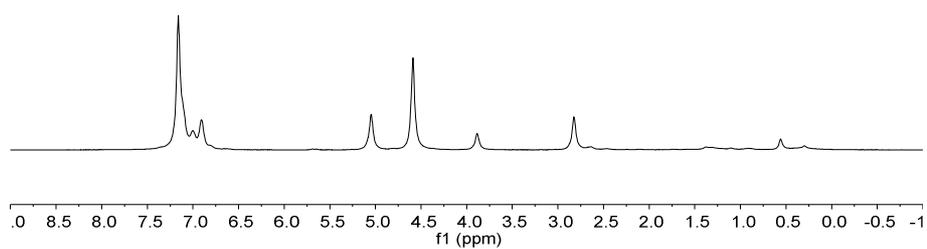


Abbildung 85: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **20** in Benzol-d₆.

Danksagung

Ich möchte zunächst Herrn Prof. Dr. Jürgen Heck für die Möglichkeit meiner Doktorarbeit, in seinem Arbeitskreis, auf diesem Thema anzufertigen, darüber hinaus möchte ich ihm für die hilfreiche Betreuung danken.

Frau Prof. Dr. Carmen Herrmann danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens, sowie Prof. Dr. Alf Mews und Prof. Dr. Michael Steiger für die Begutachtung meiner Disputation.

Mein Dank gilt an dieser Stelle dem SFB-668, für die Finanzierung meiner Forschung sowie für die Tagungen an denen ich teilnehmen durfte. Darüber hinaus möchte ich mich bei dem Kooperations Partner Thomas Knaak, innerhalb des SFB-668 aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Berndt in der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, für die Untersuchungen des C₃-symmetrischen Komplexes auf der Oberfläche danken.

Innerhalb des SFB-668 möchte ich den assoziierten Chemikern, Tabea Buban, Bernhard Bugenhagen, Sarah Puhl, Torben Steenbock, für eine gute Zeit und den nicht immer fachlichen Austausch danken.

Mein danke gilt dem AK-Heck, Anne-Kathrin Baum, Mathias Böge, Katrin Brüggmann, Marina Büchert, Kristine Cordsen, Markus Dede, Sabrina Diercks, Alejandra Escibano, Beate Hoppe, Anne Ladisch, Nils Pagels, Sarah Puhl, Thomas Rutkowski, Thomas Schuld, Dirk Schwidom, Philip Saul, Michael Schmidt Sebastian Triller, Sebastian Tschersich, Christian Wittenburg, Marie Christine Wolff und Anne Wolter-Steingrube, für die Zeit, die ich während meiner Promotion, mit euch verbringen durfte.

Meinen Praktikanten und Bacheloranden möchte ich auch danken; Benjamin Bockelmann, Wiebke Dammann, Norman Freudenreich, Kim Julia Kurth, Angelique Rieckmann, Thomas Rudkowski, Philip Saul, für die Unterstützung im Labor und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Die Arbeitsatmosphäre in meinem Labor ist darüber hinaus stark von meiner Labor/Büro-Kollegin Sarah Puhl abhängig gewesen, daher danke ich ihr hier nochmal im speziellen für die schöne Zeit, sowie ihrer Hilfe in vielen Aspekten der Labor- und Büroarbeit.

Ein großer Dank gilt den Personen die meine Arbeit korrekturgelesen haben, Tabea Buban, Nadine Lindström, Sarah Puhl und Marie Christine Wolf.

Marie Christine Wolf, dir möchte ich hier nochmal im speziellen Danken, für deine Korrekturen und die über eine normale Unterstützung hinausgehende Hilfe.

Ich danke den Serviceabteilungen der Universität Hamburg für die Unterstützung in der Analytik.

Ein sehr persönlicher Dank gilt meiner Frau Nadine, aufgrund ihrer Unterstützung die ich nicht nur im Studium erfahren durfte. Ich bin mir sicher das ich ohne sie nicht dort wäre wo ich heute bin.

Zu guter Letzt gilt mein Danke meiner Familie und meinen Freunden, die mich unabhängig von der Universität begleitet und unterstützt haben.

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation

selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Datum, Unterschrift

Lebenslauf

entfällt aus datenschutzrechtlichen Gründen