

Beiträge zur Reaktivität von Cobaltoceniumsalzen

Dissertation

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

Anne Wolter-Steingrube, geb. Wolter

Hamburg 2017

Die hier vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 2011 bis Juli 2017 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. Gutachter: Prof. Dr. Carmen Herrmann

Datum der Disputation: 01.09.2017.

Veröffentlichungen

Publikationen

- 2017 Nucleophilic Substitution on Nitro Cobaltocenium Cation (A. Wolter-Steingrube, K. Cordsen, J. Heck *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 1314-1319.)
- 2014 Synthesis and Molecular Structures of Monosubstituted Pentamethylcobaltocenium Cations (A. Wolter-Steingrube, B. E. Bugenhagen, C. Herrmann, J. Heck, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 4115-4122.)
- 2013 Group 8 metallocenes as bulky functional groups in glucopyranosides (D. Schwidom, M. Volkmann, A. Wolter, Jürgen Heck, *Carbohydrate Research*, **2013**, 26–31.)
-

Tagungsbeiträge

- 2013 Norddeutsches Doktorandenkolloquium in Bremen (Vortrag: „Auf dem Weg zu Azo-verbrückten paramagnetischen Cobaltocenen“)
- 2013 Ferrocene-Colloquium in Hannover (Kurzvortrag und Poster: „A Bunch of Novel Cobaltocenium Cations on the Way to Azo-Bridged Biscobaltocenes“)
- 2013 SFB668-Doktorandentreffen in Rostock (Vortrag: „Auf dem Weg zu Azo-verbrückten paramagnetischen Cobaltocenen“)
- 2013 JCF-Frühjahrssymposium in Berlin (Poster: „Azo-Switch Connecting Paramagnetic Metallocenes“)
- 2012 XXV International Conference on Organometallic Chemistry in Lissabon, Portugal (Poster: „Azo-Switch Connecting Paramagnetic Metallocenes“)
- 2012 Norddeutsches Doktorandenkolloquium in Krelingen (Poster: „Azo-Switch Connecting Paramagnetic Metallocenes“)
- 2012 SFB668-Doktorandentreffen in Heringsdorf (Vortrag: „Photochrome Molekulare Schalter“)
- 2012 Ferrocene-Colloquium in Braunschweig (Poster: „Azo-Switch Connecting Paramagnetic Metallocenes“)
-

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Hintergrund	3
2.1	Molekulare Schalter	3
2.1.1	Photochrome Schalter	4
2.2	Magnetismus	15
2.2.1	Kollektiver Magnetismus	17
2.3	Magnetische Austauschwechselwirkungen	20
2.3.1	Spinpolarisation	20
2.3.2	Superaustausch	21
2.3.3	Doppelaustausch	22
2.4	Cobaltocen	23
2.5	Verknüpfung von Magnetismus mit molekularen Schaltern	26
3	Methoden zur Charakterisierung	31
3.1	Cyclovoltammetrie	31
3.2	ROBIN-DAY-Klassifizierung	35
4	Motivation	37
5	Ergebnisse und Diskussion	40
5.1	Synthese	40
5.1.1	Syntheseplanung	40
5.1.2	Synthesroute A	41
5.1.3	Kupplungsversuche zur Azoverbindung	47
5.1.4	Die Darstellung der Nitroverbindungen 19 und 20 und ihre Varianten	51
5.1.5	Reduktion der Nitrogruppe mit Glucose	57

5.1.6	Nukleophile Substitution an der Nitroverbindung	60
5.1.7	Versuche zur Desoxygenierung der Azoxyverbindung	63
5.1.8	Synthese weiterer potentieller molekularer Schalter	66
5.1.9	Syntheseroute B	70
5.1.10	Zusammenfassung: Synthese	74
5.2	Molekülstrukturen	78
5.2.1	Mononukleare Komplexe	78
5.2.2	Dinukleare Komplexe	89
5.2.3	Zusammenfassung: Molekülstrukturen	93
5.3	Redoxeeigenschaften	96
5.3.1	Aminocobaltoceniumderivate 13 und 14	96
5.3.2	Nitrocobaltoceniumderivate 19 und 20	98
5.3.3	Monosubstituierte Cobaltoceniumsalze 13, 14, 19, 20 und 24-27 im Vergleich	100
5.3.4	Azoxycobaltoceniumderivate 21 und 22	103
5.3.5	Amidocobaltoceniumderivate 17 und 30	104
5.3.6	Cyclovoltammetrie, NMR-Spektroskopie und ihre Korrelationen . .	106
5.3.7	Zusammenfassung: Redoxeeigenschaften	107
6	Zusammenfassung	109
7	Summary	111
8	Experimenteller Teil	113
8.1	Generelles	113
8.2	Analytik	113
8.3	Synthese der Vorläuferkomplexe	115
8.3.1	Darstellung von 1-Oxycarbonylcobaltocenium (4)	115

8.3.2	Darstellung von 1-Oxycarbonylcyclopentadienyl-1',2',3',4',5'-pentamethylcyclopentadienyl Cobalt 4a	116
8.3.3	Darstellung von 1-Hydroxycarbonylcyclopentadienyl-1',2',3',4',5'-pentamethylcyclopentadienyl Cobalt Hexafluoridophosphat 6	117
8.3.4	Darstellung von 1-Chloridocarbonylcyclopentadienyl-1',2',3',4',5'-pentamethylcyclopentadienyl Cobalt Hexafluoridophosphat 8	118
8.3.5	Darstellung von 1-Azidocarbonylcyclopentadienyl-1',2',3',4',5'-pentamethylcyclopentadienyl Cobalt Hexafluoridophosphat 10	119
8.3.6	Darstellung von 1- <i>N-t</i> -Butoxycarbonylaminocobaltocenium Hexafluoridophosphat 11	119
8.3.7	Darstellung von 1- <i>N-t</i> -Butoxycarbonylaminocyclopentadienylpentamethylcyclopentadienyl Cobalt PF ₆ 12	121
8.3.8	Darstellung von 1-Aminocyclopentadienyl-1',2',3',4',5'-pentamethylcyclopentadienyl Cobalt Hexafluoridophosphat 14	121
8.3.9	Darstellung von 1-Nitrocobaltocenium Hexafluoridophosphat 19	122
8.3.10	Darstellung von 1-Nitrocyclopentadienyl-1',2',3',4',5'-pentamethylcyclopentadienyl Cobalt Hexafluoridophosphat 20	123
8.4	Azokupplung	124
8.4.1	Darstellung der Azoxyverbindung 21	124
8.4.2	Darstellung der Azoxyverbindung 22	124
8.5	Nucleophile Substitution	126
8.5.1	Darstellung von 1-Hydroxycobaltocenium Hexafluoridophosphat 24	126
8.5.2	Darstellung von 1-Methoxycobaltocenium Hexafluoridophosphat 25	127
8.5.3	Darstellung von 1-Ethoxycobaltocenium Hexafluoridophosphat 26	127
8.5.4	Darstellung von 1- <i>n</i> -Butylaminocobaltocenium PF ₆ 27	128
8.6	Amidverbrückte Cobaltoceniumsalze	129
8.6.1	Darstellung Amidobiscobaltocenium(III)hexafluorophosphat 17	129
8.6.2	Darstellung der Amidverbindung 18	130

Inhaltsverzeichnis

8.6.3	Darstellung der Amidverbindung 30	130
8.7	Versuchte Umsetzungen: Syntheseroute A	131
8.7.1	Umsetzung der Nitroverbindung 19 mit Diphenylamin	131
8.7.2	Umsetzung der Nitroverbindung 20 mit Ethylendiamin	132
8.7.3	Desoxygenierung der Azoxyverbindung 21 mit Triphenylphosphan	132
8.7.4	Umsetzung der Verbindung 17 mit Schwartz-Reagenz	133
8.7.5	Umsetzung der Verbindung 30 mit Thionylchlorid	134
8.8	Versuchte Umsetzungen: Syntheseroute B	134
8.8.1	Versuchte Umsetzung von Thalliumiod-Cp mit Iod/Thalliummethanolat	134
9	Anhang	135
9.1	Kristallographische Daten	135
9.2	Gefahrstoffe	140
	Literaturverzeichnis	143
	NMR-Spektren der synthetisierten Verbindungen	155
	Danksagung	167
	Eidesstattliche Erklärung	171

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
abs.	frei von Sauerstoff und Wasser
B	magnetische Flussdichte
ber.	berechnet
Boc	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl
BTC	Triphosgen
Bu	Butyl
C	CURIE-Konstante
C_{ar}	aromatisches Kohlenstoffatom
CHN	Elementaranalyse
Cp	Cyclopentadienyl
CpH	Cyclopentadien
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cp*H	Pentamethylcyclopentadien
Cp*Li	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyllithium
Co(acac)₂	Bisacetylacetonatocobalt(II)
CoCp*(acac)	(1,2,3,4,5-Pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(acetylacetonato)cobalt(II)
CSD	<i>Cambridge Structural Database</i>
CV	Cyclovoltammetrie
d	Dublett
DCM	Dichlormethan
DIBAL	Diisobutylaluminiumhydrid
E_{1/2}	Halbstufenpotential
E_i	Startpotential
E_{λ}	Umkehrpotential
E_{pa}	anodische Spitzenpotential
E_{pc}	kathodische Spitzenpotential
E(t)	zeitlich linear veränderbares Potential
ESI	Elektrospray-Ionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl

Abkürzungsverzeichnis

Fc	Ferrocenyl
H	magnetische Feld
H_c	Koerzitivfeldstärke
HPF₆	Hexafluorophosphorsäure
Hz	Hertz
i_{pa}	anodischer Spitzenstrom
i_{pc}	kathodischer Spitzenstrom
IR	Infrarot-Spektroskopie
J	isotrope Kopplungskonstante
k	Boltzmannkonstante
μ_{eff}	effektive magnetische Permeabilität
m	Multipllett
M	Magnetisierung
Me	Methyl
MO	Molekülorbital
M_R	Remanenz
MS	Massenspektrometrie
N	Avogadro-Konstante
NaCp	Natriumcyclopentadienid
NaCpCOOMe	Natriumcyclopentadienylcarbonsäuremethylester
NLO	nicht lineare Optik
NMR	Nuclear Magnetic Resonance Spektroskopie
OEt	Ethoxy
OMe	Methoxy
Ph	Phenyl
ppm	parts per milion
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Tab.	Tabelle
t	Triplett
T	Temperatur
T_c	CURIE-Temperatur
T_N	NÉEL-Temperatur
THF	Tetrahydrofuran

UV/Vis	Ultravioletter-sichtbarer Bereich
χ_v	Volumenssuszeptibilität
χ_m	molare magnetische Suszeptibilität

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung eines molekularen Schalters und damit verbundene molekulare Eigenschaften.	3
2.2	Energieprofil der photochromen Schalter.	5
2.3	Absorptionsspektren eines photochromen Schalters.	5
2.4	Veränderungen des Absorptionsspektrums von Azobenzol nach externer Anregung.	8
2.5	Optische Datenspeicherung mit Azobenzol.	10
2.6	Cyclovoltammogramm des Azoferrocens.	12
2.7	UV/vis-Spektrum des Azoferrocens	12
2.8	Zersetzung von Ferrocenylazophenol während der Bestrahlung	13
2.9	Auftragung von $1/\chi$ gegen die Temperatur.	17
2.10	Orientierung der Spins im antiferromagnetischen, ferromagnetischen und ferrimagnetischen Fall.	18
2.11	χ vs. T für Ferromagneten (F), Antiferromagneten (AF) und für Paramagneten (P).	18
2.12	Hysteresekurve eines Ferromagneten.	19
2.13	Spinpolarisation über zwei und über drei Bindungen.	21
2.14	Superaustausch von Spins.	21
2.15	Doppelaustausch über einen diamagnetischen Liganden.	22
2.16	Besetzung der Grenzorbitale von Cobaltocenderivaten und Ferrocen.	23
2.17	Verschieden verbrückte Cobaltocenderivate.	24
2.18	Erzeugung eines High-Spin-Komplexes durch Photolyse.	26
2.19	Spinanordnung im Dublett-Grundzustand und im angeregten Zustand.	27
2.20	Photochemische Reaktion von Hexaarylbisimidazol führt zur Bildung zweier Radikale.	27

2.21	Photochrome Reaktion eines a) Azo- und b) eines Diarylethen-Schalters.	28
2.22	Beispiele der im Arbeitskreis synthetisierten molekularen Schalter.	29
3.1	Cyclovoltammogramm mit reversiblen Ladungstransfer.	32
3.2	Cyclovoltammogramm verschiedener Ladungstransfere.	33
3.3	ROBIN-DAY-Klassifizierung am Beispiel des Bisferrocene.	35
4.1	Aufbau eines schaltbaren Magnetens.	37
4.2	Mögliche Isomere des Zielmoleküls.	38
5.1	Mögliche, durch nukleophile Substitution entstandene Produkte.	50
5.2	Versuchte Reduktion der Nitroverbindungen 19 und 20	50
5.3	Isotopenverteilung der Azo- 2 und der Azoxyverbindung 22	58
5.4	Synthese bis zur Nitroverbindung 19 bzw. 20	75
5.5	Synthese der Azoxyverbindung und Nitroverbindung	76
5.6	Mögliche Substitutionen der Nitroverbindung 20	77
5.7	Molekülstruktur des Verbindung 4	78
5.8	Molekülstruktur der Verbindung 6'	79
5.9	Molekülstruktur des Kations 6⁺	80
5.10	Molekülstruktur des Kations 6A⁺	81
5.11	Molekülstrukturen des Kations 9⁺ und 10⁺	82
5.12	Molekülstruktur des Kations 14⁺	83
5.13	Experimentelles und mit DFT-berechnetes IR-Spektrum des Amins 14	84
5.14	Molekülstrukturen der Kationen 19⁺ und 20⁺	85
5.15	Molekülstruktur des Kations 25⁺	86
5.16	Molekülstruktur des Dikations 22²⁺	89
5.17	Molekülanordnung des Dikations 22²⁺ im Kristall.	90
5.18	Molekülstruktur des Dikations 17²⁺	91
5.19	Molekülstruktur des Dikations 18²⁺	91

5.20	Anordnung der Moleküle im Kristall des Dikations 18 ²⁺	92
5.21	Molekülstruktur des Dikations 30 ²⁺	92
5.22	Anordnung der Moleküle im Kristall des Dikations 30 ²⁺	93
5.23	Cyclovoltammogramme der Aminoverbindungen 13 und 14	97
5.24	Cyclovoltammogramme der Nitroverbindungen 19 und 20	99
5.25	Cyclovoltammogramme von 13,19, 25, 26, 27 und 24	102
5.26	Cyclovoltammogramme der Azoxyverbindungen 21 und 22	103
5.27	Cyclovoltammogramme der Amidverbindungen 17 und 23	105
9.1	¹ H-NMR der Verbindung 4 in D ₂ O.	155
9.2	¹³ C-NMR der Verbindung 4 in D ₂ O.	155
9.3	¹ H-NMR der Verbindung 6 in CD ₃ NO ₂	155
9.4	¹³ C-NMR der Verbindung 6 in CD ₃ NO ₂	156
9.5	¹ H-NMR der Verbindung 8 in CD ₃ NO ₂	156
9.6	¹³ C-NMR der Verbindung 8 in CD ₃ NO ₂	156
9.7	¹ H-NMR der Verbindung 10 in CD ₃ NO ₂	157
9.8	¹³ C-NMR der Verbindung 10 in CD ₃ NO ₂	157
9.9	¹ H-NMR der Verbindung 12 in CD ₃ CN.	157
9.10	¹³ C-NMR der Verbindung 12 in CD ₃ CN.	158
9.11	¹ H-NMR der Verbindung 14 in CD ₃ CN.	158
9.12	¹³ C-NMR der Verbindung 14 in CD ₃ CN.	158
9.13	¹ H-NMR der Verbindung 17 in CD ₃ CN.	159
9.14	¹³ C-NMR der Verbindung 17 in CD ₃ CN.	159
9.15	¹ H-NMR der Verbindung 18 in CD ₃ CN, verunreinigt mit dem Aminocobal- tocenium Salz (14).	159
9.16	¹ H-NMR der Verbindung 20 in CD ₃ CN.	160
9.17	¹ H-NMR der Verbindung 21 in CD ₃ CN.	160
9.18	¹³ C-NMR der Verbindung 21 in D ₂ O.	160

9.19	^1H -NMR der Verbindung 22 in D_2O	161
9.20	^{13}C -NMR der Verbindung 22 in D_2O	161
9.21	2D-NMR der Verbindung 22 in D_2O	161
9.22	^1H -NMR der Verbindung 24 in CD_3CN	162
9.23	^{13}C -NMR der Verbindung 24 in CD_3CN	162
9.24	^1H -NMR der Verbindung 25 in CD_3CN	162
9.25	^{13}C -NMR der Verbindung 25 in CD_3CN	163
9.26	^1H -NMR der Verbindung 26 in CD_3CN	163
9.27	^{13}C -NMR der Verbindung 26 in CD_3CN	163
9.28	^1H -NMR der Verbindung 27 in CD_3CN	164
9.29	^{13}C -NMR der Verbindung 27 in CD_3CN	164
9.30	2D-NMR der Verbindung 27 in CD_3CN	164
9.31	^1H -NMR der Verbindung 30 in CD_3CN	165
9.32	^{13}C -NMR der Verbindung 30 in CD_3CN	165
9.33	2D-NMR der Verbindung 30 in CD_3CN	165

Tabellenverzeichnis

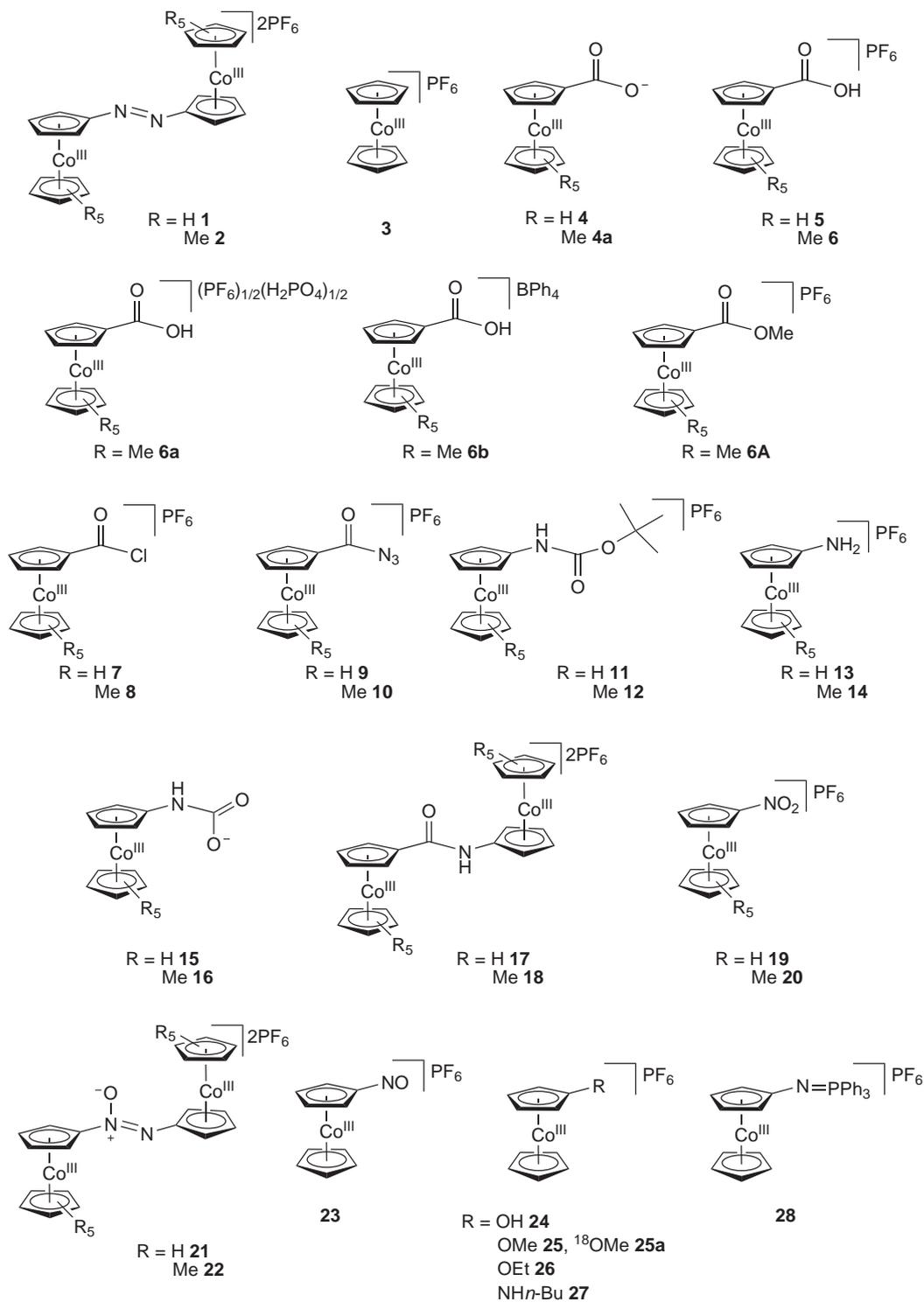
5.1	Kupplungsversuche	47
5.2	Reaktionsbedingungen für die Entstehung der Cp-Derivate.	52
5.3	Reaktionsbedingungen für die Entstehung der Cp*-Derivate.	54
5.4	Ausgewählte Bindungslängen/-winkel der Cobaltoceniumverbindungen 4-9	87
5.5	Ausgewählte Bindungslängen/-winkel der Cobaltoceniumverbindungen 10-25	88
5.6	Vergleich der Halbstufen- sowie kathodischen und anodischen Potentiale der Verbindungen 13 und 14	98
5.7	Vergleich der Halbstufen- sowie kathodischen und anodischen Potentiale der Verbindungen 19 und 20	99
5.8	Vergleich der Halbstufen- sowie kathodischen und anodischen Potentiale der Verbindungen 13 und 14 , 19 und 20 , 24-27	100
5.9	Vergleich der Halbstufen- sowie kathodischen und anodischen Potentiale der Verbindungen 21 und 22	104
5.10	Vergleich der Halbstufen- sowie kathodischen und anodischen Potentialen der Verbindungen 17 und 30	106
5.11	Zusammenfassung einiger auf Korrelationen untersuchter Daten.	107
9.1	Kristallographische Daten von 4 , 6' und 6B	135
9.2	Kristallographische Daten von 6A , 9 und 10	136
9.3	Kristallographische Daten von 14 , 18 und 19	137
9.4	Kristallographische Daten von 20 , 22 und 25	138
9.5	Kristallographische Daten von 30 und 17	139
9.6	Gefahrstoffe	140

Verzeichnis der Schemata

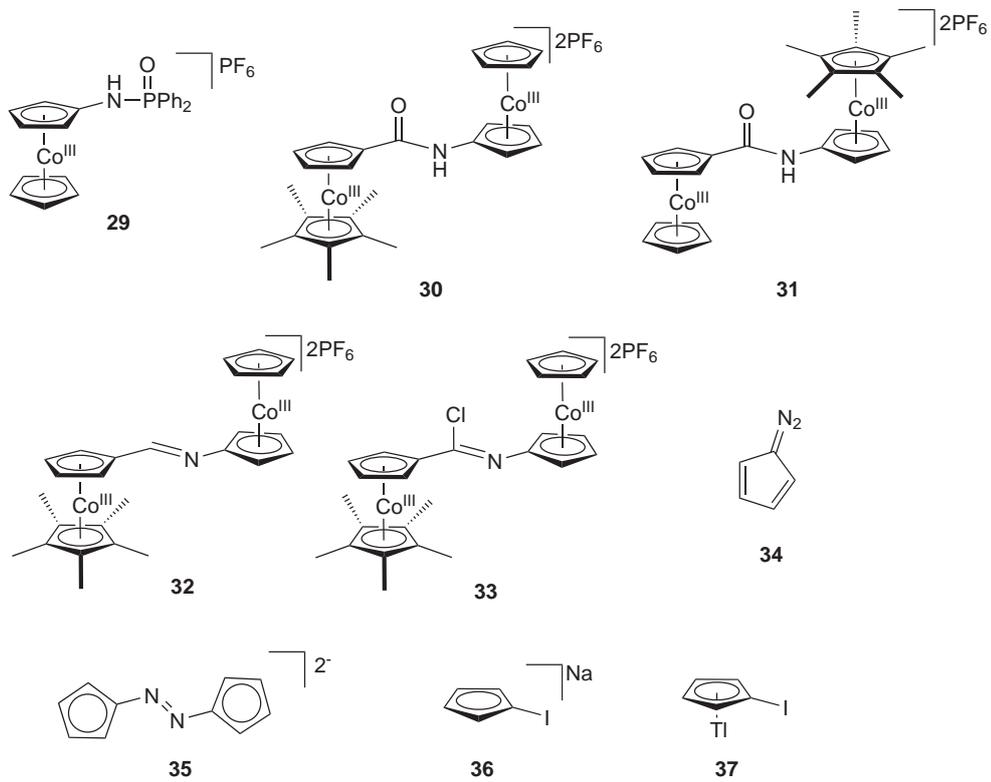
2.1	<i>cis-trans</i> -Isomerie des Retinals.	6
2.2	<i>Cis-trans</i> -Isomerie des Azobenzols.	7
2.3	Mögliche Wege der Photoisomerisierung von Azobenzol.	9
2.4	Schalten des Azoferrocens.	11
4.1	Die vier möglichen Zustände des Azocobaltocen.	38
5.1	Mögliche Syntheserouten zum Aufbau der Zielverbindungen.	40
5.2	Herkömmliche Darstellung von substituierten Cobaltocenderivaten.	41
5.3	Darstellung des Zwitterions 4a bei unterschiedlicher Reaktionszeit.	41
5.4	Darstellungsmöglichkeiten der Säuren 5 und 6	42
5.5	Darstellung der Säurechloride 7 und 8	43
5.6	Darstellung der Säureazide 9 und 10	44
5.7	Darstellung der Carbamate 11 und 12	44
5.8	Erhaltene Produkte durch die CURTIUS-Umlagerung.	45
5.9	Darstellung der Amine 13 und 14	45
5.10	Vorschlag zum Mechanismus der Hydrolyse der Carbamate 11 und 12	46
5.12	Versuch der Darstellung von Nitrosylamin.	48
5.11	Darstellung der Nitroverbindung 19 und 20	48
5.13	Vorgeschlagener Mechanismus der Bildung der Azobrücke mit Hilfe von Ethyldiamin.	49
5.14	Darstellung der Nitroverbindung 19 inklusive Nebenprodukt.	51
5.15	Darstellung der Nitroverbindung 20 inklusive Nebenprodukten.	53
5.16	NMR-Verschiebungen der Pseudotriplets bei RT in Acetonitril bei verschie- denen Reaktionsbedingungen.	55
5.17	Mögliche Oxidationswege vom Amin zur Azoxyverbindung.	56

5.18	Reduktion mit Glucose.	57
5.19	Darstellung von 24 , 25 , 26 und 27	60
5.20	Darstellung Methoxycobaltocenium 25a mit isoto- penmarkiertem Sauerstoff- atom.	61
5.21	Bildung eines Meisenheimer-Komplexes an Trinitrobenzol.	62
5.22	Mögliche Haptizitätsänderung während der nucleophilen Substitution.	62
5.23	Die vorgesehene Reaktion zur Abspaltung des Sauerstoffatoms.	63
5.24	Die vermutlich entstandenen Produkte bei der Desoxygenierung mit Triphosphan.	64
5.25	Darstellung der verschiedenen Amide 17 , 18 , 30 und 31	66
5.26	Idealisierte Darstellung der Iminsynthese.	68
5.27	Idealisierte Darstellung des Imidoylechlorids 33	68
5.28	Mögliche Amid-Imid-Tautomerie der Verbindung 17	69
5.29	Übersicht der Syntheseplanung: Route B	70
5.30	Synthese der Diazoverbindung 34	71
5.31	Versuchte Synthesen zur Bildung von Azocyclopentadien.	72
5.32	Photochemische Azodarstellung.	72
5.33	Synthese des Thiadiazols.	73
5.34	Synthese von Iodocyclopentadienyl Thallium.	73
5.35	Mesomere Grenzstrukturen des Komplex 14⁺	83
5.36	Irreversible Reaktion der Aminogruppe zum Ammoniumion	98

Verbindungsverzeichnis



Verbindungsverzeichnis



1 Einleitung

Magnetismus spielt in unserem Leben eine zentrale Rolle. Vom Kühlschrankmagnetpin über Kernspintomographen in der Medizin bis hin zur Flugzeugelektronik; magnetische Bausteine stecken in vielen unserer Alltagsgegenstände und sind dort auch unverzichtbar.

Die Geschichte des Magnetismus reicht zurück bis 1200 v. Chr., als die Chinesen den Magnetismus entdeckten und diesen nutzten um die erste technische Anwendung, den Kompass, zu entwickeln.^[1] Erst 600 Jahre später hielt der Magnetismus Einzug in Europa als in Griechenland das magnetische Mineral Magnetit (Fe_3O_4) erstmals durch den Philosophen Thales von Milet beschrieben wurde.^[2] Seitdem nahm die Entwicklung von magnetischen Materialien einen steilen Aufstieg, sodass diese heute als elektronische Bauteile in Magnetkarten, Schaltern und Sensoren von Speichermedien dienen. Dieser steile Aufstieg wurde 1956 von Gordon E. MOORE vorhergesagt. Er stellte mit seiner Behauptung, dass sich die Speicherdichte von elektronischen Bauteilen alle zwei Jahre verdoppeln wird, das MOORE'SCHE Gesetz auf.^[3] Der Markt passte sich an und das MOORE'SCHE Gesetz wurde zu einem Leitspruch insbesondere der Halbleiterindustrie. Doch inzwischen ist die Halbleiterelektronik im Nanometerbereich angelangt, in dem Grenzen durch quantenmechanische Gesetze und durch die aufwendigen und kostspieligen Herstellungstechniken vorgegeben sind.^[4] Somit kann das MOORE'SCHE Gesetz bald nicht mehr aufrecht erhalten werden. Es müssen andere Wege gefunden werden, um den wachsenden Ansprüchen an Speichermedien gerecht zu werden. Eine mögliche Alternative bietet das relativ junge Forschungsgebiet der molekularen Elektronik. Molekulare Elektronik beschäftigt sich mit dem Aufbau von magnetischen Materialien aus molekularen Magneten und Schaltern, insbesondere für molekulare Maschinen. Der Vorteil dieser Herangehensweise ist, dass die Moleküle von Natur aus im Nanometermaßstab auftreten und die Nanoelektronik sowohl als Schalter, als auch als Verstärker dienen könnten. Die molekulare Elektronik lässt sich inzwischen in vier große Forschungsgebiete unterteilen: durch elektrische Felder kontrollierte elektronische Schalter,

elektromechanische molekulare Maschinen, photoaktive/photochrome Schalter und elektrochemische molekulare Maschinen.^[4]

In dieser Arbeit wird die Synthese eines molekularen photochromen Schalters in Kombination mit Cobaltocen angestrebt. Der Einsatz von Cobaltocen ist dabei von besonderer Bedeutung, da es ein ungepaartes Elektron besitzt und dieses mit den Elektronen eines zweiten Cobaltocens in Wechselwirkung treten kann. Die Kopplungsarten und -wege, wie auch die Redox Eigenschaften sind allerdings noch wenig untersucht worden und auch über den Magnetismus eines Ligand-verbrückten Biscobaltocens ist bisher wenig bekannt.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Molekulare Schalter

Molekulare Schalter sind wichtige Bestandteile künstlich erzeugter molekularer Maschinen, die in der molekularen Elektronik verwendet werden können. Die Natur selbst ist dabei das größte Vorbild. Ihr gelingt es durch die Kontrolle der Struktur von Molekülen, deren Eigenschaften zu ihren Gunsten durch chemische Reaktionen oder Licht zu steuern. Aufgrund dessen ist die molekulare Architektur eine große Herausforderung für Chemiker auf der ganzen Welt. Um ein Molekül als Maschine nutzen zu können, muss das Molekül schaltbare Elemente besitzen, die auf externe Reize reagieren. Die schaltbaren Elemente können auf die Struktur oder auf verschiedene Eigenschaften, wie die elektronischen, magnetischen oder photosensitiven, zurückzuführen sein. Ebenso vielfältig kann der externe Reiz sein. Dieser kann physikalischer, chemischer, elektrochemischer, mechanischer oder auch photochemischer Natur sein (Abbildung 2.1).^[5] Einhergehend mit dem externen Reiz sollte eine kontrollierte und reversible Reaktion stattfinden. Die Basis für die Reversibilität bildet dabei das Vorhandensein von mindestens zwei (meta-)stabilen Zuständen. Wenn jeder Zustand unabhängig voneinander und nicht zerstörend ausgelesen werden kann, sind die Voraussetzung als Speichermedium in einem digitalen Informationssystem gegeben.^[6]

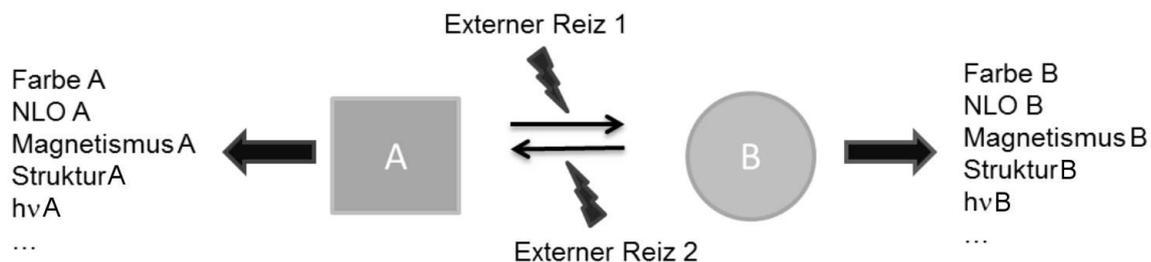


Abbildung 2.1 – Schematische Darstellung eines molekularen Schalters und damit verbundene molekulare Eigenschaften.

Molekulare Schalter können in zwei große Klassen unterteilt werden. Die eine Klasse wird thermodynamisch und die andere Klasse wird kinetisch kontrolliert. Die thermodynamischen Schalter reagieren auf ihre Umgebung; ändert sich ihre Umgebung, reagieren die Moleküle auf die Umgebungsänderung. Ein klassisches Beispiel dafür sind pH-Indikatoren wie Phenolphthalein. Sie ändern ihr Absorptionsspektrum durch Protonierung und Deprotonierung je nach pH-Wert.^[7] Allerdings kann die Zustandsänderung nicht beibehalten werden, sobald eine Erhöhung oder Erniedrigung der Protonenkonzentration stattfindet. Dieses Phänomen wird in vielen Sensormolekülen ausgenutzt, bei denen die Konzentration von bestimmten Substraten (z. B. Konformationsänderung durch Metallionen^[8]) direkt proportional zu der Intensität der Lumineszenzemission ist. Im Gegensatz dazu behalten die kinetisch kontrollierten molekularen Schalter ihren neuen Zustand nach dem Beenden des externen Reizes bei. Der Zustand ist kinetisch stabil und wird nur mit Hilfe eines neuen Reizes zurückgeschaltet.^[5] Beispiele für einen externen Reiz bei der kinetische Kontrolle sind Redoxreaktionen^[9] oder durch Licht schaltbare Moleküle, die photochromen Schalter.

2.1.1 Photochrome Schalter

Mit Hilfe von Licht schaltbare Moleküle werden photochrome Schalter genannt. Der Schaltvorgang beruht dabei auf einer *cis-trans*-Isomerie, auf dem Öffnen oder Schließen eines Ringsystems, einem intramolekularen Photonentransport oder auch einer Kombination der genannten Möglichkeiten. Die Umwandlung erfolgt durch die Anregung mit Licht mit oder ohne reversiblen Bindungsbruch, vom stabilen Isomer **A** zu einem energetisch höher liegenden Isomer **B**, welches sich wieder in das **A**-Isomer umwandeln kann (Abb. 2.2). Photochrome Systeme unterstehen damit kinetischer Kontrolle.^[10]

Photochrome Schalter lassen sich in verschiedene Klassen einteilen, die von der thermischen Stabilität des metastabilen Zustands abhängen. So werden Moleküle, die sich thermisch zurückschalten lassen, T-Typ genannt, und Moleküle mit einer photochemischen

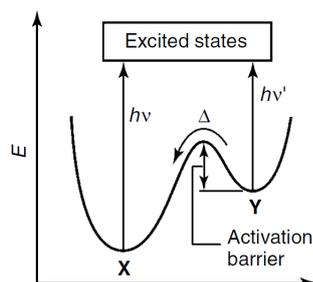


Abbildung 2.2 – Energieprofil der Isomere bei der Anregung mit Licht.^[10]

Rückreaktion P-Typ.^[11] Damit der Schalter effektiv geschaltet werden kann, sollten drei grundlegende Bedingungen erfüllt werden: Die einzelnen Zustände müssen thermisch stabil sein, die Zustände müssen unterschiedliche Eigenschaften, wie z. B. das Redoxverhalten oder Azidität, besitzen und beide Zustände sollten einzeln adressierbar sein. Um das einzelne gezielte Ansprechen zu gewährleisten, müssen die Zustände unterschiedliche Absorptionsspektren aufweisen (Abb. 2.3).^[12]

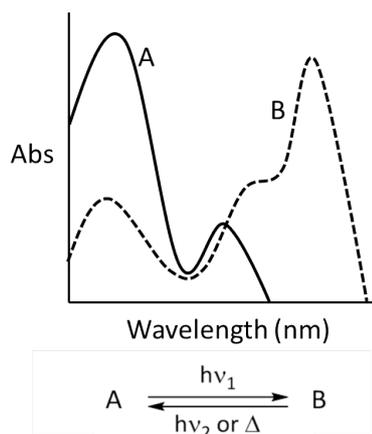
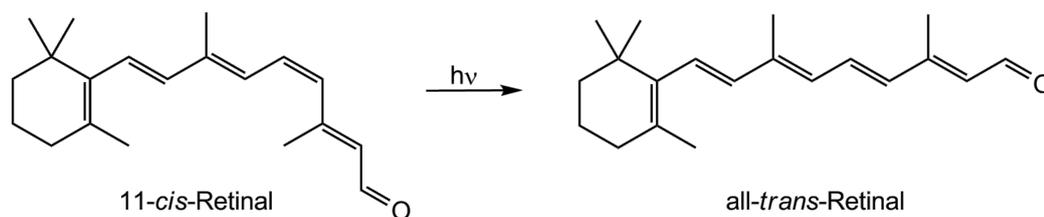


Abbildung 2.3 – Absorptionsspektren eines photochromen Schalters.^[11]

Photochromie ist ein typisches Phänomen vieler biologischer Photorezeptoren, wie zum Beispiel dem Molekül Rhodopsin. Rhodopsin besteht zum einen aus dem Stäbchen Opsin und dem ungesättigten Aldehyd 11-*cis*-Retinal (Schema 2.1). Es ist eins der Schlüssel-moleküle, die das Sehen ermöglicht.^[13]



Schema 2.1 – *Cis-trans*-Isomerie des Retinals.

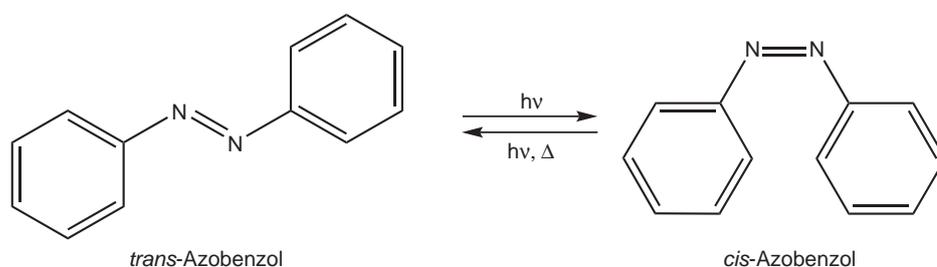
Erste Beispiele für Photochromie wurden schon 1867 von FRITZSCHE erwähnt.^[14] Um 1960 wurde das kommerzielle Interesse an der Photochromie durch photochrome Gläser geweckt. Typische kommerzielle Anwendungen finden die photochromen Materialien je nach ihren Eigenschaften zum Beispiel in der Photographie, Dekorationen, Sonnenschutz, Sicherheitsdrucken und Datenspeicherung. Heutzutage sind die Materialien insbesondere für die Informationsverarbeitung von großem Nutzen, da sie auf molekularer Ebene reagieren.^[10] Die photochromen Schalter können dabei gut als „Logic Gate“ genutzt werden. Die binären Codes der Computer basieren auf Bits, die als 0 oder 1 geschrieben und ausgelesen werden. Durch das Bestrahlen und Auslesen von Photonen erreicht man durch nur ein Molekül genau dieses System. Die Technik müsste dann ermöglichen, dass eine große Anzahl an Molekülen in einem Bereich gezielt angeordnet werden können und dass die Moleküle einzeln adressierbar sind. Das genaue Anordnen von Molekülen ist z. B. schon auf LANGMUIR-BLODGETT-Schichten^[15] oder durch die Adsorption von Molekülen auf Oberflächen möglich. Das Auslesen könnte durch Rasterkraftmikroskope ermöglicht werden.^[5]

Die erste Anwendung als photochemischer Datenspeicher wurde schon 1955 von Hirshberg entwickelt. Er nutze dabei aus, dass bestimmte Spiropyrane und bestimmte Bianthrone bei niedriger Temperatur und durch UV-Licht farbige, stabile Derivate bildeten. Durch Bestrahlung einer Wellenlänge des sichtbaren Bereiches wurden die Farben allerdings wieder vollständig ausgelöscht.^[16]

Zu der Gruppe der photochromen Schalter gehören neben den oben genannten unter anderem noch die Spirooxazine, Azobenzole, Diarylethene, Dithienylethene und andere Alkene.

Azobenzol

Azobenzol, ein Diazenderivat ($\text{HN}=\text{NH}$), bei dem beide Wasserstoffatome durch Phenylgruppen substituiert sind, ist einer der bekanntesten und bestuntersuchten Diazenschalter. Es ist zum einen einer der einfachsten optisch aktiven Schalter, bei denen der Schaltvorgang auf *cis-trans*-Isomerie beruht, und zum anderen verknüpft er eine große Effizienz mit einer kleinen Struktur. Anhand des Azobenzols sollen im Folgenden die Mechanismen der Photoisomerisierung und der mit der Photoisomerisierung einhergehenden Änderungen der Absorptionsspektren erklärt werden, und die Besonderheiten des Schalters hervorgehoben werden.



Schema 2.2 – *Cis-trans*-Isomerie des Azobenzols.

Azobenzol durchläuft bei Bestrahlung mit UV-Licht, bei mechanischem Stress oder durch elektrostatische Stimulation eine *trans*- zu *cis*-Isomerie (Schema 2.2). Die reversible Reaktion kann hingegen durch sichtbares Licht oder aber auch, aufgrund der thermodynamischen Stabilität des *trans*-Zustands, thermisch in der Dunkelheit hervorgerufen werden. Bei der Photoisomerisierung verläuft die Rückreaktion schneller als bei thermischer Anregung.^[17] Röntgenkristallographische Daten und theoretische Berechnungen weisen für beide Isomere unterschiedliche Anordnungen im Raum auf. So nimmt das *trans*-Isomer eine planare Struktur mit C_{2h} Symmetrie an.^[18,19] Das *cis*-Isomer hingegen nimmt eine nicht planare Anordnung an, besitzt aber ebenfalls eine C_2 Symmetrie.^[20,21] Durch die große Veränderung der Geometrie durch die *cis*- bzw. *trans*-Isomerie wird die Distanz der peripheren Gruppen variiert und die Zustände weichen somit in ihrer Geometrie um 0.7 nm voneinander ab.^[10]

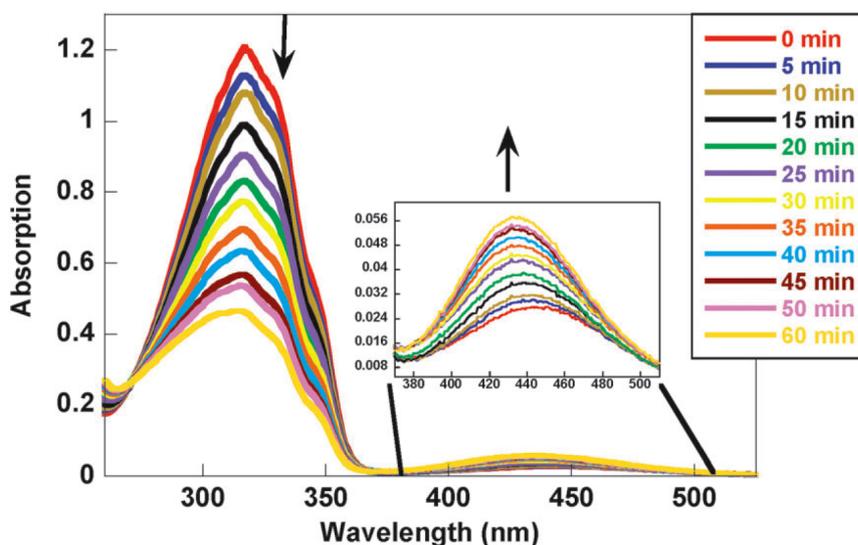
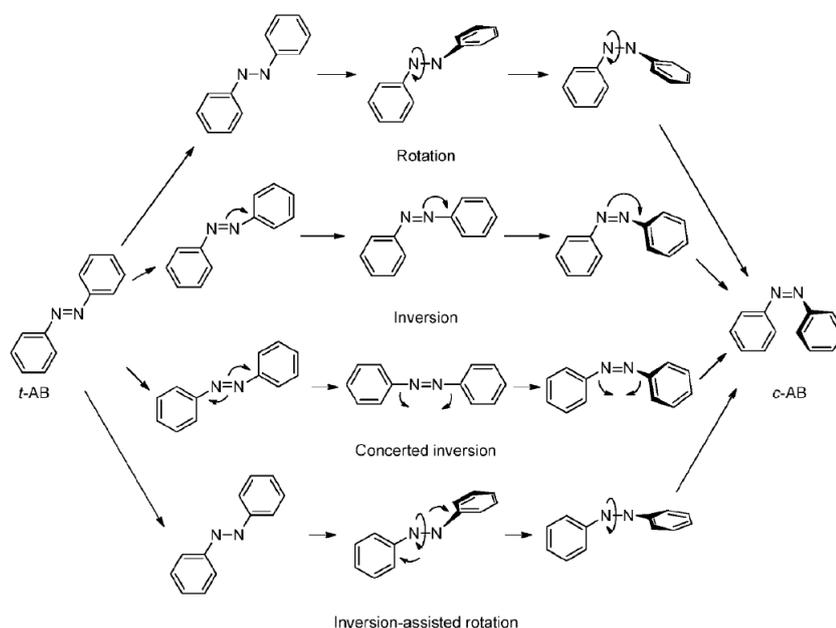


Abbildung 2.4 – Veränderungen des Absorptionsspektrums von Azobenzol nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 316 nm.^[17]

Das Absorptionsspektrum des *trans*-Azobenzols weist zwei separierte Banden, zum einen im UV-Bereich um 300 nm und zum anderen im sichtbaren Bereich um 430 nm, auf (Abbildung 2.4). Die stark ausgeprägte Bande im UV-Bereich tritt auf Grund des symmetrieerlaubten Übergangs von $\pi \rightarrow \pi^*$ auf. Bei der zweiten, schwächer ausgeprägten Bande handelt es sich um den symmetrieverbotenen Übergang von $n \rightarrow \pi^*$.^[17]

Die Umwandlung des einen Zustands in den anderen kann durch Bestrahlung oder durch die Intensität der Lichtquelle kontrolliert werden. Allerdings ist die Summe der Quantenausbeute ($\Phi_{trans \rightarrow cis}$ und $\Phi_{cis \rightarrow trans}$) nicht gleich. Bei einer Bestrahlung von *trans*-Azobenzol mit 313 nm kommt es zu einer Umsetzung von ca. 20 % und bei einer Bestrahlung mit 436 nm zu einer Umsetzung von ca. 90 %.^[22] Das spricht dafür, dass es mehrere Wege der Isoomerisierung gibt. Tatsächlich wurden vier mögliche Mechanismen der Photoisomerisierung postuliert: die Rotation, die Inversion, eine abgewandelte Form der Inversion und eine inversionsgestützte Rotation.^[23] Die Abläufe sind in Schema 2.3 dargestellt.

Durch einen Bindungsbruch der N=N- π -Bindung wird bei der Rotation die Möglichkeit



Schema 2.3 – Mögliche Wege der Photoisomerisierung von Azobenzol.^[17]

gegeben, dass sich die Phenylgruppe frei um die N–N-Achse drehen kann. Das Drehen ermöglicht die Änderung des Diederwinkels, während der eine N–N–C-Winkel mit 120° erhalten bleibt.^[24] Bei der Inversion wird ein N=N–C Winkel auf 180° aufgeweitet, während der Diederwinkel bei 0° fixiert ist. So entsteht ein sp-hybridisiertes Stickstoffatom innerhalb der Azogruppe.^[25] Durch gleichzeitige Aufweitung der beiden N=N–C-Winkel auf 180° wird ein linearer Übergangszustand erreicht und die abgewandelte Inversion wird ermöglicht. Während bei der inversionsunterstützten Rotation große Änderungen des Diederwinkels erfolgen, treten im N=N–C-Winkel gleichzeitig nur geringe, aber signifikante Änderungen auf. Im Gegensatz zur abgewandelten Inversion weisen alle anderen Mechanismen einen polaren Übergangszustand auf.

Die *cis-trans*-Isomerie induziert insbesondere bei funktionalisierten Azobenzolen eine Änderung des Dipolmoments. Dadurch werden die hydrophoben und hydrophilen Eigenschaften der beiden Isomere beeinflusst und die Eigenschaften der Moleküle können in

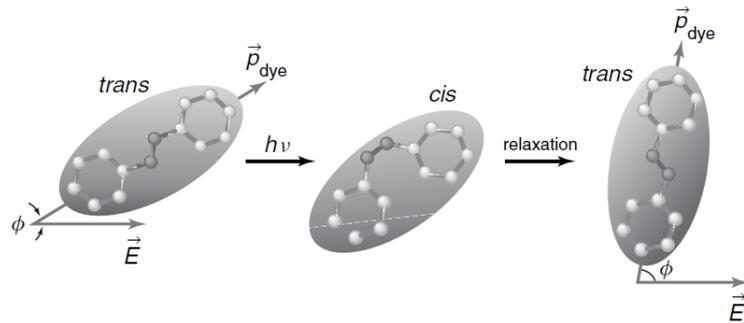


Abbildung 2.5 – Optische Datenspeicherung mit Azobenzol.^[10]

Lösungen und auf Oberflächen stark beeinflusst werden.^[12] So erreichten BLEGÉR *et al.* durch die Fluorierung des Azobenzols z. B. eine Separation der $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbanden im *cis*- und *trans*-Isomer mit einer sehr guten Umwandlungsrate und einem sehr stabilen *cis*-Isomer.^[26]

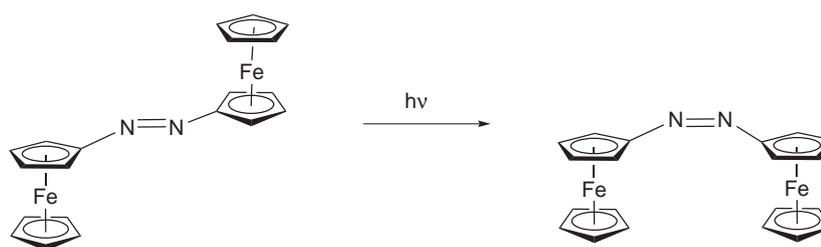
Die Anwendung in der optischen Datenspeicherung beruht auf den unterschiedlichen Orientierungen im Raum der Azoschalter vor und nach der *cis-trans*-Isomerisierung und nach der thermischen Relaxation der *cis*-Isomere in die *trans*-Isomere (Schema 2.5). Sobald die Dipole \vec{p} der Moleküle im rechten Winkel zum elektrischen Feld stehen (Schema 2.5 rechts), ist es ihnen nicht mehr möglich, weiteres Licht zu absorbieren und es findet keine Isomerie mehr statt. Am Ende mehrerer Bestrahlungszyklen befinden sich sehr viele Moleküle in dieser Orientierung. Daraus resultiert eine makroskopische Langzeitanisotropie. Dieser Vorgang beschreibt den Brennvorgang in optischen Speichermedien. Das Auslesen der Daten erfolgt anschließend durch das Bestrahlen mit einer Wellenlänge der transparenten Region. Reversibel wird der Vorgang durch das Löschen der Anisotropie mit zirkular polarisiertem Licht oder aber auch durch Hitze, die die Moleküle in die Ausgangsposition zurückbringt, ohne das Material zu zerstören.^[10]

Inzwischen sind die Diazenschalter aufgrund ihrer Vielfältigkeit und Effektivität aus der Forschung und Entwicklung nicht mehr wegzudenken. Sie werden heutzutage nicht nur in

der Datenspeicherung genutzt, sondern auch um Nanopartikel reversibel und photoinduziert zum Lösen und ausfällen zu bringen. Eine Anwendungsfunktion dieser könnten die durch Licht schreibenden und sich selbst löschenden Tinten sein.^[27] Auch wurden schon Schaltversuche *in vivo*^[28] unternommen und die Anwendung als Ionen-Tunnel-Blocker^[29,30], zur Photokontrolle der Aktivität von Enzymen^[31] und in der Optogenetik^[32] untersucht. Die Diazenschalter sind somit weiterhin vielversprechende Kandidaten um verschiedenste Eigenschaften zu kontrollieren.

Azoferrocen

Metallkomplexe, die einen photoaktiven Liganden besitzen, bilden eine gute Alternative zu den rein organischen photochromen Schaltern. Eine Organometallverbindung mit einem molekularen Schalter zu kombinieren, eröffnet neue Wege, um die Eigenschaften der Metallkomplexe, wie die Redoxaktivität oder das optische und magnetische Verhalten durch eine photochrome Reaktion zu beeinflussen. Einer dieser molekularen Schalter ist das Azoferrocen (Schema 2.4).^[33] Azoferrocen ist eines der einfachsten Azobenzolanaloga mit zwei redoxaktiven Zentren. Die Synthese wurde das erste Mal von NESMEYANOV 1961 erwähnt.^[34,35]



Schema 2.4 – Schalten des Azoferrocens.

Die Molekülstruktur konnte 1999 aufgeklärt werden. Die Azo-Brücke befindet sich in der *trans*-Form und die Cp-Einheiten des Ferrocens befinden sich in einer Ebene mit der Brücke und bietet damit beste Voraussetzungen für eine gute π -Konjugation. Die Ferrocen-

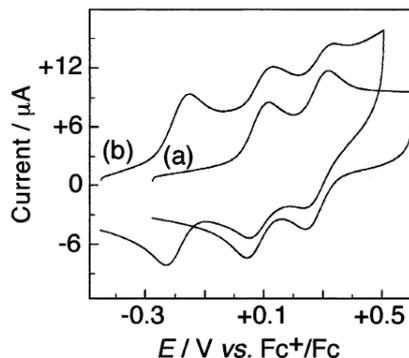


Abbildung 2.6 – Cyclovoltammogramm des Azoferrocens vor (a) und nach der Bestrahlung mit UV-Licht (365 nm) (b) in Benzonitril, 0.1 M Bu_4NClO_4 mit 0.1 Vs^{-1} Vorschubgeschwindigkeit.^[37]

Einheiten befinden sich auf entgegengesetzten Seiten und der Abstand zwischen den Metallzentren beträgt 6.80 \AA . Dieser Abstand ist relativ groß und eine Wechselwirkung der Metallzentren durch den Raum ist somit ausgeschlossen.^[36] Neben der Molekülstruktur wurden auch die Redox Eigenschaften und die Photoisomerisierung des Azoferrocens aufgeklärt.

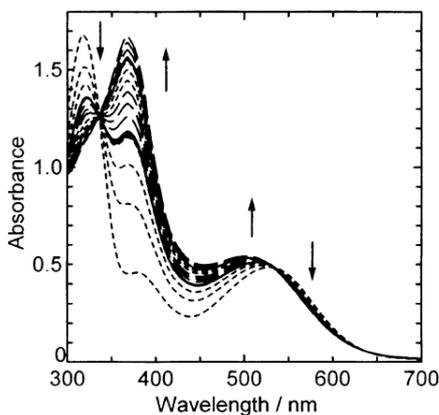


Abbildung 2.7 – UV/Vis-Spektrum von *trans*-Azoferrocen in Acetonitril vor und nach Bestrahlung mit $\lambda = 365 \text{ nm}$ (gepunktete Linie), 436 nm (durchgezogene Linie) und 546 nm (gestrichelte Linie).^[38]

Durch die Azo-Brücke wird der Elektronenaustausch zwischen den Ferroceneinheiten un-

terstützt. Das Cyclovoltammogramm zeigt zwei reversible $1e^-$ -Übergänge bei $E_{1/2} = 0.08$ V und 0.29 V, welches für die Bildung eines thermodynamisch stabilen, gemischtvalenten Kations spricht (Abb. 2.6a).^[37] Durch Bestrahlung mit UV-Licht verändert sich das Redoxpotential und es ist ein weiterer Elektronenübergang bei $E_{1/2} = -0.18$ V zu beobachten, der auf die Bildung des *cis*-Zustandes zurückzuführen ist. Dass keine zwei Übergänge zu sehen sind, ist ein Hinweis darauf, dass die gemischtvalente *cis*-Form weniger stabil ist, da die Austauschwechselwirkungen der Eisenzentren im *cis*-Zustand schwächer ist. Diese Beobachtung wurde ebenfalls durch semiempirische Berechnungen bestätigt. Die Berechnungen zeigten eine große Abweichung der Cp-Ringe aus der Ebene. Mit dem Verlust der Koplanarität geht auch eine Verringerung der intramolekularen Wechselwirkungen der Metallzentren einher.^[37]

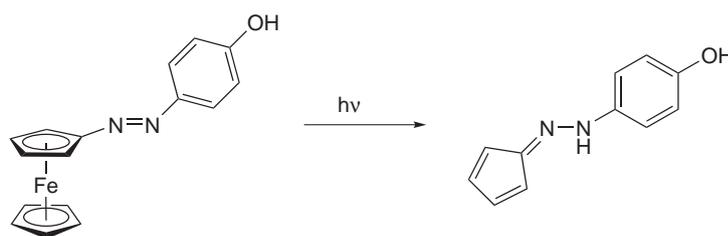


Abbildung 2.8 – Zersetzung von Ferrocenylazophenol während der Bestrahlung durch Protonierung.^[39]

Als Folge davon verändern sich auch die elektronischen Anregungseigenschaften. In UV/Vis-Untersuchungen mit grünem Licht ($\lambda = 546$ nm) erhöht sich nach der Bestrahlung die $\pi - \pi^*$ -Absorptionsbande, und eine neue Bande bei 368 nm entsteht. Die Photoreaktion findet in polaren Lösungsmitteln statt und wird durch unpolare Lösungsmittel gehemmt. Das Spektrum in Abbildung 2.7 lässt vermuten, dass eine *trans*- zu *cis*-Isomerisierung stattfindet. Allerdings konnte bei allen Studien keine Rückreaktion, weder durch Hitze noch durch Bestrahlung, beobachtet werden.^[38] Neuere Studien weisen daraufhin, dass bei Anwesenheit von Protonen eine Zersetzungsreaktion während der Bestrahlung stattfinden könnte. Zu diesem Ergebnis kam KURIHARA *et al.* durch die Photoreaktion von Ferrocenylazophenol in

KAPITEL 2. THEORETISCHER HINTERGRUND

nassem Acetonitril. Die Reaktion zeigte, dass sich 4-Hydroxyphenylhydrazonocyclopentadien bildete, und keine *cis/trans*-Umwandlung stattfand.^[39]

2.2 Magnetismus

Da ein wichtiges Ziel dieser Arbeit darin besteht, die magnetischen Eigenschaften zu schärfen, ist es von Bedeutung, die Grundlagen des Magnetismus zu verstehen. In diesem Kapitel werden die wichtigsten Grundlagen des Magnetismus, sowie die magnetischen Kopplungsphänomene erklärt.

Ein kreisförmiger, stromdurchflossener Leiter erzeugt ein magnetisches Moment. Auch Elektronen in den Molekülorbitalen erzeugen aufgrund ihres Elektronenspins und ihres Bahndrehimpulses ein magnetisches Moment. Wird ein äußeres Feld H angelegt, so wird in einem Material eine Magnetisierung M erzeugt. Somit ist die Magnetisierung proportional zum angelegten Feld. Um diese Magnetisierung vergleichbar machen zu können, wurde die dimensionslose magnetische Volumenssuszeptibilität χ eingeführt.

$$M = \chi H \quad (2.1)$$

Die Volumenssuszeptibilität χ ist eng mit der molaren magnetischen Suszeptibilität χ_m über das Molvolumen der Substanz verbunden. Eine weitere wichtige Größe des Magnetismus ist die Flussdichte B . Sie beschreibt die magnetischen Felder, die durch die Überlagerung von freien und Äquivalentströmen entstehen. Im Vakuum gilt:

$$B_0 = \mu_0 H \quad (2.2)$$

$$\mu_0 = \text{Vakuumpermeabilität} = 4\pi 10^{-7} \text{JC}^{-2}\text{m}^{-1}\text{s}^2$$

So kann das Feld innerhalb eines magnetisierten Materials wie folgt beschrieben werden:

$$B = B_0 + \mu_0 M = \mu_0 (H + M) \quad (2.3)$$

Diamagnetismus

Diamagnetismus tritt in allen Substanzen und Stoffen auf und ist damit eine universelle Eigenschaft der Materie. Diamagnetismus wirkt einem äußeren angelegten Magnetfeld entgegen. Die Suszeptibilität eines Diamagneten ist negativ, vom Betrag her sehr klein und wird daher von anderen magnetischen Phänomenen, wie z. B. dem Paramagnetismus (s. nächsten Abschnitt), überlagert. Außerdem ist die diamagnetische Suszeptibilität von der Temperatur und dem äußeren Feld unabhängig. In Messungen muss der Diamagnetismus bei der Auswertung berücksichtigt werden. Anhand tabellarischer Werte für Atome und Moleküle, den sogenannten PASCALSCHEN Konstanten^[40], ist es möglich, die Suszeptibilität des Diamagnetismus in die Auswertung einzubeziehen.

Paramagnetismus

Paramagnetismus tritt auf, wenn ungepaarte Elektronen in einem Atom oder Molekül vorhanden sind. Die einzelnen Elektronen stellen magnetische Dipole dar. Wechselwirken diese nicht miteinander, entsteht Paramagnetismus. Von einem äußeren Magnetfeld werden die Elektronen ausgerichtet, allerdings wirkt die Eigenbewegung der Elektronen der Ausrichtung entgegen. Daher ist die Suszeptibilität temperaturabhängig. Sie wird durch das CURIE-Gesetz (Gleichung 2.3) beschrieben, welches nur in einem bestimmten Temperaturbereich gilt, in dem die Spins als isoliert betrachtet werden können.

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.4)$$

C = Curie-Konstante = $N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)$; N_A = Avogadro-Zahl

g = Landé-Faktor, μ_B = Bohr'sche Magneton; S = Gesamtspin

2.2.1 Kollektiver Magnetismus

Ferro-, Antiferro- und Ferrimagnetismus

Die Elektronenspins können nur in seltenen Fällen näherungsweise als isoliert betrachtet werden. In der Regel treten parallele bzw. antiparallele Ausrichtungen zwischen den Elektronenspins auf. Deshalb muss das CURIE-Gesetz um eine weitere Konstante, die WEISS-Konstante θ , erweitert werden. Damit wird das CURIE-WEISS-Gesetz erhalten:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.5)$$

Treten diese Wechselwirkungen auf, wird vom kollektiven Magnetismus gesprochen. Trägt man die reziproke Suszeptibilität gegen die Temperatur auf (Abb. 2.9), erhält man durch Extrapolation einen Schnittpunkt θ mit der T-Achse. Verläuft der Schnittpunkt durch den Nullpunkt, wird das CURIE-Gesetz befolgt und es handelt sich um eine paramagnetische Substanz (P). Sobald Wechselwirkungen auftreten, kann sich der Schnittpunkt verschieben. Verschiebt er sich in den negativen Bereich, $\theta < 0$, handelt es sich um eine antiferromagnetische Kopplung (AF), und verschiebt er sich in den positiven Bereich, $\theta > 0$, handelt es sich um eine ferromagnetische Kopplung (F)(Abb. 2.9).^[41]

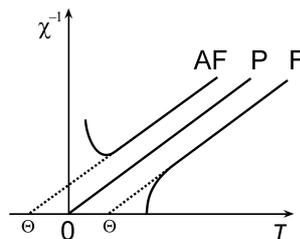


Abbildung 2.9 – Auftragung von $1/\chi$ gegen die Temperatur.

Ferro- und Antiferromagnetismus gehören, neben dem Ferrimagnetismus, zu den drei Hauptphänomenen des kollektiven Magnetismus. Dieser tritt auf, wenn bei ausreichend tiefer Temperatur die thermische Bewegung der Ausrichtung der Elektronenspins unterliegt und es zu einer spontanen Ordnung der Spins kommt.

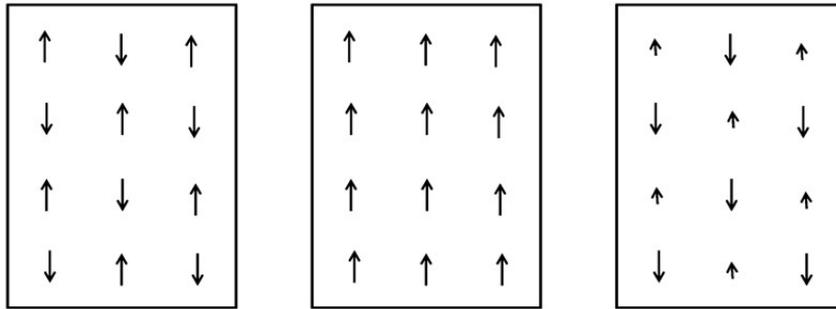


Abbildung 2.10 – Orientierung der Spins im antiferromagnetischen (links), ferromagnetischen (Mitte) und ferrimagnetischen Fall (rechts).

Die parallele, die ferrimagnetische Anordnung (Abb. 2.10, Mitte) und die antiferromagnetische Ausrichtung (Abb. 2.10, links) treten auf, sobald eine für das Material spezifische Temperatur erreicht wird. Im ferromagnetischen Fall ist das die CURIE-Temperatur T_C und im Antiferromagnetismus die NÉEL-Temperatur T_N . Die Suszeptibilität χ ist in beiden Fällen Temperatur und Feldstärken abhängig (Abb. 2.11).^[42]

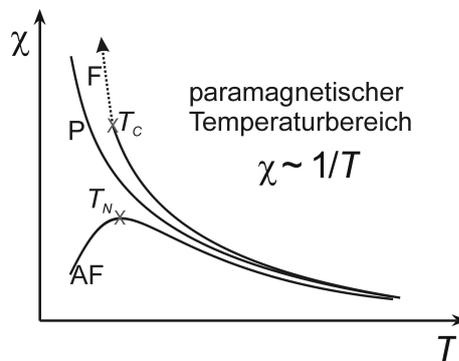


Abbildung 2.11 – χ vs. T für Ferromagneten (F), Antiferromagneten (AF) und für Paramagneten (P).

Der Ferromagnetismus tritt auf, wenn es unterhalb der CURIE-Temperatur T_C zu einer parallelen Anordnung der Spins kommt. Oberhalb T_C verhalten sich Ferromagneten paramagnetisch. Der Ferromagnetismus weist gegenüber dia- und paramagnetischen Stoffen eine wesentlich höhere Magnetisierung schon bei gering angelegter Feldstärke auf. Die Abhängigkeit der Magnetisierung M von der Feldstärke H ist für ferromagnetische Stoffe charak-

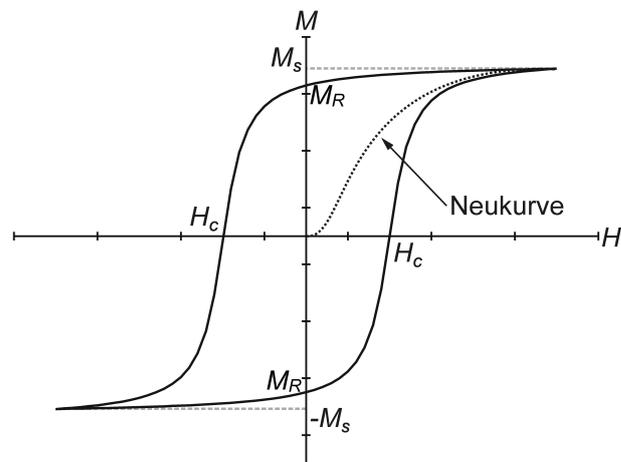


Abbildung 2.12 – Hysteresekurve eines Ferromagneten.

teristisch (Abb. 2.12).

Wird ein Ferromagnet in ein Magnetfeld gebracht, steigt die Magnetisierung mit der Feldstärke an; die Neukurve entsteht. Die Magnetisierung steigt solange an, bis die sogenannte Sättigungsmagnetisierung M_S erreicht ist. Dies ist der Punkt, an dem alle Elektronenspins parallel und in eine Richtung ausgerichtet sind. Wird nun das magnetische Feld abgeschaltet, bleibt im Ferromagneten eine Restmagnetisierung bzw. eine magnetische Remanenz M_R zurück. Die magnetische Remanenz wird wieder ausgelöscht, sobald eine entgegengerichtete Feldstärke, die Koerzitivfeldstärke H_C , angelegt wird. Eine weitere Erhöhung der Feldstärke in umgekehrte Richtung ergibt ein Bereich negativer Magnetisierung, bis erneut die diesmal negative Sättigungsmagnetisierung erreicht wird. Der Kurvenverlauf ist antisymmetrisch zu dem der positiven Magnetisierung, sodass die für Ferromagneten charakteristische Hystereseschleife entsteht.

Der Antiferromagnetismus tritt auf, wenn es unterhalb der NÉEL-Temperatur zu einer antiparallelen Anordnung der Spins kommt. Durch diese Anordnung kompensieren sich die

magnetischen Momente und es entsteht keine Magnetisierung. Wenn ein magnetisches Feld angelegt wird, steigt die Suszeptibilität bis sie bei der NÉEL-Temperatur ein Maximum erreicht. Unterhalb der NÉEL-Temperatur ist die Suszeptibilität vom Feld abhängig. Oberhalb der NÉEL-Temperatur bricht die antiparallele Anordnung auf Grund der stärker werdenden thermischen Bewegungen der Spins zusammen.

Das dritte Phänomen des kollektiven Magnetismus ist der Ferrimagnetismus. Dieser ist ein Sonderfall des Antiferromagnetismus. Unterhalb der CURIE-Temperatur nehmen die ungepaarten Elektronen eine antiparallele Ausrichtung an. Der Betrag der Spins ist dabei allerdings nicht gleich groß, sodass sich die magnetischen Momente nicht gegenseitig kompensieren und ein Gesamtmoment resultiert (Abb. 2.10, rechts).

2.3 Magnetische Austauschwechselwirkungen

Die Synthese von molekularen magnetischen Materialien erfordert die Anordnung der Spins in alle drei Richtungen eines Feststoffes. Dabei beschreibt die Kopplungskonstante J die magnetische Austauschwechselwirkung.^[41] Diese wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst und lässt sich dadurch in verschiedene Klassen unterteilen. Dabei spielen direkte und indirekte Wechselwirkungen eine wichtige Rolle.

2.3.1 Spinpolarisation

Eine der indirekten Austauschwechselwirkungen ist die Spinpolarisation. Bei der Spinpolarisation handelt es sich um einen Mechanismus, bei dem die magnetische Wechselwirkung über das σ -Bindungssystem stattfindet. Dabei polarisiert ein ungepaartes Elektron ein Elektron in einem Nachbarorbital der σ -Bindung, welches orthogonal steht. Nach der HUNDSCHEN Regel wird sich der Elektronenspin parallel zum Elektronenspin des ungepaarten Elektrons orientieren. Das zweite Elektron der Bindung wird sich gemäß des PAULI-Prinzips antiparallel ausrichten und dann wiederum den nächsten Nachbarn polari-

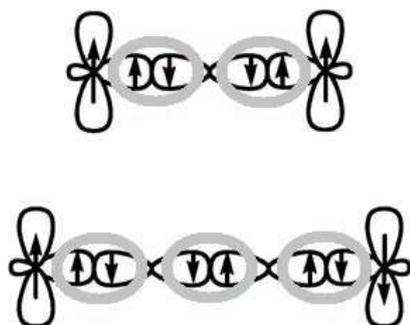


Abbildung 2.13 – Spinpolarisation über zwei und über drei Bindungen.

sieren. Je nach Anzahl der Bindungen resultiert eine ferro- oder antiferromagnetische Austauschwechselwirkung (Schema 2.13).

2.3.2 Superaustausch

Ein weiteres Phänomen der magnetischen Wechselwirkungen ist der Superaustausch. Superaustausch bewirkt immer eine antiferromagnetische Kopplung über einen diamagnetischen Liganden zweier Metallzentren. Am besten lässt sich der Superaustausch anhand von Manganoxid erklären. Die zwölf nächsten Nachbarelektronenspins im NaCl-Gitter des Manganoxids zu einem gegebenen Elektronenspin sind unabhängig voneinander und verhalten sich perfekt antiferromagnetisch unterhalb der CURIE-Temperatur. Das bedeutet, dass der ungepaarte Elektronenspin des Manganatoms eine Spinpolarisation gemäß der HUNDSCHEN Regel erzeugt und anschließend dem PAULI-Prinzip folgend, meist über ein vollbesetztes p-Orbital des Liganden, eine antiferromagnetische Austauschwechselwirkung der Metallzentren resultiert (Schema 2.14).^[43,44]

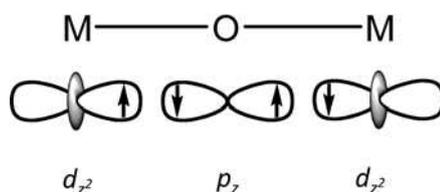


Abbildung 2.14 – Superaustausch der Spins zweier d-Orbitale über ein vollbesetztes p-Orbital.

2.3.3 Doppelaustausch

Der Doppelaustausch entsteht, wenn zwei gleiche Metallzentren mit unterschiedlicher Oxidationszahl vorliegen. Angelehnt an das Beispiel im Abbildung 2.14 würde das bedeuten, dass in diesem Fall ein Mn^{3+} -Ion und ein Mn^{4+} -Ion im MnO vorliegen und nicht wie beim Superaustausch zwei Mn^{3+} -Ionen. Das ungepaarte Elektron des Mn^{3+} -Ion ist in der Lage, seinen Platz zu verlassen und in das leere d_{z^2} -Orbital zu wandern, ohne dass Anregungsenergie benötigt wird. Der Spin richtet sich nach der HUNDSCHEN Regel parallel zum Spin des Rumpfatoms des Nachbarions aus. Somit liegt eine indirekte ferromagnetische Spinordnung vor und eine gute elektrische Leitfähigkeit ist gegeben (Schema 2.15). Sollten die Spins der Rumpfatome allerdings antiparallel zueinander ausgerichtet sein, so muss gegen die HUNDSCHEN Kopplung gearbeitet werden und der Ladungstransfer sowie auch die Leitfähigkeit sind eingeschränkt.^[45]

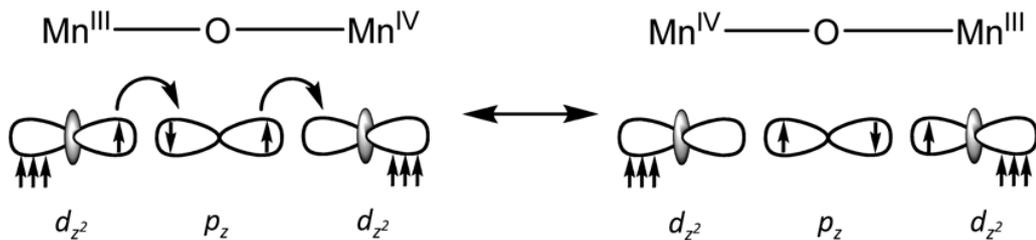


Abbildung 2.15 – Doppelaustausch über einen diamagnetischen Liganden.

Beim anisotropen Austausch (Spin-Bahn-Kopplung), bei RKKY-Wechselwirkungen (Austausch über Ladungsträger) und beim kinetischen Austausch (führt zu einer magnetischen Kopplung zwischen den lokalisierten Elektronen durch Hüpfprozess von Elektronen in Halbleitern), sowie der dipolaren Wechselwirkung handelt es sich ebenfalls um indirekte magnetische Austauschwechselwirkungen. Diese werden hier aber nur der Vollständigkeit halber erwähnt. Die dipolare Wechselwirkung sollte man dennoch nicht unterschätzen, da sie bei tiefen Temperaturen eine wichtige Rolle spielt.^[45]

2.4 Cobaltocen

Mit der Synthese^[46,47] und der Lösung der Molekülstruktur^[48,49] von Ferrocen 1951/ 1952 wurde der Startschuss für ein großes neues Forschungsgebiet gegeben: für die Sandwich-Komplexe. Von Cobaltoceniumsalzen wurden das erste Mal 1952^[50] berichtet. Cobaltocen wurde nur wenig später 1953 von E. O. FISCHER^[51,52] erwähnt. Das Interesse an Cobaltocen war gewaltig und so wurden die Synthese, Molekülstruktur, das Redoxverhalten und die elektronischen sowie magnetischen Eigenschaften erforscht.^[49,53–64]

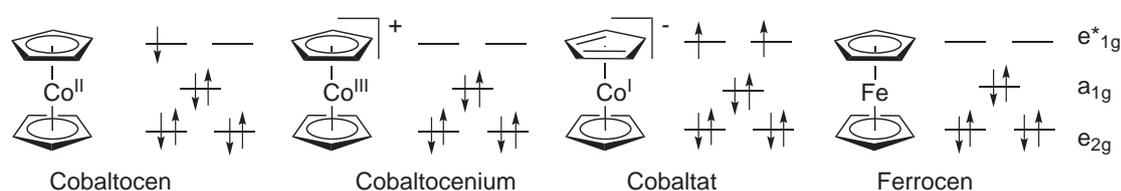


Abbildung 2.16 – Die verschiedenen Cobaltocenderivate und Ferrocen mit der jeweiligen Besetzung der Grenzorbitale.

Cobaltocen ist insbesondere durch seine elektronische Struktur von Bedeutung. Cobaltocen ist ein 19-Valenzelektronen-(VE)-Metallocen und kann leicht zum stabilen 18 VE-Komplex oxidiert werden. Das Cobaltoceniumion ist luftstabil und isoelektronisch zum Ferrocen. Im Gegensatz zum Ferrocen zeigt das Cobaltoceniumkation eine starke Resistenz gegenüber Oxidation, wie auch gegen Angriffe von Radikalen oder Angriffen elektrophiler Natur.^[65] Ein weiterer Vorteil der Cobaltoceniumsalze ist die bessere Löslichkeit in wässrigen Medien, wodurch die Anwendung in medizinischen, biologischen und pharmazeutischen Bereich sehr interessant wird.^[66]

Die magnetischen Eigenschaften des Cobaltocens wurde 1978 intensiv von KÖNIG *et al.* untersucht.^[64] Er beobachtete, dass zwischen 300 K und 12 K die effektive magnetische Permeabilität (μ_{eff}) abhängig von der Temperatur war. Im Bereich von 12 K bis 3 K waren die Werte für μ_{eff} hingegen konstant. Im Bereich von 3 K bis 1 K stiegen die Werte stark an. Dieses Verhalten ist typisch für einen Paramagneten. Auch in den Veröffentlichungen von

KÖHLER über NMR-spektroskopische Eigenschaften von Cobaltocenen wird durch die große chemische Verschiebung das paramagnetische Verhalten deutlich.^[67–77] Die chemische Verschiebung der Resonanzsignale paramagnetischer Komplexe wird durch die magnetischen Wechselwirkungen ungepaarter Elektronen am Metallzentrum mit den Kernspins der Liganden beeinflusst. Es gibt zwei verschiedene Arten dieser Wechselwirkungen; zum einen die dipolare Wechselwirkung, auch Pseudo-Kontakt genannt, und zum anderen die bindungsvermittelte Wechselwirkung, auch Fermi-Kontakt genannt. Bei Cobaltocen spielt die bindungsvermittelte Wechselwirkung eine große Rolle.^[75]

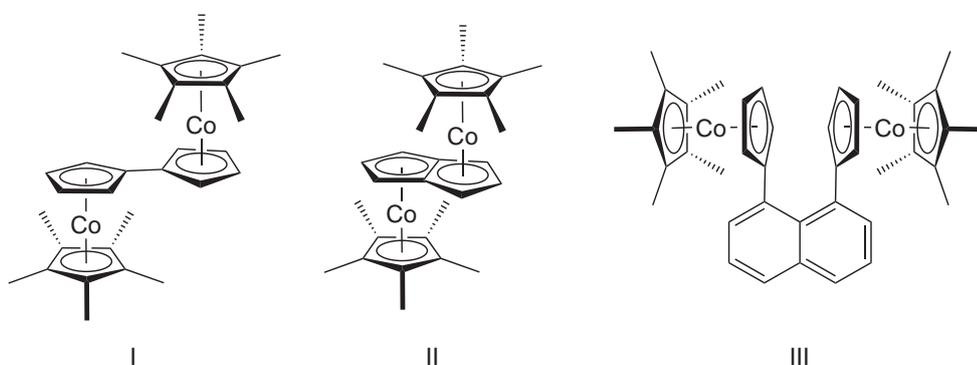


Abbildung 2.17 – Verschieden verbrückte Cobaltocenderivate.

Neue Eigenschaften können bei dinuklearen Cobaltocenderivaten beobachtet werden. In den letzten Jahren wurden diese Komplexe intensiv untersucht. Im Jahr 1992 veröffentlichten KÖHLER *et al.* eine Syntheseroute, um Decamethylbiscobaltocen (Abbildung 2.17 (I)) darzustellen.^[78] Für diesen Komplex wurde ein ferromagnetisches Verhalten diskutiert, wurde aber nicht abschließend geklärt.^[79,80]

MANRIQUEZ *et al.* entwickelten ebenfalls Biscobaltocene, die mit Pentalen (Abbildung 2.17 (II)) und Indacen verbrückt sind. Diese Komplexe wiesen je nach ihrer Natur diamagnetisches oder antiferromagnetisches Verhalten auf.^[81]

Ebenfalls wurden die sogenannten „stacked cobaltocenes“ entwickelt. Bei diesen Kom-

plexen erfolgt eine Kopf-zu-Kopf-Anordnung durch die Verbrückung mit einer Naphthalin-
klammer (Abbildung 2.17 (III)).^[82–85] Durch Cyclovoltammetrie konnte eine Kommuni-
kation der Cobaltzentren festgestellt werden. Die magnetischen Messungen an kristallinem
Material zeigten eine schwache intramolekulare, antiferromagnetische Kopplung zwischen
den ungepaarten Elektronen durch π - π -Wechselwirkungen der beiden Cobaltoceneinheiten.

2.5 Verknüpfung von Magnetismus mit molekularen Schaltern

In den letzten Jahren gab es großes Interesse an der Erforschung magnetischer Eigenschaften molekularer Komponenten. So wurde in den letzten drei Jahrzehnten über Raumtemperaturmagneten,^[86,87] rein organische Radikale,^[88] „single-chain“ und „single-molecule“-Magnete berichtet.^[89,90] All diese Magnete sind in Bezug auf ihre praktische Anwendung als hochintegrierte Datenträger nicht mehr aus der Forschung wegzudenken.

Eine weitere große Errungenschaft ist die Entwicklung von schaltbaren magnetischen molekularen Magneten. Diese könnten zukünftig insbesondere in Speichermedien und Schaltkreisen Verwendung finden. Als externer Stimulus, wird vornehmlich die thermische Anregung eingesetzt, aber auch das Schalten mit Licht erfreut sich immer größerer Beliebtheit.^[91] Die Mechanismen, die mit dem Schalten einhergehen, können dabei aber variieren. In Abb. 2.18 wird zum Beispiel ein High-Spin-Komplex des 1,3-bis(α -diazobenzyl)benzol durch Photolyse gebildet. Auch wenn diese Reaktion nicht reversibel ist, handelt es sich um einen nachweisbaren photomagnetischen Effekt im Hinblick darauf, dass der High-Spin-Komplex durch Bestrahlung gebildet wird.^[92,93]

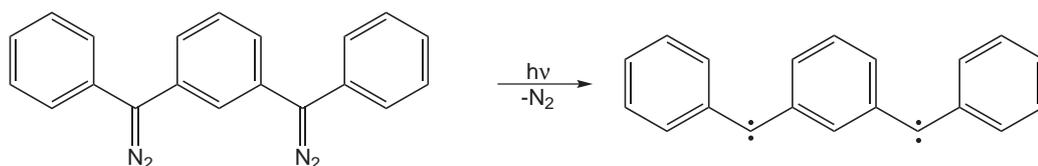


Abbildung 2.18 – Erzeugung eines High-Spin-Komplexes durch Photolyse.^[91]

Einem weiterer Mechanismus bedient sich des Photoschaltens der Spinmultiplizität und den damit einhergehenden wechselnden magnetischen Interaktionen zwischen organischen Radikalen. TEKI *et al.* untersuchten beispielsweise ein π -konjugiertes Phenylanthracenderivat,^[94,95] dessen Phenyleinheit in *para*-Position mit einem Nitrosylderivat substituiert ist

2.5. VERKNÜPFUNG VON MAGNETISMUS MIT MOLEKULAREN SCHALTERN

(Abb. 2.19). Durch Bestrahlung wird der Singulett-Zustand des Phenylanthracens angeregt und der entstandene Triplettzustand kann mit dem Radikalzentrum ferromagnetisch wechselwirken.

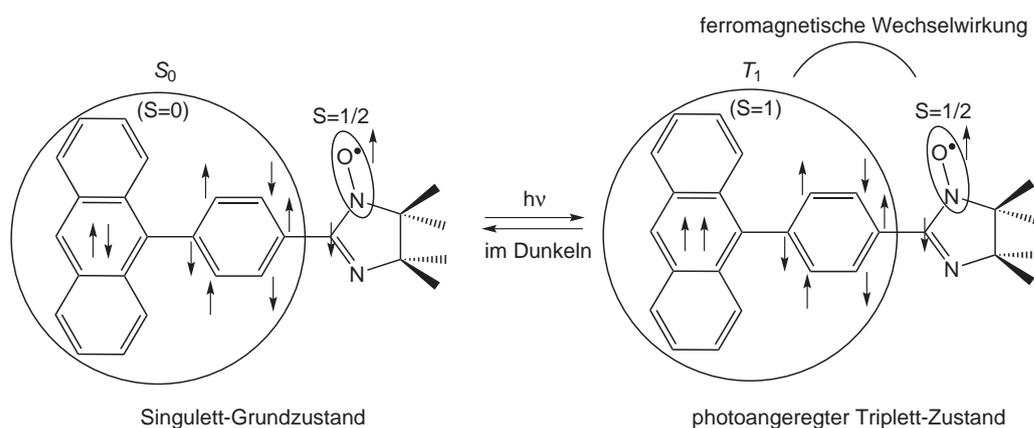


Abbildung 2.19 – Spinanordnung im Dublett-Grundzustand und im angeregten Zustand.^[91]

Der Magnetismus kann ebenfalls durch photochrome Reaktionen gesteuert werden. Die Erzeugung von Radikalen spielt auch in diesem Feld eine gewichtige Rolle. Als Beispiel sei hier die Bildung zweier Radikale durch Bestrahlung von Hexaarylbiimidazol genannt, die damit unter die photomagnetischen Moleküle fallen (Abb. 2.20).^[96]

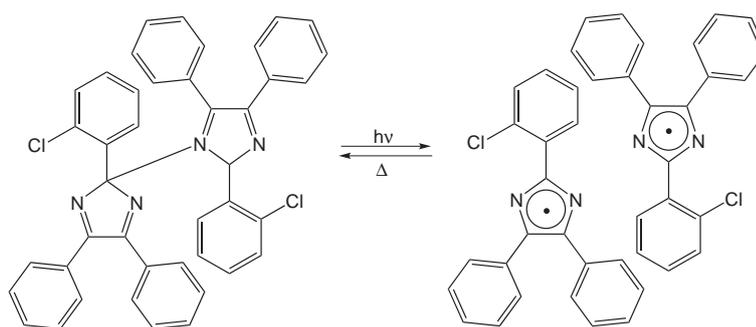


Abbildung 2.20 – Photochemische Reaktion von Hexaarylbiimidazol führt zur Bildung zweier Radikale.^[91]

Eine weitere photochrome Reaktion findet auch bei Azoderivaten statt. Die *cis-trans*-

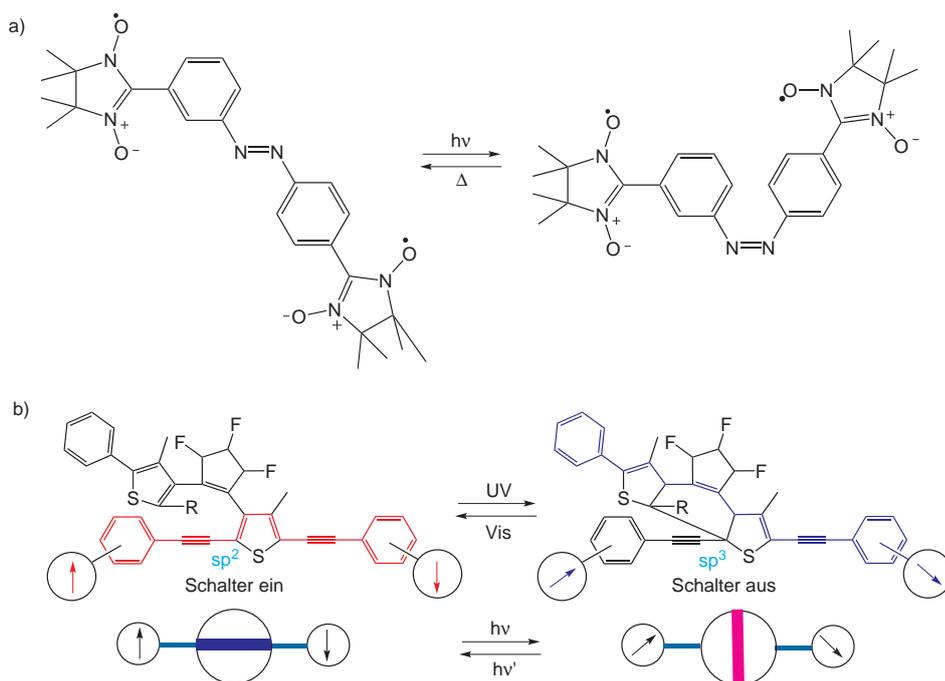


Abbildung 2.21 – Photochrome Reaktion eines a) Azo- und b) eines Diarylethen-Schalters.^[91]

Photoisomerisierung von 3,4'-bis-(4,5-dihydro-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxido-1-oxyl-3-imidazolyl-yl)azobenzols führt zu veränderten Elektronenspinresonanz-(ESR)-Signalen (Abbildung 2.21a).^[97] In anderen Verbindungen werden Diaryletheneinheiten als Optokoppler verwendet. Bestrahlung bewirkt in diesem Fall die Öffnung bzw. die Ringschlussreaktion des Diarylethensystems und damit eine Änderung der magnetischen Wechselwirkungen der beiden Radikale. In Abb. 2.21b ist eine reversible Photoreaktion eines Diarylethens mit 2,5-bis-(arylethynyl)-4-methyl-3-thienyl-Seitengruppe zu sehen.^[98]

In der anorganischen Chemie werden die meisten magnetischen Materialien aus den Elementen Eisen, Cobalt, Nickel und auch den Lanthanoiden aufgebaut. Sie weisen ein ferromagnetisches Verhalten auf. Ein typisches Beispiel für magnetische anorganische Materialien ist das Eisen(III)-hexacyanidoferrat(II/III).^[99]

Der erste Ferromagnet auf molekularer Ebene verbindet sowohl die Organik, als auch die

2.5. VERKNÜPFUNG VON MAGNETISMUS MIT MOLEKULAREN SCHALTERN

Anorganik miteinander; es handelt sich dabei um Decamethylferrocenium Tetracyanoethenid.^[100] Hier findet ein Elektronentransfer vom Decamethylferrocen zum Tetracyanoethenid statt. Die anorganischen Spinträger wie die Metallocene mit einem molekularen Schalter zu verbinden, würde einen enormen Nutzen bringen.

In unserem Arbeitskreis wurden dazu bereits erste Versuche und theoretische Rechnungen in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis HERRMANN unternommen.^[101–103] So synthetisierte A. ESCRIBANO mehrere Komplexe, in denen zwei Ferrocen- bzw. Cobaltoceneinheiten mit den molekularen Schaltern 1,2-Dithienylcyclopenten bzw. 1,2-Dithienylcyclohexen verbrückt sind. Für beide Schalter erfolgt durch Bestrahlung eine Ringschlussbildung, analog der in Abb. 2.21 dargestellten Reaktion. Das Redoxverhalten der Komplexe im geöffneten Zustand ergab jeweils, dass keine Kommunikation der Metallzentren vorhanden war. Die Bestrahlungsexperimente der Biscobalt(I)-Komplexe (Abbildung 2.22(V)) wiesen gute Ausbeuten der Zyklisierung auf, wohingegen die Biscobalt(II)- bzw. Biscobalt(III)- und Bisferrocenkomplexe (Abbildung 2.22(IV)) nur eine sehr geringe Ausbeute des zyklisierten Komplexes aufwiesen.^[104]

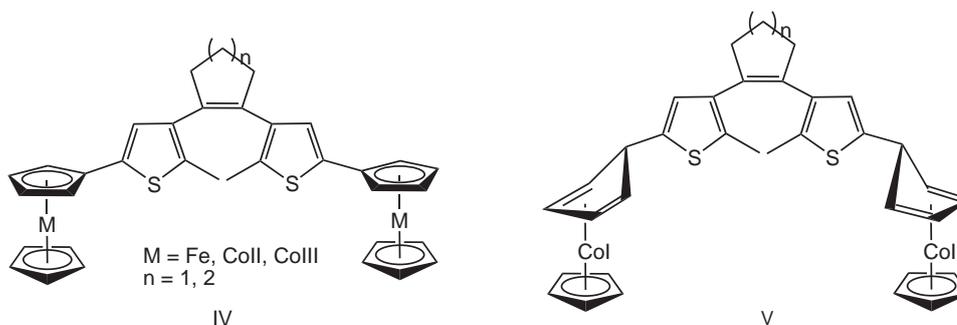


Abbildung 2.22 – Beispiele der bereits im Arbeitskreis dargestellten möglichen molekularen Schalter mit Cobaltoceniumeinheit.

Ein Grund für das gute Schalten der Biscobalt(I)-Komplexe könnte auf die Hybridisierung des Kohlenstoffatoms, das den molekularen Schalter mit dem Metallocen verbindet, zurückzuführen sein. Im Fall der Biscobalt(I)-Komplexe ist das Brückenkohlenstoffatom

sp^3 -hybridisiert, das eher eine Unterbrechung der Konjugation zwischen den paramagnetischen Zentren hervorruft, wohingegen die sp^2 -Hybridisierung der anderen Komplexe eine elektronische Kopplung zwischen Dithienylethen-Brücke und Metallocen erlaubt. Gemäß theoretischer quantenmechanischer Rechnungen (DFT) können durch die direkte Kopplung der Metallocene mit der Dithienylethen-Brücke eine große Anzahl angeregter Zustände durch Bestrahlung hervorgerufen werden, die nicht zur Ringschlussbildung führen.^[104]

3 Methoden zur Charakterisierung

3.1 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie ist eine der am häufigsten genutzten Methoden zur Untersuchung von Metall-Metall-Wechselwirkungen in gekoppelten Metallocensystemen. Diese Methode hat die Vorteile, dass sie an jedem löslichen redoxaktiven System angewendet werden kann, ohne dass es nötig ist, jede reduzierte oder oxidierte Spezies einzeln zu isolieren, da die stabilste Form der Redoxkaskade verwendet werden kann.^[105]

Der Aufbau der Messzelle besteht aus der Analyselösung und drei Elektroden: der Arbeitselektrode, der Referenzelektrode und der Gegenelektrode. An der Arbeitselektrode wird ausgehend von einem Startpotential E_i ein zeitlich linear veränderbares Potential $E(t)$ angelegt bis das Umkehrpotential E_λ erreicht ist. Bei E_λ kehrt sich das Potential um, bis es wieder das Ausgangspotential erreicht hat. Die wichtigste Variable ist bei diesem Prozess die Vorschubgeschwindigkeit $v = dE/dt$ [V/s]; diese beträgt üblicherweise 20-500 V/s.^[106]

Der Massentransport der reduzierten oder der oxidierten Spezies findet bei der Cyclovoltammetrie nur durch Diffusion statt. Um einen diffusionsbedingten Gegenstrom zu vermeiden und um die Leitfähigkeit aufrecht zu erhalten, wird der Analyselösung ein Leitsalz beigemischt. Als Leitsalz haben sich Alkalisalze und insbesondere Tetraalkylammonium-Salze, bewährt. Unter den Ammoniumsalzen hat sich Tetra-*n*-butylammoniumhexafluoridophosphat, aufgrund seiner Stabilität und seiner Löslichkeit auch in aprotischen Lösungsmitteln, hervorgetan.^[107]

Während der Messung wird eine Dreiecksspannung zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode angelegt. Der dabei entstehende Strom wird aufgezeichnet und gegen die angelegte Spannung aufgetragen. Eine Reduktion oder Oxidation der reaktiven Spezies erfolgt

durch einen Ladungstransport zur Arbeitselektrode und es wird ein zusätzlicher faradayischer Strom erzeugt. Im Cyclovoltammogramm können dann Stromspitzen (E_{pc} und E_{pa}) beobachtet werden (Abb.3.1).

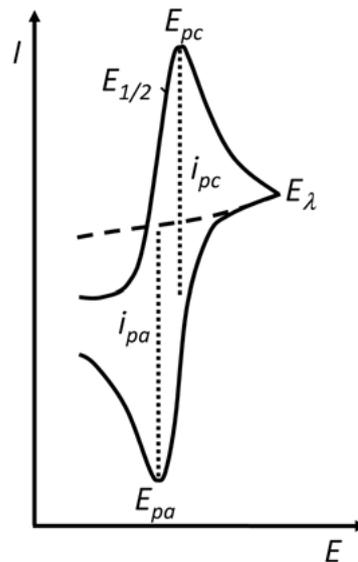


Abbildung 3.1 – Cyclovoltammogramm mit reversiblen Ladungstransfer mit kathodischem Spitzenpotential (E_{pc}), anionischem Spitzenpotential (E_{pa}), kathodischem Spitzenstrom (i_{pc}), anionischem Spitzenstrom (i_{pa}), Umkehrpotential (E_{λ}) und Halbstufenpotential ($E_{1/2}$).^[107]

Zwei verschiedene Prozesse sind während des Experiments entscheidend. Zum einen der heterogene Ladungstransport an der Elektrodenoberfläche und zum anderen der Massentransport durch Diffusion.



Wird $E(t)$ in einem Redoxsystem erhöht, wird bei einem bestimmten Potential A^{II} oxidiert, wodurch sich das Konzentrationsverhältnis an der Elektrode zugunsten von A^{III} verschiebt. Der dadurch entstehende Konzentrationsgradient bewirkt, dass ein Strom fließt. Wird die Konzentration von A^{II} minimal, ist der Strom maximal und nicht mehr von $E(t)$ abhängig, somit beginnt der kathodische Spitzenstrom (i_{pc}) wieder zu sinken. Durch die

Umkehrung des Potentials wird die Reduktion von A^{III} erreicht und die Konzentration verschiebt sich auf die Seite von A^{II} . Es wird ein anodischer Spitzenstrom (i_{pa}) beobachtet (Abb. 3.1).

Um die Redoxverhalten verschiedener Substanzen zu bewerten und vergleichen zu können, wird das Halbstufenpotential und die Peakbreite bestimmt. Das Halbstufenpotential befindet sich genau zwischen dem kathodischen und dem anodischen Spitzenpotential.

$$E_{1/2} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \quad (3.2)$$

Die Peakbreite wird durch ΔE_p bestimmt.

$$\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa} \quad (3.3)$$

Die Ergebnisse können in verschiedene Klassen eingeteilt werden: den reversiblen Prozess, den quasireversiblen und den irreversiblen Prozess (Abb. 3.2).

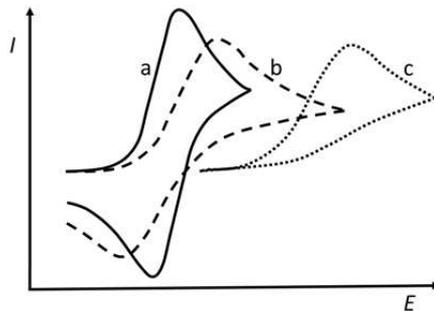


Abbildung 3.2 – Cyclovoltammogramm eines reversiblen (a), eines quasireversiblen (b) und eines irreversiblen Ladungstransfer (c).^[107]

Beim reversiblen Prozess liegt der Elektronentransport höher als der Massentransport, sodass sich an der Phasengrenze ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. Damit verläuft die Elektrodenreaktion diffusionskontrolliert und nähert sich der *NERNSTSCHE*N Gleichung an.

$$E = E^0 \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \quad (3.4)$$

Charakterisiert wird der reversible Prozess durch verschiedene Faktoren: die Spitzenpotentiale sind unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit, das Verhältnis der Stromspitzen i_{pc} und i_{pa} ist 1, was darauf zurückzuführen ist, dass die Anzahl der übertragenen Elektronen im Oxidations-, wie im Reduktionsprozess gleich groß ist und die Stromspitzen i_{pc} und i_{pa} proportional zur Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit \sqrt{v} sind. Außerdem gilt bei einer Ein-Elektronenübertragung bei Raumtemperatur:

$$\Delta E_p = \frac{2.3RT}{nF} = \frac{59}{n} \text{mV}(25^\circ\text{C}) \quad (3.5)$$

Der quasireversible Prozess ist hingegen abhängig von der Vorschubgeschwindigkeit. So ist bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten ein reversibler Prozess zu beobachten; wird allerdings die Vorschubgeschwindigkeit erhöht, ist dies nicht der Fall. Quasireversible Prozesse finden dann statt, wenn Elektronen- und Massentransport gleich groß sind. Auch wenn die Spitzenströme i_{pc} und i_{pa} mit \sqrt{v} nicht linear verlaufen, verlaufen die Spitzenpotentiale E_{pc} und E_{pa} linear zu der Vorschubgeschwindigkeit. Mit Änderung der Vorschubgeschwindigkeit können hier sowohl diffusions- als auch durchtrittskontrollierte Elektrodenreaktionen gemessen werden.

Im irreversiblen Fall ist der Elektronentransport wesentlich kleiner als der Massentransport, so dass sich an der Phasengrenze kein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen kann, und es werden nur die anodischen bzw. kathodischen Prozesse gemessen.

3.2 ROBIN-DAY-Klassifizierung

Eine wichtige Anwendung der Cyclovoltammetrie ist die Untersuchung von Organometallkomplexen. Es kann nicht nur das Redoxverhalten der Komplexe untersucht werden, sondern mit Hilfe der ROBIN-DAY-Klassifizierung ist es möglich, die elektronische Kommunikation von mehrkernigen Organometallkomplexen zu beschreiben.

Die Einteilung bezieht sich dabei auf gemischtvalente Metallzentren desselben Elements und beschreibt die Delokalisierung der Elektronen über beide Zentren. Die Delokalisierung ist dabei gleichzusetzen mit der Kommunikation der Metallzentren. In Klasse 1 findet keine Kommunikation der Metallzentren statt. Die Elektronen sind vollständig auf einen Metallkern lokalisiert und es ist nur ein reversibler Vorgang im Cyclovoltammogramm zu sehen.

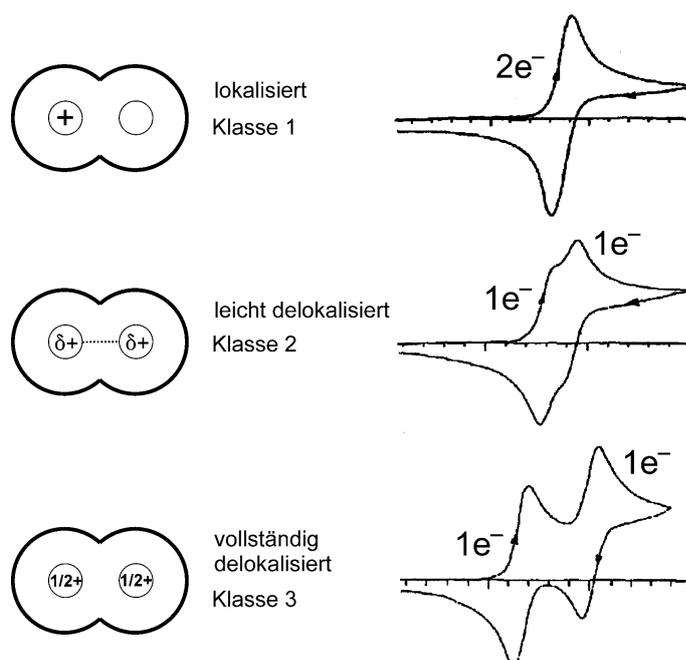


Abbildung 3.3 – ROBIN-DAY-Klassifizierung am Beispiel des Bisferrocene.

Im Komplex der Klasse 2 (Abb. 3.3) ist die Ladung leicht delokalisiert und befindet sich zwischen den beiden Metallzentren. So entsteht eine schwache Kommunikation zwischen den Metallzentren. Im Cyclovoltammogramm sind zwei Redoxprozesse zu sehen, allerdings

sind die Spitzenpotentiale nicht klar voneinander getrennt.

In der letzten möglichen Klasse 3 ist die Ladung vollständig über beide Metallzentren delokalisiert. Es besteht ein Molekülorbital, das durch beide Metallzentren beschrieben wird. Im Cyclovoltammogramm sind zwei völlig getrennte Redoxwellen zu beobachten.^[106]

4 Motivation

Reversible photochrome Umwandlungen zwischen zwei Isomeren mit unterschiedlichen Absorptionsspektren und unterschiedlichen molekularen und elektronischen Strukturen werden schon erfolgreich für die Kontrolle von Phasenzuständen in Flüssigkristallen, vom Brechungsindex, der elektronischen Leitfähigkeit, des Redoxpotentials, des Elektronentransfers, der NLO-Eigenschaften und des Faradayeffekts genutzt.^[108–118] Der Einfluss photochromer Umwandlungen auf den Magnetismus ist hingegen noch wenig erforscht; die Synthese solcher Materialien würde den Weg für viele mögliche Anwendungsgebiete eröffnen, wie die Anwendung in Bildschirmen, Speicherungs- und Informationstransfermedien, wie auch in verschiedensten Sensoren.

Im Moment gibt es zwei mögliche Strategien, um Materialien zu erhalten, die Photomodulation von Magnetismus erlauben. Zum einen werden Fragmente mit ungepaarten Elektronen mit solchen, die photochrome Elemente besitzen, vereint (Abbildung 4.1). Zum anderen gibt es den Ansatz des Zusammenbringens von photochromen Einheiten mit magnetischen Einheiten in der selben Kristallstruktur.^[119] In dieser Arbeit sollte ein Molekül dargestellt werden, dass die Photomodulation von Magnetismus ermöglicht. Dabei wurde ersterer Ansatz gewählt und ein Molekül entworfen, das den Aufbau entsprechend der Abbildung 4.1 besitzt.

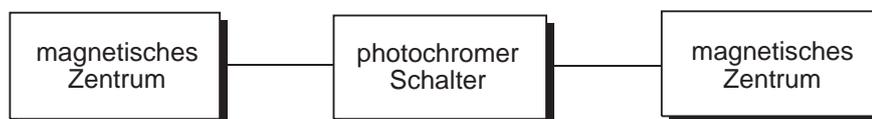


Abbildung 4.1 – Aufbau eines schaltbaren Magneten.

Als paramagnetische Einheit sollte Cobaltocen dienen, welches durch zusätzliche Methylgruppen modifiziert sein konnte. Diese sollten mit einer Azo-Brücke als photochromen Schalter verbunden werden. Die Bestimmung der Eigenschaften sollte neben den Standard-

methoden NMR, IR, MS und Elementaranalyse ebenfalls mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse und cyclovoltammetrischen Messungen erfolgen. Durch die Azo-Brücke sollte sich die Möglichkeit ergeben, eine gezielte Umwandlung von der *cis*- in die *trans*-Konfiguration und umgekehrt zu erreichen. Aufgrund des freien Elektrons auf den Metalloceneinheiten wird eine Kommunikation zwischen den Metallzentren erwartet, die in der *cis*-Konfiguration anders als in der *trans*-Konfiguration ausfallen dürfte (Abb. 4.2).

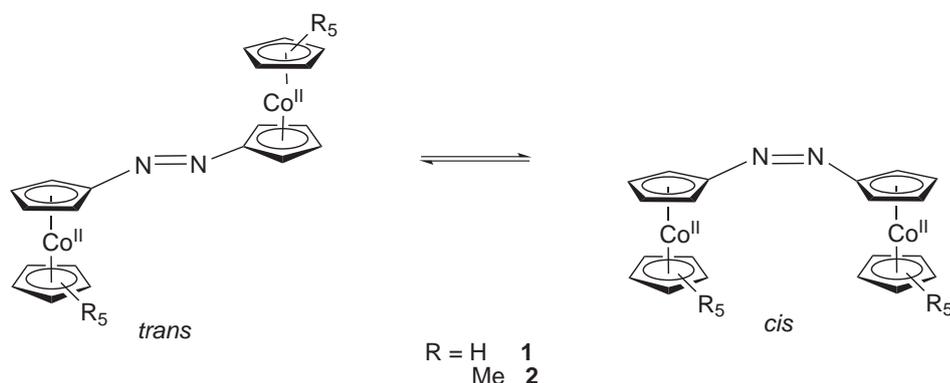
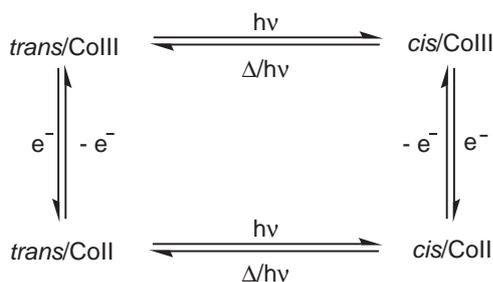


Abbildung 4.2 – Mögliche Isomere des Zielmoleküls.

Der Azoschalter kann aber nicht nur durch seine photochromen Eigenschaften geschaltet werden, sondern auch durch seine Redoxeigenschaften. Somit ergeben sich insgesamt vier mögliche Zustände (Schema 4.1). Dies eröffnet vielfältige Anwendungsmöglichkeiten des Azocobaltocens, nicht nur im Magnetismus.



Schema 4.1 – Die vier möglichen Zustände des Azocobaltocens.

Erste Untersuchungen des zum Cobaltocenium isoelektronischen Azoferrocens wiesen gute Ergebnisse auf. So wurde in CV-Untersuchungen des *trans*-Isomers eine messbare

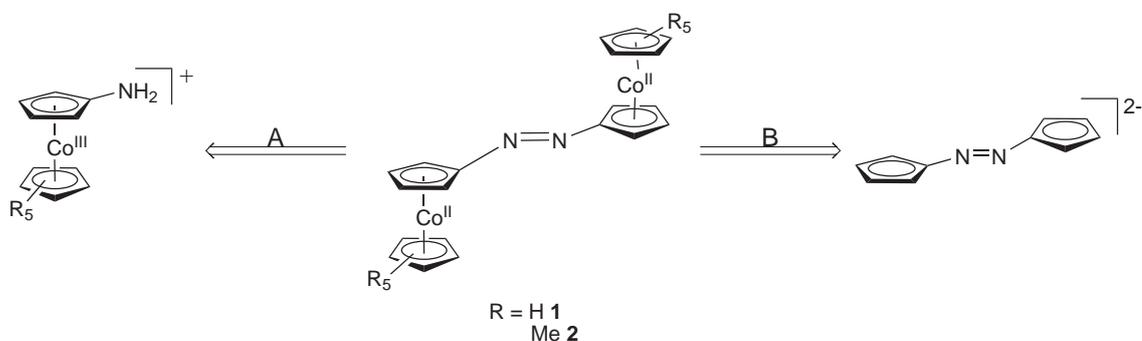
elektronische Wechselwirkung zwischen den Metallzentren detektiert, im *cis*-Isomer hingegen nicht.^[120] Dieses Ergebnis könnte auf die magnetische Kopplung in den Zielkomplexen übertragbar sein und somit gewährleisten, dass die magnetischen Eigenschaften „an“ und „aus“ - geschaltet werden können.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Synthese

5.1.1 Syntheseplanung

Zur Synthese der Zielverbindung sollten grundsätzlich zwei Wege möglich sein (Schema 5.1). Zum einen kann die Azo-Kupplung über eine Aminovorstufe des entsprechenden Metallocens erfolgen (Syntheseroute A, Schema 5.1), zum anderen können aber auch zunächst zwei Cp-Ringe durch eine Azo-Brücke gekoppelt werden und anschließend könnte das Metallzentrum eingeführt werden (Syntheseroute B, Schema 5.1). Beide Synthesewege haben ihre Vorteile. Syntheseroute A kann insbesondere beim Cobaltocen durch die leichtere Handhabung des Cobaltoceniums auf dem Weg zum Amionocobaltocen überzeugen. Syntheseroute B besticht hingegen durch ihre Vielfältigkeit. Durch den Aufbau der Brücke und das spätere Einführen des Metallzentrums könnte eine Vielzahl von Azo-verbrückten Metallocenen erhalten werden, je nach Wahl der Metallübertragungsreagenzien.



Schema 5.1 – Mögliche Syntheserouten zum Aufbau der Zielverbindungen **1** und **2**.

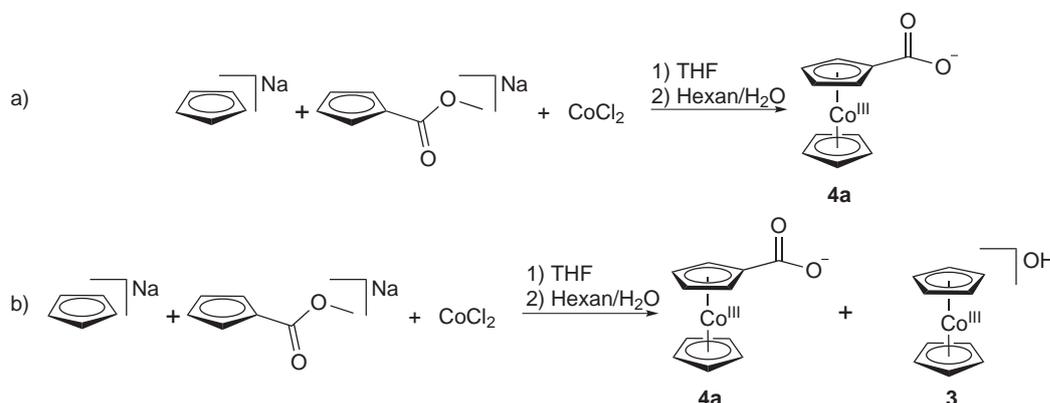
5.1.2 Syntheseroute A

In dieser konvergenten Syntheseroute sollte zunächst die Aminocobaltoceniumkomplexe synthetisiert werden. Die Synthese beginnt mit dem Carbonsäurederivat des Cobaltocens, dass in das Säurechlorid umgewandelt wird. Das Säurechlorid wird einer nukleophilen Substitutionsreaktion zum Säureazid unterworfen, das zum Carbamat umgelagert wird. Die Synthese der Säurederivate unterscheidet sich allerdings je nach Substitutionsgrad des gewünschten Amins (Schema 5.4).

Die herkömmliche Synthese von Cobaltoceniumsalzen ist die Umsetzung eines Lithium- oder Natriumcyclopentadienids mit wasserfreiem Cobaltchlorid^[121] (Schema 5.2) mit anschließender Oxidation der Cobaltocenderivate. In dieser Synthese entstehen allerdings Gemische der mono-, di- und unsubstituierten Cobaltocenkomplexe, die eine aufwendige Trennung erfordert.



Schema 5.2 – Herkömmliche Darstellung von substituierten Cobaltocenderivaten.^[122]

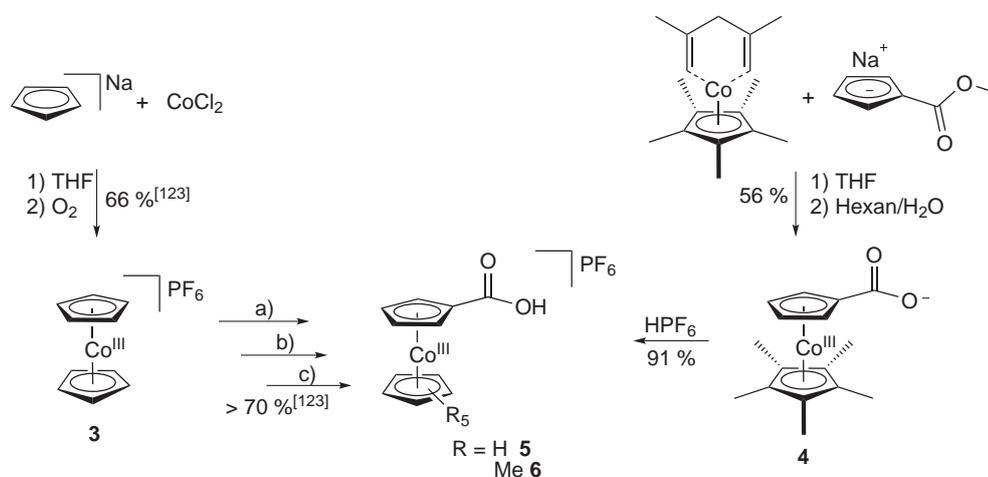


Schema 5.3 – Darstellung des Zwitterions **4a** bei a) kurzer Reaktionszeit, 12 Stunden und b) lange Reaktionszeit, 7 Tage.

Für das Cp-Derivat wurde diese Synthese dennoch getestet und so wurde Natriumcyclo-

pentadienid (NaCp) mit Natriumcyclopentadienylcarbonsäuremethylester (NaCpCOOMe) und Cobaltchlorid in abs. THF umgesetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die erhaltenen Cobalt(II)-Komplexe mit entgastem Wasser, anstelle von Luftsauerstoff, wie in der Literatur beschrieben, oxidiert. In der wässrigen Phase konnte dann je nach Dauer der Oxidationsreaktion, entweder bei kurzer Reaktionszeit das gewünschte Zwitterion **4a** oder aber bei langer Reaktionszeit ein Gemisch aus dem Zwitterion **4a** und Cobaltocenium **3** nachgewiesen werden (Schema 5.3).

Da die Ausbeute mit 10 % allerdings sehr gering war und um Produktgemische zu vermeiden, wurde bei der Darstellung des Hydroxycarbonylcobaltoceniums (**5**) auf eine Synthese von VANICEK *et al.* ausgehend von Cobaltocenium (**3**) zurückgegriffen (Schema 5.4, links).^[123]

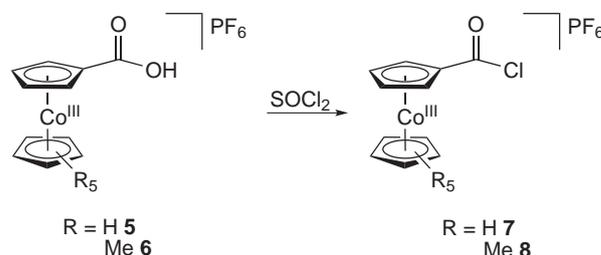


Schema 5.4 – Darstellungsmöglichkeiten der Säuren **5** und **6**. a) (H₃C)₃SiCCLi/THF b) (H₅C₆)₃CPF₆/CH₂Cl₂/*n*-Hexan c) NaF/CH₃CN, KMnO₄/CH₃CN, H₂O/HPF₆.

Im Fall des Pentamethylcyclopentadienyl-(Cp*)-Derivats **4** wurde eine CoCp*-Übertragungsreagenz verwendet.^[124,125] Dabei hat sich (1,2,3,4,5-Pentamethyl-η⁵-cyclopentadienyl)-(acetylacetonato)cobalt(II) (CoCp*(acac)) als Übertragungsreagenz bewährt. Die Darstellung des Übertragungsreagenz erfolgte ausgehend von Co(acac)₂, das mit LiCp* nach der

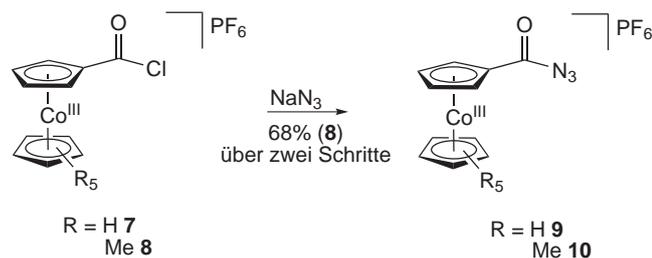
Vorschrift von BRUNEL *et al.* umgesetzt wurde.^[126] Um die Säure darzustellen, wurde $\text{CoCp}^*(\text{acac})$ mit dem Natriumsalz des Methoxycarbonylcyclopentadienyls umgesetzt.^[127] Dabei entstand zunächst das entsprechende Cobaltocen, welches durch entgastes Wasser oxidiert wurde. Durch die Zugabe des entgasten Wassers fand nicht nur die Oxidation statt, sondern es wurde durch das basische Medium gleichzeitig der Ester verseift. Dadurch wurde das Zwitterion **4** in guten Ausbeuten erhalten. Das Zwitterion wurde anschließend mit 15 %-iger Hexafluoridophosphorsäure (HPF_6) umgesetzt und die Säure **6** erhalten. Anstelle der HPF_6 kann aber auch 10 %-ige Salzsäure verwendet werden, um das entsprechende Chlorid zu erhalten. Die Ausbeuten bewegen sich dabei zwischen 80-95 %. Die Reaktionen zur Säure sind im Schema 5.4 dargestellt.

Der weitere Syntheseweg verfolgt eine von uns veröffentlichte Syntheseroute.^[128] Diese Synthese lehnt sich an eine von SHEATS und RAUSCH 1970 entwickelte Synthese für mono- und disubstituierte Cobaltoceniumsalze an.^[122] So wurde die Säure mit Thionylchlorid in das entsprechende Säurechlorid umgewandelt (Schema 5.5).



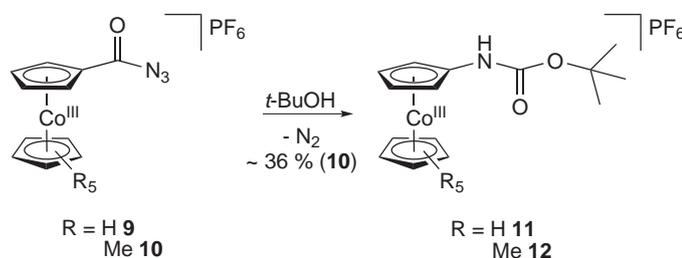
Schema 5.5 – Darstellung der Säurechloride **7** und **8**.

Die Reaktion zum wärmeempfindlichen Säureazid erfolgte durch Zugabe einer 30 %-igen wässrigen Natriumazid-Lösung. Da das Entfernen des Lösungsmittels ohne Erwärmen sehr zeitaufwendig ist, kann die Natriumazid-Lösung konzentriert werden und ein Großteil des Wasser durch abs. Acetonitril ersetzt werden. Die Ausbeuten der Reaktionen unterscheiden sich durch diese Änderung kaum, erleichtern und beschleunigen die Reinigungsschritte allerdings sehr.



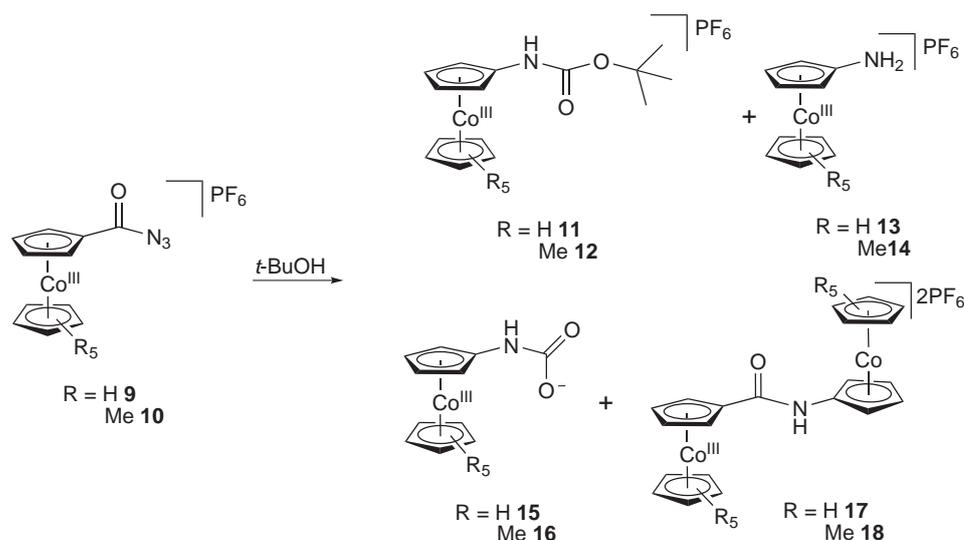
Schema 5.6 – Darstellung der Säureazide **9** und **10**.

Im nächsten Schritt wurde die Synthese von SHEATS und RAUSCH noch weiter abgewandelt. Während SHEATS und RAUSCH das Säureazid mit Schwefelsäure, Oleum und Natriumazid direkt zum Amin umsetzten, setzte INYUSHIN *et al.* verschiedene Säureazide in der Hitze nur mit Schwefelsäure um.^[65] In dieser Arbeit wurde eine mildere Synthese bevorzugt. Das Amin wurde über ein *Boc*-geschütztes Amin **11** und **12** als Zwischenstufe synthetisiert. Dabei wurde die CURTIUS-Umlagerung^[129] ausgenutzt und das Amin mit *t*-Butanol auf Höhe des Carbamats abgefangen. In der Literatur wurde eine ähnliche Synthese für 5-Amino-1,3-cyclopentadien verwendet.^[130]



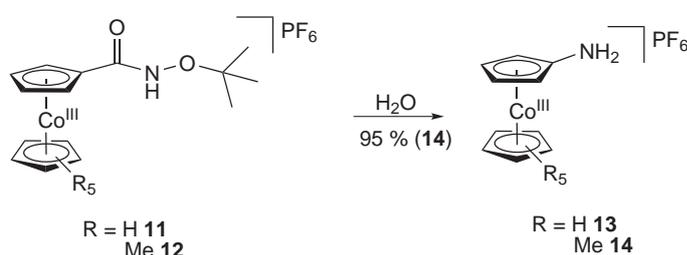
Schema 5.7 – Darstellung der Carbamate **11** und **12** aus den Azidocarbonylvorstufen.

Für diese Reaktion wurden die teilweise große Ausbeuteverluste in der gesamten Syntheseroute festgestellt. Dies ist auf die Entstehung mehrerer Produkte zurückzuführen. So wird bei Anwesenheit von Spuren von Wasser zunächst Carbaminsäure gebildet, welche sich durch Wärme weiter umlagert und somit in der Lage ist, CO_2 abzuspalten, sodass das Amin **13** bzw. **14** entsteht. Dieses Produkt sollte erst im nächsten Schritt erhalten werden.



Schema 5.8 – Erhaltene Produkte durch die CURTIUS-Umlagerung.

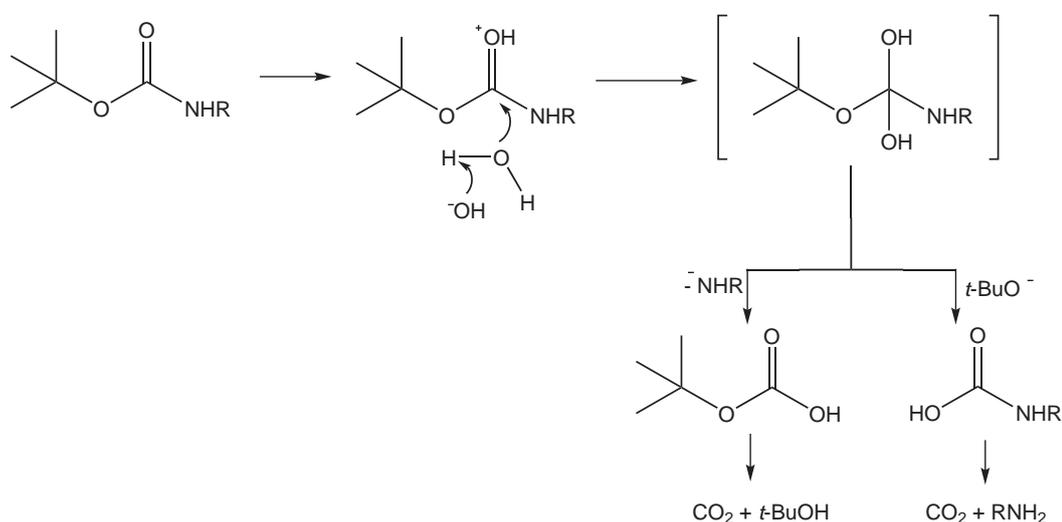
Die entstehende Carbaminsäure kann aber auch ein Proton abspalten. Die negative Ladung wird durch das Cobaltkation stabilisiert und es bildet sich ein Zwitterion **15** und **16**. Dieses Zwitterion konnte NMR- und Massenspektrometrisch für **15** nachgewiesen werden und es wird davon ausgegangen, dass es ebenfalls bei der methylierten Verbindung **16** gebildet wird. Außerdem kann sich noch ein drittes Nebenprodukt bilden. Es handelt sich um zwei mit einem Amid-verbrücktes Cobaltoceniumsals **17** und **18**. Die beiden Amide **17** und **18** und ein weiteres **30** konnte in weiteren Synthesen gezielt hergestellt werden (Kapitel 5.1.8).



Schema 5.9 – Darstellung der Amine **13** und **14**

Nach säulenchromatographischer Reinigung mit Acetonitril an Aluminiumoxid, wurde

das Carbamat gespalten und das Amin **13** und **14** erhalten. Die Abspaltung der *Boc*-Gruppe wurde zunächst nach GLASS *et al.*^[130] mit verschiedenen Säuren und auch Säurekonzentrationen getestet. Mit dieser Methode konnte allerdings das Amin nicht isoliert werden, da es vermutlich zum einen zum Austausch des Gegenions kam und sich zum anderen Ammoniumsalze bildeten. Schließlich wurde nach einer Synthese nach WANG *et al.* verfahren. Diese veröffentlichten 2009 eine Methode, mit der Stickstoffatome aromatischer Systeme in siedendem Wasser von ihrer Schutzgruppe befreit werden können.^[131]



Schema 5.10 – Vorschlag zum Mechanismus der Hydrolyse der Carbamate **11** und **12** mit Wasser.

Das Wasser wirkt als dualer Säure/Basen-Katalysator. Die Abspaltung kann über zwei verschiedene Wege geschehen. Zunächst wird das Carbamat durch Protonierung der Carboxylgruppe aktiviert, ein weiteres Wassermolekül wird addiert und ein tetraedrisches Intermediat, ein Diol, wird gebildet (Schema 5.10). Anschließend wird ein Amidion bzw. *t*-Butyloxid freigesetzt. Die verbleibende Carbaminsäure und *t*-Butyloxidcarbonsäure zerfallen weiter und setzen CO_2 frei.^[131]

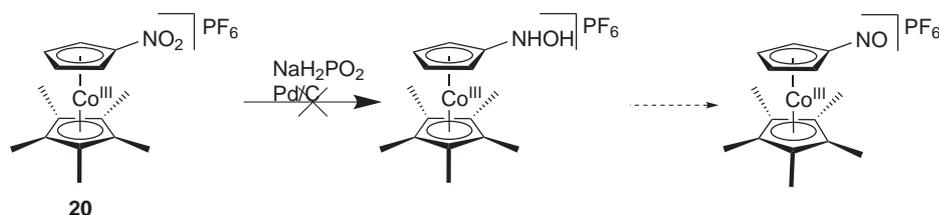
5.1.3 Kupplungsversuche zur Azoverbindung

Azokupplungen sind auf verschiedenen Wegen möglich und schon vielfältig untersucht worden, insbesondere an Anilin. Die beste Möglichkeit, die Azo-Brücke zu bilden, ist eine Kondensationsreaktion zwischen einem Amin und einer Nitrosylverbindung, da bei dieser Reaktion keine Nebenprodukte zu erwarten sind. Um diese Reaktion durchführen zu können, muss das Amin zunächst zur Nitrosylverbindung oxidiert werden. Die Oxidation war weder mit $\text{MoO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOH}$ ^[132] noch mit Oxone^[133] erfolgreich. Bei der Reaktion mit $\text{MoO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOH}$ konnte nach der Reaktion nur ein schwarzer nicht identifizierbarer Feststoff isoliert werden; bei der zweiten Reaktion mit Oxone lief keine Reaktion ab und das Edukt wurde wieder isoliert.

Tabelle 5.1 – Kupplungsversuche

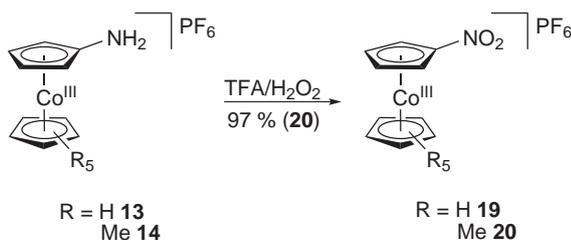
Katalysator	Lösungsmittel	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
O_2/CuBr ^[134]	Toluol/Pyridin	20 h, 60°C	Edukt isoliert
CuCl ^[134]	Toluol/Pyridin	20 h, 60°C	Edukt isoliert
CuCl ^[134]	Pyridin/Acetonitril	4 h, RT; 20 h, Rückfluss	Edukt + X
CuCl ^[134]	Pyridin	16.5 h, 60°C	Edukt isoliert
CuI ^[134]	Pyridin/Toluol	20 h, 60°C	Edukt isoliert
$\text{CuSO}_4/\text{KMnO}_4$ ^[135]	Acetonitril	20 h, RT	Edukt isoliert
MnO_2 ^[136]	Wasser	5 h, Rückfluss	Edukt + X
MnO_2 ^[136]	Acetonitril	bis zu 4 d, RT; 20 h, Rückfluss	Edukt + X

In der Literatur^[134–136] erzielten die in Tabelle 5.1 zusammengefassten Katalysen gute bis sehr gute Ergebnisse bei der Umsetzung von Anilin zu Azobenzol. Die Reaktionsbedingungen und auch die Lösungsmittel aus den Literaturvorschriften wurden variiert oder angepasst; trotzdem wurde in den meisten Fällen nur das Edukt zurückgewonnen. Nur bei der Synthese mit CuCl in Pyridin und Acetonitril und bei den beiden Reaktionen mit Braunstein in Acetonitril konnten im NMR-Spektrum einige neue kleine Signale beobachtet werden, wobei diese keiner Verbindung zugeordnet werden konnten.



Schema 5.12 – Versuch der Darstellung von Nitrosylamin.

Die Oxidationen des Amins **14** führten zur Nitroverbindung **19** und **20**. Am effektivsten war dabei die Umsetzung mit 30 %-igem Wasserstoffperoxid und Trifluoressigsäure nach einer abgewandelten Synthese von CHAMBERS *et al.* (Schema 5.11).^[137] Diese Synthese gelang sowohl mit der methylierten Verbindung **14**, als auch mit dem unmethylierten Cobaltoceniumderivat **13**, wie bereits in der Literatur erwähnt.^[122]

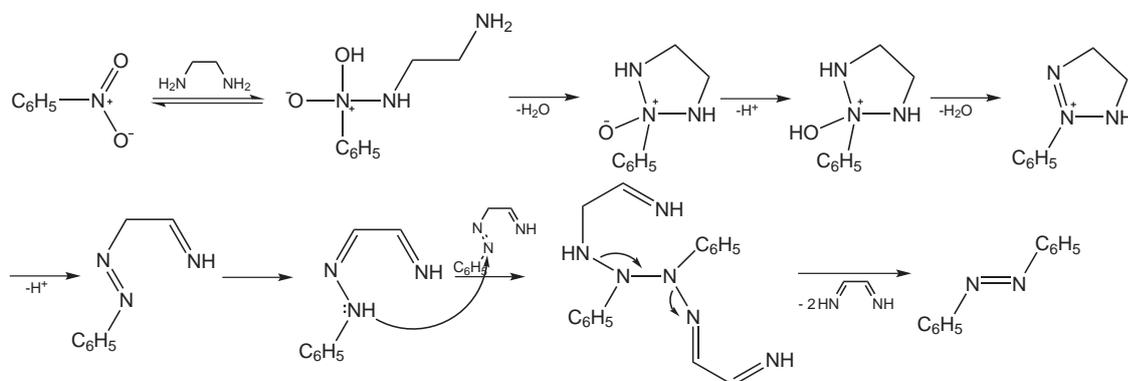


Schema 5.11 – Darstellung der Nitroverbindung **19** und **20**.

Da die Oxidation zur Nitrosylverbindung nicht gelang, wurde ein reduktiver Weg über die Nitroverbindung **20** eingeschlagen. Verbindung **20** sollte dabei mit NaH_2PO_2 und Pd/C umgesetzt werden, um zunächst das Hydroxylamin und anschließend die Nitrosylverbindung zu erhalten (Schema 5.12).^[138] Die Reaktion verlief nicht wie erwartet, aber im Massenspektrum entsprach ein Signal bei 544 Dalton dem Azo-verbrücktem Zielmolekül **2**⁺. Das Zielmolekül **2** konnte allerdings nicht isoliert werden und auch bei einem erneuten Versuch konnte kein Azo-verbrücktes Zielmolekül mehr nachgewiesen werden.

Ausgehend von Nitrobenzol sind in der Literatur ebenfalls verschiedene reduktive Azokupplungen beschrieben worden.^[139–141] Einige wurden auf die Nitrocobaltoceniumderivate übertragen. So wurde von CHUNG *et al.* eine Reduktion der Nitrogruppe am Benzol mit

Ethylendiamin in guten Ausbeuten von 75 % beschrieben.^[142] Die Reaktion hätte nach im Schema 5.13 abgebildeten und von CHUNG postulierten Mechanismus ablaufen können.



Schema 5.13 – Vorgeschlagener Mechanismus der Bildung der Azobrücke mit Hilfe von Ethylendiamin.^[142]

Bei der Umsetzung von Nitrocobaltocenium **20** mit Ethylendiamin wurde ein sofortiger Farbumschlag von gelb zu tieforange beobachtet. Anschließend wurde, analog zur Literatur, die Lösung zum Rückfluss erhitzt. Dabei entstand ein farbloser, unlöslicher Feststoff. Dieser wurde filtriert und das Filtrat mit Chloroform versetzt, um eine Kristallisation des Produktes zu erreichen. Allerdings kristallisierte kein Produkt aus. Daraufhin wurde das überschüssige Ethylendiamin entfernt und eine hochviskose Flüssigkeit erhalten. Diese Flüssigkeit konnte nicht charakterisiert werden, da sich mehrere Signalsätze überlagerten. So konnten verschiedene Dubletts, Triplets und Singulets zwischen 2.5-3.5 ppm (vermutlich Ethylendiaminderivate), mehrere Singulets bei 2.8-2.9 ppm (Cp^*) und zwischen 4.3-4.8 ppm Triplets des substituierten Cp-Rings detektiert werden. Auch konnten im Bereich von 7.5-8.0 ppm mehrere Singulets beobachten werden, die evtl. auf ein $\text{R}_2\text{N}-\text{N}=\text{CH}-\text{Alkyl}$ -Proton schließen lassen.

Es sind allerdings verschiedene Reaktionsverläufe möglich. So könnte zum einen Ethylendiaminocobaltocenium und zum anderen ein mit Ethylendiamin verbrückter dinuklearer Komplex (s. Abb. 5.1) in einer nukleophilen Substitution entstanden sein (Kapitel 5.1.6)

oder es könnten sich verschiedene Zwischenprodukte aus dem Reaktionsmechanismus Abb. 5.13 gebildet haben.

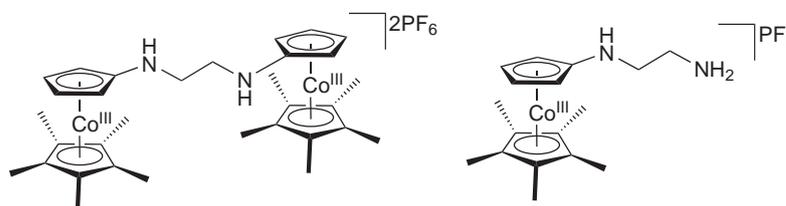


Abbildung 5.1 – Mögliche, durch nukleophile Substitution entstandene Produkte.

Weitere reduktive Azokupplungen wurden abschließend mit NaBH_4 durchgeführt. In der Literatur beschrieben HUTCHINS *et al.*^[140] die Synthese von aromatischen Azo- oder Azoxyderivaten mit NaBH_4 . Das Lösungsmittel wurde von DMSO in der Originalvorschrift auf Methanol gewechselt und das Reduktionsmittel zur Nitroverbindung **20** gegeben. Es erfolgte allerdings eine Reduktion bis zum Amin; nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur konnte im Rohprodukt nur das Amin detektiert werden. Dasselbe Ergebnis wurde bei einer analogen Reaktion mit Magnesium und Triethylammoniumformiat erreicht (Schema 5.2).^[143]

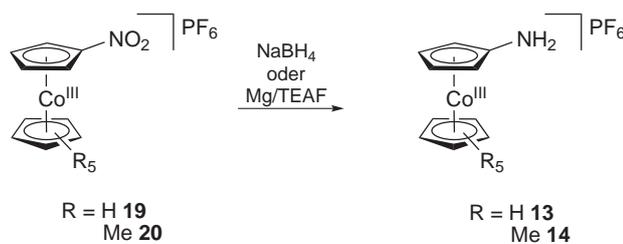
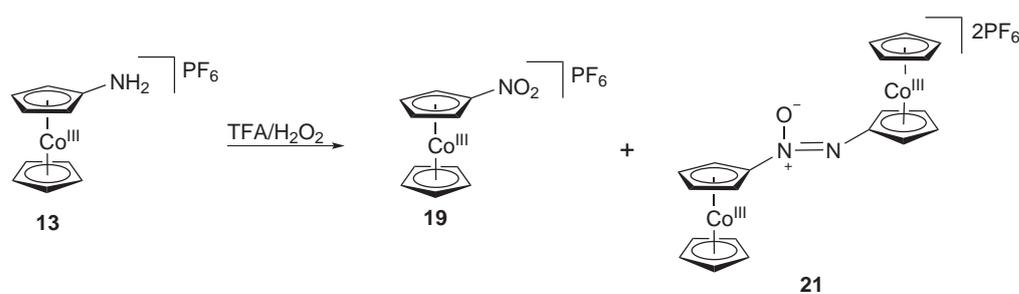


Abbildung 5.2 – Versuchte Reduktion der Nitroverbindungen **19** und **20**.

5.1.4 Die Darstellung der Nitroverbindungen **19** und **20** und ihre Varianten

Nach wiederholter Synthese der Nitroverbindungen **19** und **20** wurde festgestellt, dass die Umsetzung des Aminocobaltoceniums zur Nitroverbindung unterschiedlich erfolgt war und sich die Cp*-Derivate während der Reaktion anders als die Cp-Derivate verhalten. So wurden die Reaktionsbedingungen variiert und das Rohprodukt untersucht und die Produktverhältnisse im NMR-Spektrum miteinander verglichen. Aufgefallen ist dabei, dass für das Cp-Derivat als einziges Nebenprodukt die Azoxyverbindung **21** entsteht, wohingegen im Cp*-Derivat noch weitere Neben- bzw. auch Hauptprodukte, wie die Nitrosylverbindung **23** und auch das gewünschte Produkt die Azoverbindung **2**, dargestellt werden können. Im Vergleich zueinander ist ebenfalls aufgefallen, dass beim Cp-Derivat mit höheren Konzentrationen gearbeitet werden konnte, ohne dass ein Nebenprodukt zu beobachten war. Im Folgenden werden die beiden Reaktionen ausgehend von Verbindung **13** bzw. **14** im Einzelnen besprochen.

Ausgehend vom Cp-Derivat **13**



Schema 5.14 – Darstellung der Nitroverbindung **19** inklusive Nebenprodukt.

Die besten Ergebnisse der Darstellung der reinen Nitroverbindung **19** wurden ausgehend vom Cp-Derivat **13** mit einer Konzentration von ca. 70 mmol/L und einer Reaktionszeit von 20 Stunden erreicht. Unter diesen Bedingungen kam es zu einer vollständigen Umsetzung des Amins zur Nitroverbindung. Deutlich kürzere Reaktionszeiten von ca. zwei Stun-

den und ähnlichen Konzentrationen ergaben, dass sich zunächst auch das Azoxyprodukt **21** bildete. Es entstand ein Produktverhältnis von Nitro:Azoxy ca. 1:0.1. Ob die Zugabe des TFA/H₂O₂-Gemisches langsam oder schnell erfolgte, spielte keine Rolle. Höhere Konzentrationen hingegen förderten die Bildung des Azoxyproduktes; so wurde bei einer knapp doppelt so hohen Konzentration ein Verhältnis von 1:0.2 Nitro:Azoxy erhalten. Bei den Produktgemischen fiel auf, dass die Löslichkeit in Acetonitril schlechter wurde und sich im Rückstand die Azoxyverbindung anreicherte. Die höchsten Ausbeuten an der Azoxyverbindung **21** wurden aus zwei verschiedenen Reaktionen erhalten: Zum einen in einer Reaktion mit einer Konzentration von 0.6 mol/L bezogen auf das TFA/H₂O₂-Gemisch, welchem zusätzlich noch 5 mL Wasser zugegeben wurden und einer Reaktionszeit von 19h; das Nitro:Azoxy-Verhältnis betrug am Ende 0.68:1. Zum anderen wurde ein gutes Ergebnis in einer Reaktion erhalten, in der das TFA/H₂O₂-Gemisch langsam zu einer wässrigen Lösung des Amins getropft wurde. Die Reaktion war nach zwei Stunden noch nicht ganz abgeschlossen, das Verhältnis betrug 1:1.03:1.09 (Azoxy:Nitro:Amin). In Tabelle 5.2 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

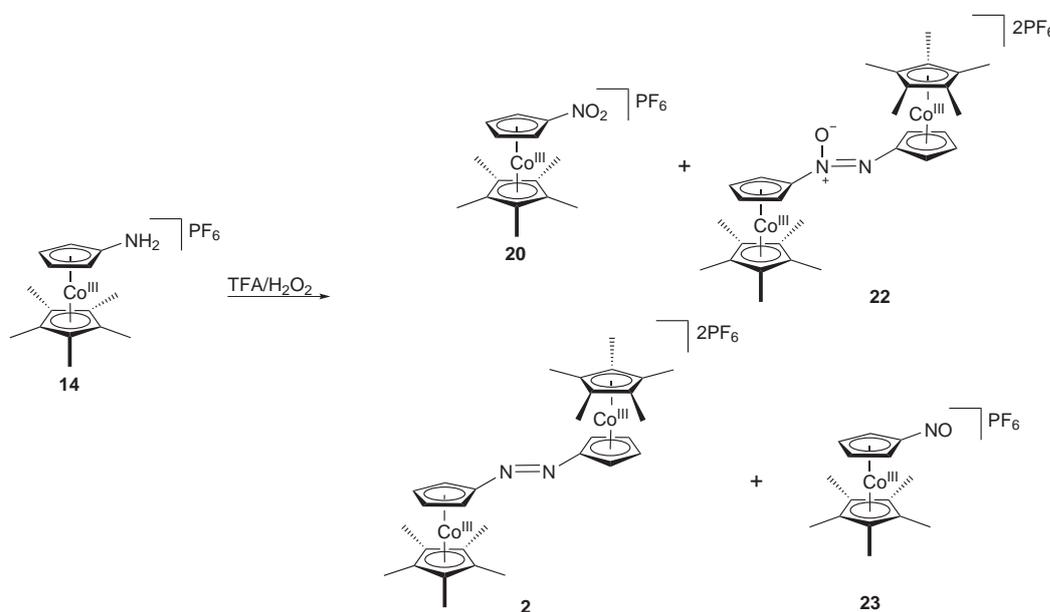
Tabelle 5.2 – Reaktionsbedingungen für die Entstehung der Cp-Derivate.

Edukt	TFA/H₂O₂	Rkt-Zeit	Anmerkung	Produkte
150 mg (0.40 mmol)	3 mL, 3 mL (66 mmol/L)	20.30 h	-	Nitro
151 mg (0.39 mmol]	3 mL, 3 mL (65 mmol/L)	2 h	langsam zuge- tropft	Nitro:Azoxy:Amin 1:0.07:0.02
200 mg (0.53 mmol)	3 mL, 3 mL (88 mmol/L)	2 h	-	Nitro:Azoxy 1:0.1
2.28 g (6.07 mmol)	5 mL, 5 mL) (0.60 mol/L)	19 h	5 mL Wasser	Azoxy:Nitro 1:0.68
161 mg (0.42 mmol)	6 mL, 6 mL (35 mmol/L)	2 h	Amin in 12 mL Wasser vorgelegt	Azoxy:Nitro:Amin 1:1:1

Die Trennung des Gemisches erfolgte zunächst durch Auswaschen des Amins mit Wasser und anschließender säulenchromatographischer Trennung der Azoxyverbindung und der Nitroverbindung an Aluminiumoxid mit dem Laufmittel Acetonitril.

Ausgehend vom Cp*-Derivat

Anders als im Fall des Cp-Derivats war für das Cp*-Derivat nicht nur die Bildung der Nitroverbindung **20** und Azoxyverbindung **22** zu beobachten, sondern es wurden mehr Produkte erhalten. Zusätzlich entstanden hier noch die Azoverbindung **2** und die Nitrosylverbindung **23**. Das beste Ergebnis zur Darstellung der reinen Nitroverbindung konnte bei Verbindung **20** mit einer Konzentration von 12 mmol/L der Verbindung **14** in TFA/H₂O₂ und einer Reaktionszeit von zwei Stunden erreicht werden. Es war ein quantitativer Umsatz ohne Nebenprodukte zu beobachten.



Schema 5.15 – Darstellung der Nitroverbindung **20** inklusive Nebenprodukten.

Eine höhere Konzentration mit 20 mmol/L des Aminocobaltocenium **14** in TFA/ H₂O₂ und einer etwas verlängerten Reaktionszeit von zwei Stunden auf drei Stunden wurde ebenfalls die reine Nitroverbindung **20** erhalten. Wird die Konzentration weiter erhöht, entstehen Nebenprodukte, wie die Azoxy- **22**, Azo- **2** oder Nitrosylverbindung **23** (Schema 5.15).

In Tabelle 5.3 sind Beispiele der Ergebnisse mit verschiedenen Konzentrationen des Amins

Tabelle 5.3 – Reaktionsbedingungen für die Entstehung der Cp*-Derivate.

Edukt	TFA/H₂O₂	Rkt-Zeit	Produkte
106 mg (0.25 mmol)	10 mL, 10 mL (12 mmol/L)	2.15 h	Nitro
282 mg (0.67 mmol]	8 mL, 8 mL (42 mmol/L)	4 h	Nitro:Azo 1:0.2
201 mg (0.47 mmol)	3 mL, 3 mL (79 mmol/L)	2 h	Nitro:Azoxy 1:0.25
207 mg (0.48 mmol)	6 mL, 6 mL) (41 mmol/L)	2 h	Azo:Azoxy:Nitro:Nitrosyl 1:0.42:0.42:0.94

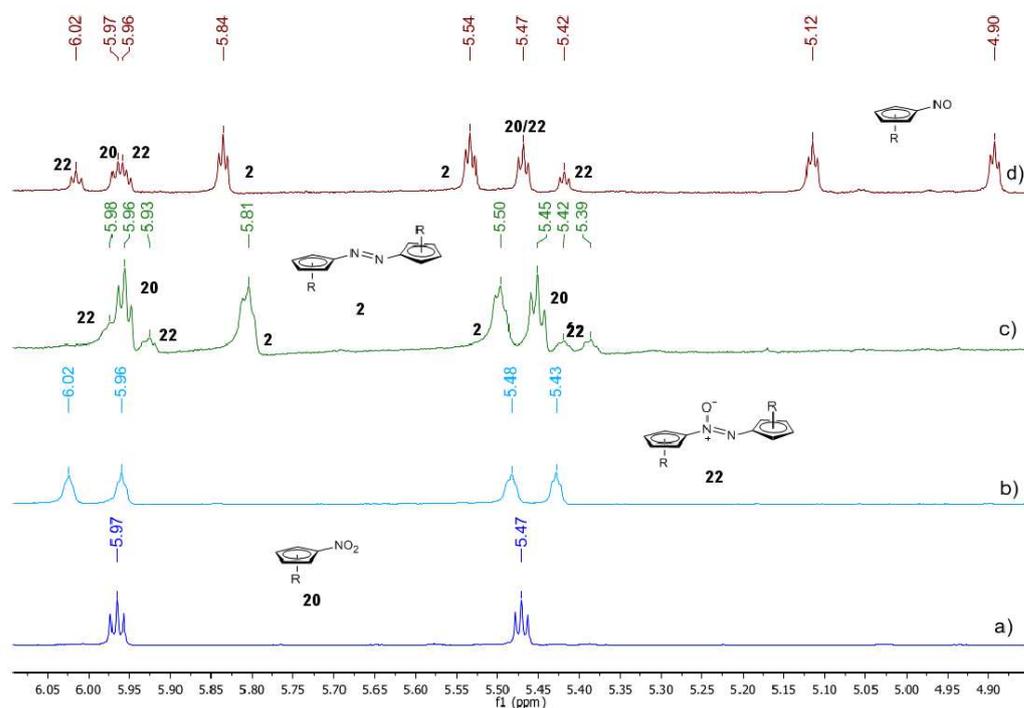
14 in TFA/H₂O₂ zusammen gefasst. Als Resumé kann festgestellt werden, dass sich bei niedrigen Konzentrationen bevorzugt die Nitro-Verbindung bildet.

Konzentrationen bei ca. 40 mmol/L wird das Azoprodukt am ehesten gebildet, wobei verschiedene Nebenprodukte beobachtet werden können. Ein Produktgemisch von Nitro- und Azoverbindung wird bei vier Stunden Reaktionszeit erhalten. Hingegen entsteht ein Gemisch der Azo-, Azoxy-, Nitro- und Nitrosylverbindung bei gleichen Reaktionsbedingungen, aber bei einer kürzeren Reaktionszeit von zwei Stunden.

Dieses Gemisch ließ sich allerdings nicht voneinander trennen. Durch Extraktion der DCM-Phase mit Wasser wurde versucht, die Trennung der mono- von dinuklearen Komplexen zu erreichen. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten allerdings keinerlei Veränderung des Produktverhältnisses in der wässrigen bzw. organischen Phase.

Sehr hochkonzentrierte Ansätzen mit ca. 80 mmol/L wird die Azoverbindung und auch die Nitrosylverbindung oxidiert und es ist nur noch ein Gemisch von Nitro- und Azoxyverbindung zu beobachten. Diese beiden kann man leicht von einander trennen, indem das Gemisch in DCM aufgenommen wird und anschließend mit Wasser extrahiert wird. Die Azoxyverbindung befindet sich dann in der wässrigen Phase.

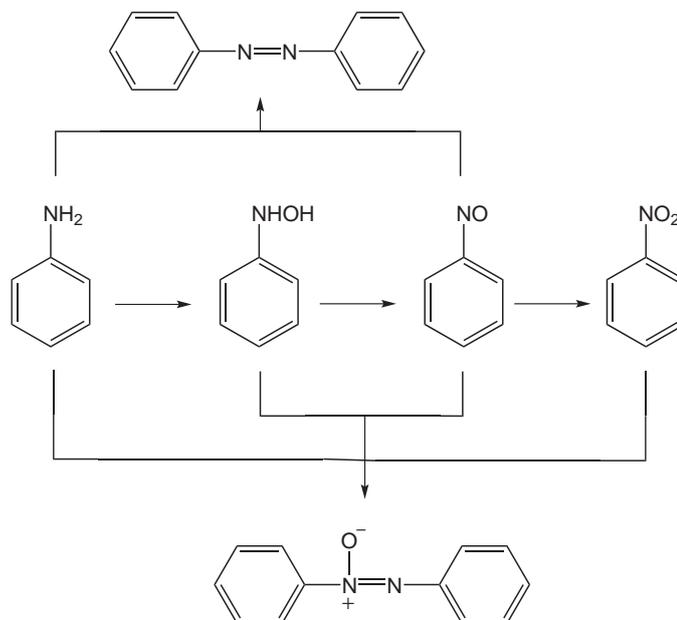
Die Bildung weiterer Produkte war zu erwarten, wenn man sich den Mechanismus der Oxidation an Anilin ansieht. In Schema 5.17 ist die Oxidation zusammengefasst. So wird das Amin zunächst über das Hydroxyaminobenzol zum Nitrosylbenzol und am Ende zu Nitrobenzol oxidiert. Die entstehende Zwischenprodukte können wiederum auch miteinander reagieren und zwei weitere Produkte bilden. So reagiert Anilin mit Nitrosylbenzol zu Azobenzol und das Hydroxylamin mit der Nitrosylverbindung zu Azoxybenzol.



Schema 5.16 – NMR-Verschiebungen der Pseudotriplets (*pt*) bei RT in Acetonitril bei verschiedenen Reaktionsbedingungen. Im Gemisch sind die Signale leicht verschoben, die Isotopenpeaks in der Masse konnten aber zugeordnet werden. a) Die reine Nitroverbindung **20** erhalten bei einer Reaktionszeit von zwei Stunden und einer Konzentration von ca. 12 mmol/L. b) Die reine Azoxyverbindung **22** nach Extraktion der DCM-Phase mit Wasser. Reaktionsbedingungen: 2 h, 79 mmol/L. Azoxy und Nitro im Verhältnis 1:0.25. c) Produktgemisch aus Nitro, Azoxy und Azo (0.8:0.2:1.1) bei einer Reaktionszeit von 2.30 h und einer Konzentration von 42 mmol/L. d) Produktgemisch aus Nitro, Azoxy, Azo und Nitrosyl (0.4:0.4:1:0.9) bei einer Reaktionszeit von 2 h und einer Konzentration von 41 mmol/L.

Diese Reaktion zu kontrollieren, stellte sich auf die Cobaltoceniumsals übertragen, als sehr schwierig heraus. So gelang es zwar, durch bestimmte Konzentrationsänderungen oder

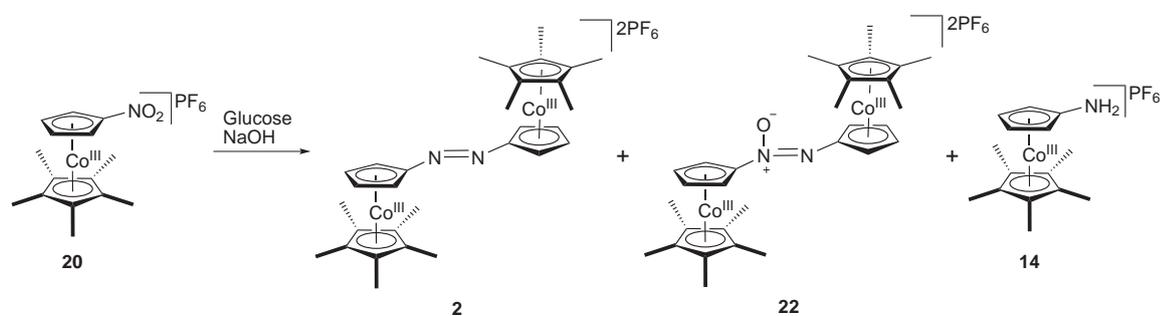
aber auch Zugabevariationen Produkte bevorzugt zu erhalten, eine gezielte Synthese der Zielprodukte in der Umsetzung der Aminoderivate gelang, außer für die Nitroverbindungen **19** und **20**, nicht.



Schema 5.17 – Mögliche Oxidationswege vom Amin zur Azoxyverbindung.

5.1.5 Reduktion der Nitrogruppe mit Glucose

Die Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen im basischen Medium mit Glucose ist schon seit langem bekannt und auch vielseitig erforscht worden. Das erste Mal erwähnt wurde die Synthese von Azoxybenzol durch die Reduktion mit Glucose 1931 von BIGELOW und PALMER^[144]. MUKHERJEE^[145] wandelte die Synthese leicht ab und erhielt dadurch die Azoverbindung. Die Abwandlung bestand darin, dass MUKHERJEE die Reaktionslösung nicht nach Zugabe der Glucose für zwei Stunden auf 100 °C erhitzte, sondern die Glucoselösung und die Nitroverbindung zusammen mit der Natronlauge jeweils auf 70 °C erhitzte und zusammenfügte und zum Ausfällen kühl stellte. Beide Wege führten zu guten Ausbeuten von Azobenzol. Die Synthese von MUKHERJEE wurde auf das Cobaltoceniumsystem übertragen und angepasst. Dabei stellte sich erneut ein großer Unterschied im Verhalten der Cp-Derivate **19** gegenüber der Cp*-Derivate **20** heraus. Während es beim Cp-Derivat **19** in der Reaktion zu einer nukleophilen Substitution der Nitrogruppe kam, wurde das Cp*-Derivat wie erwartet reduziert. Die nukleophile Substitution wird in Kapitel 5.1.6 genauer besprochen.



Schema 5.18 – Reduktion mit Glucose.

Das Nitrocobaltocenium **20** wurde analog zur oben erwähnten Reaktion in einer Natriumhydroxidlösung erwärmt. In der Wärme wurde eine ebenfalls erwärmte Zuckerlösung dazu gegeben und verschieden lang gerührt. Umso heißer die Lösung war und um so länger die Lösung bei der Temperatur gehalten wurde, desto weniger Azoxy- bzw. Azoverbindung konnte beobachtet werden. So wurde in einer Lösung, die auf 100 °C erhitzt wurde,

KAPITEL 5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

hauptsächlich Amin und etwas Hydroxylamin nachgewiesen. In einer Lösung die 5 Min. bei 70 °C gerührt wurde, konnte sowohl noch die Nitro- **20**, aber auch die Azo- **2**, Azoxy- **22** und die Aminverbindung **14** durch NMR-Verschiebungen nachgewiesen werden. Rührte die Reaktionslösung allerdings 30 min. bei 70 °C, konnte nur noch das Amin spektroskopisch nachgewiesen werden. Der Versuch, die Produkte zu isolieren, erfolgte durch Fällung. Bei konzentrierten Lösungen fiel sofort ein bräunlicher Niederschlag aus, weniger konzentrierte Lösungen wurden zunächst eingengt. Die Lösungen wurden anschließend zur vollständigen Fällung im Kühlschrank aufbewahrt. Anschließend wurde die Suspension filtriert. Im Filtrat war das Amin **14** zu finden, im Rückstand konnten neben dem Amin **14** auch die Verbindung **2** und Verbindung **22** beobachtet werden.

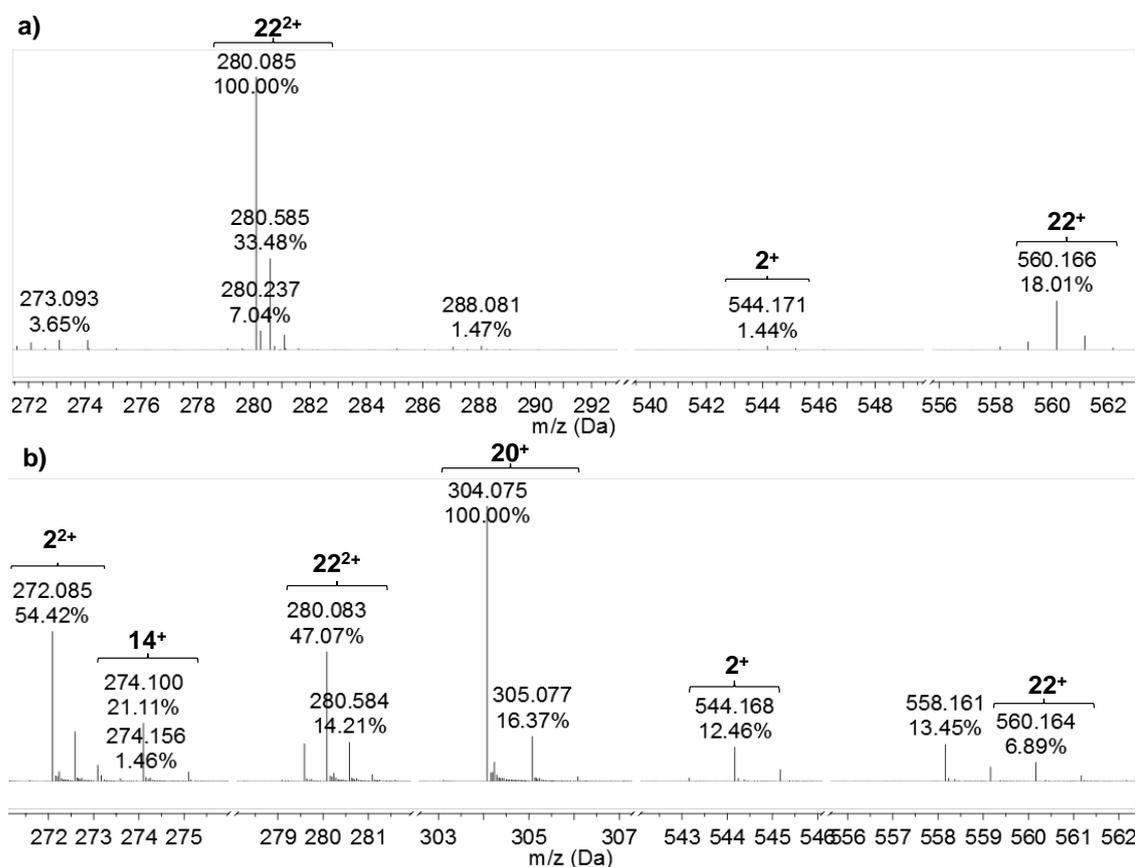


Abbildung 5.3 – a) Isotopenverteilung der reinen Azoxyverbindung **22** in der ESI-Massenspektrometrie. b) Isotopenverteilung des während der Reduktion der Nitroverbindung entstandenen Rohproduktes in der ESI-Massenspektrometrie.

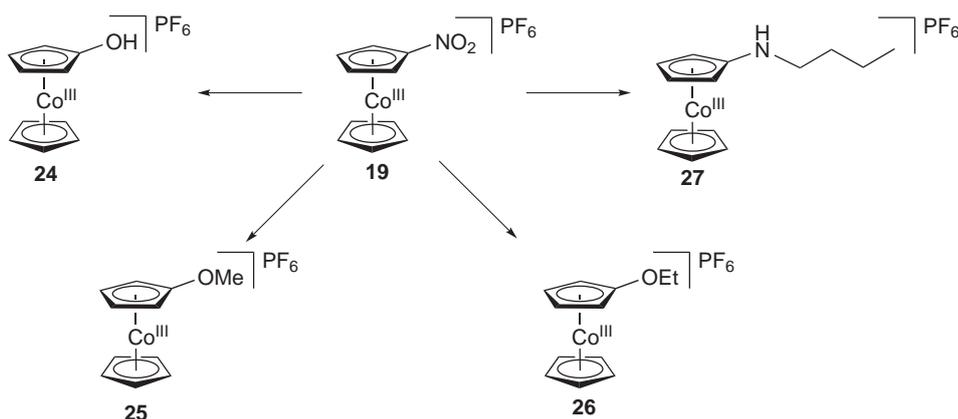
Die mono- und dinuklearen Komplexe voneinander zu trennen, gelang durch das langsame Fällen des dinuklearen Komplexes in einer Lösung aus DCM und Ethanol im Kühlschrank mit anschließender Filtration. Das Trennen der dinuklearen Cobaltkomplexe ist leider nicht gelungen, da sie sich nur durch ein Sauerstoffatom unterscheiden und sich damit sehr ähnlich verhalten. Auch kann nicht gesagt werden, welches die bevorzugte Methode ist um möglichst einen großen Anteil an Azoverbindung **2** zu synthetisieren. Dass die Azoverbindung **2** synthetisiert wurde, wurde durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie nachgewiesen. Die Verschiebungen der Pseudotriplets der substituierten Cp-Ringe der Azoverbindung **2** liegen bei 5.82 ppm und bei 5.52 ppm. Das durch den Cp*-Ring verursachte Singulett ist bei 1.86 ppm zu finden.

Neben den neuen Signalen im NMR-Spektrum, gibt auch das Massenspektrum Hinweise darauf, dass die Azoverbindung **2** während der Reaktion entstanden ist und nicht ein Zerfallsprodukt der Azoxyverbindung **22** ist. Ein Beispiel der Isotopenverteilung des Rohproduktes im Massenspektrum im Vergleich zur Isotopenverteilung der reinen Azoxyverbindung **22** ist in Abbildung 5.3 zu sehen. Aus diesem Vergleich wird ersichtlich, dass die Azoverbindung **2** nicht durch die Abstraktion eines Sauerstoffatoms der Azoxyverbindung **22** ist. Im Massenspektrum der reinen Azoxyverbindung **22**, sind nur 1.44 % der Verbindung **2⁺** und kein Fragment **2²⁺** zu sehen. Bei gleichen Messbedingungen hingegen im Rohprodukt der Reduktionsreaktion 12.46 % der Verbindung **2⁺** und 54.42 % des Fragments **2²⁺** und damit mehr als die Fragmente der Azoxyverbindung **22⁺** und **22²⁺**.

5.1.6 Nukleophile Substitution an der Nitroverbindung

Im Gegensatz zum Cp*-Derivat **20** verhielt sich die Nitroverbindung des Cp-Derivats **19** anders. Die Reaktion wurde analog zum Cp*-Derivat durchgeführt. Allerdings konnte hier weder die Azo-, oder die Azoxy- noch die Aminoverbindung isoliert werden. Es wurde ein einziges Produkt erhalten, bei dem es sich um das durch NMR-, IR-Spektroskopie, MS-Spektrometrie und durch Elementaranalyse charakterisierte Hydroxycobaltoceniumsals **24** handelt. Diese Reaktion wurde anschließend wiederholt, ohne den Zusatz von Glucose. Auch so konnte Verbindung **24** synthetisiert werden. So scheint das Nitrocobaltocenium **19**, genauso wie das elektronenarme Nitrobenzol, in der Lage zu sein, eine nukleophile Substitution der Nitrogruppe einzugehen.

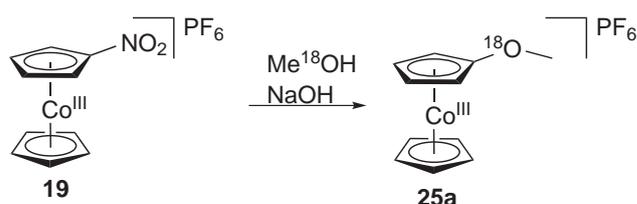
Diese nukleophile Reaktion wurde ebenfalls mit Methanol und Ethanol im basischen Medium durchgeführt und auch mit dem primären Amin *n*-Butylamin konnte die Substitution erfolgreich durchgeführt werden. Beim Amin fand die Reaktion auch ohne Zugabe von Natronlauge statt. So konnten auf diesem Weg das schon in der Literatur bekannte Methoxycobaltocenium- (**25**),^[146] das Hydroxycobaltocenium- (**24**), das Ethoxycobaltocenium- (**26**) und das *n*-Butylaminocobaltoceniumsals (**27**) synthetisiert werden (Schema 5.19).



Schema 5.19 – Darstellung von **24**, **25**, **26** und **27**.

Die Substitution mit Wasser, Methanol und Ethanol fand ohne Natriumhydroxid nicht

statt. Vermutlich diene das Hydroxid anion als BRÖNSTED-Base und deprotonierte den Alkohol und erhöhte damit die Nukleophilie von diesem. Eventuell wurde aber auch zunächst das Hydroxycobaltoceniumsalz gebildet, welches dann weiter reagierte. Um zu überprüfen, ob der Sauerstoff von der Hydroxidgruppe oder aber vom Alkohol stammt, wurde eine Reaktion mit ^{18}O -markiertem Methanol durchgeführt.



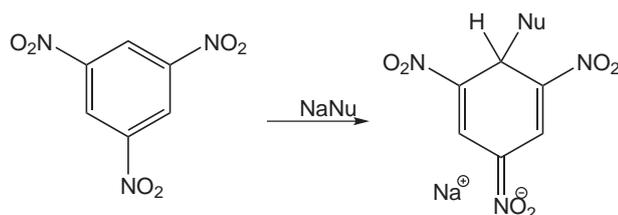
Schema 5.20 – Darstellung Methoxycobaltocenium **25a** mit isotopenmarkiertem Sauerstoffatom.

In dieser Reaktion konnte im Massenspektrum des Produktes nachgewiesen werden, dass die Isotopenmarkierung auf das Cobaltocenium **25a** übertragen wurde. Auf Grund dessen ist die oben genannte Vermutung, dass das Natriumhydroxid für die Erhöhung der Nukleophilie gebraucht wird, deutlich naheliegender, als die Bildung eines Zwischenproduktes. Auch dass die Reaktion bei dem deutlich nukleophileren *n*-Butylamin ohne Zusatz von Natriumhydroxid stattfindet, spricht dafür.

BILDSTEIN *et al.* ist es vor Kurzem ebenfalls gelungen, eine nukleophile Substitution an einem Diazoniumcobaltoceniumhexafluorophosphat durchzuführen.^[147] Die Reaktionsmechanismen für die Reaktion unterscheiden sich je nach eingeführtem Nukleophil. So wird zum Beispiel bei der Einführung eines Azids die Bildung eines Pentazol-Zwischenproduktes vermutet, wohingegen die Einführung von Iod vermutlich erst eine Reduktion des Arendiazoniums zum Arylradikal hervorruft und die Bildung von Distickstoff stattfindet. Anschließend erfolgt eine Radikalkupplung zwischen dem Arylradikal und einem Iodradikal.

In unserem Fall wird vermutet, dass es sich um einen Additions-Eliminierungsmechanis-

mus handelt, der einen nukleophilen Angriff auf das positiv polarisierte C1-Atom beinhaltet, während gleichzeitig die Nitrogruppe abgespalten wird. Bis jetzt wurden auch noch keine Hinweise auf die Bildung eines Meisenheimer-ähnlichen Komplexes (Abbildung 5.21) als Intermediat gefunden, wie es häufig bei der nukleophilen Substitution eines aktivierten Benzolderivates der Fall ist.^[148,149]



Schema 5.21 – Bildung eines Meisenheimer-Komplexes an Trinitrobenzol.

Es ist aber auch möglich, dass es während der Reaktion zu einer Änderung der Haptizität am Cobalt kommt (siehe Abbildung 5.22). In beiden Fällen würde die Nitrogruppe als Natriumnitrit oder, im Fall desamins, als salpetrige Säure freigesetzt werden. Die salpetrige Säure zerfällt anschließend langsam zu nitrosen Gasen und Wasser.



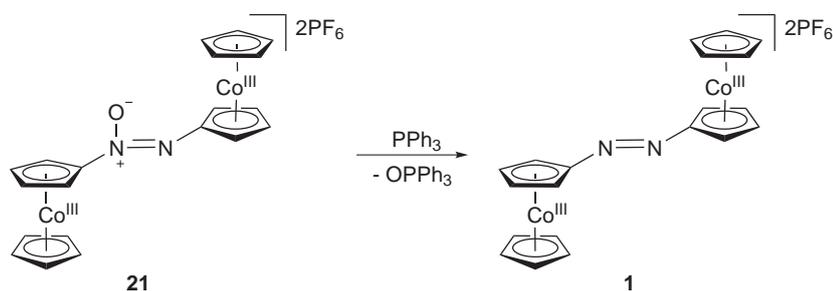
Schema 5.22 – Mögliche Haptizitätsänderung während der nucleophilen Substitution.

Die nukleophile Reaktion findet nicht mit jedem Amin und jedem Alkohol statt. Zum Beispiel findet bei Alkoholen oder Aminen mit sperrigen Resten keine Reaktion statt. So wurde beispielsweise versucht die Reaktion mit Diphenylamin und Triphenylmethanol durchzuführen. Dabei konnte auch trotz längerer Reaktionszeiten und höheren Reaktionstemperaturen kein Produkt nachgewiesen werden.^[150]

5.1.7 Versuche zur Desoxygenierung der Azoxyverbindung

Die Desoxygenierung der Azoxyverbindung zur Azoverbindung sollte mit Hilfe von Triphenylphosphan durchgeführt werden. Organophosphorverbindungen sind schon lange dafür bekannt, N-Oxide durch die Bildung von Phosphanoxid vom Sauerstoff zu befreien.^[151] Dadurch finden sie auch eine verbreitete Anwendung in allen Wittig- und Wittig-ähnlichen Reaktionen.^[152] Auch wenn aromatische N-Oxide stabiler sind als aliphatische,^[153] können aromatische Nitrosoverbindungen mit Triethylphosphit oder Triphenylphosphan desoxygeniert werden.^[152] Die Desoxygenierung von Azoxykomponenten mit Triphenylphosphan ist kaum bekannt; nur ein Beispiel wurde 1985 von BANKS *et al.* beschrieben. Dabei wurde Tetrafluorido(2-methylphenylazoxy)pyridin mit Triphenylphosphan zu der entsprechenden Azoverbindung reduziert.^[154] Triphenylphosphan wurde im doppelten Überschuss verwendet und eine Ausbeute von 85 % erreicht.

Auch in dieser Arbeit wurde auf Triphenylphosphan zurückgegriffen, um die Azoxyverbindung **21** zu reduzieren. Allerdings wurde hier ein fünffacher Überschuss verwendet, da dieser sowie ein zusätzlicher Katalysator für die Reduktion von Azoxybenzol benötigt wurden.^[153] Auf den Katalysator wurde allerdings verzichtet, um eine aufwendige Reinigung zu umgehen und um zu überprüfen ob die Reduktion womöglich auch ohne Katalysator statt findet.

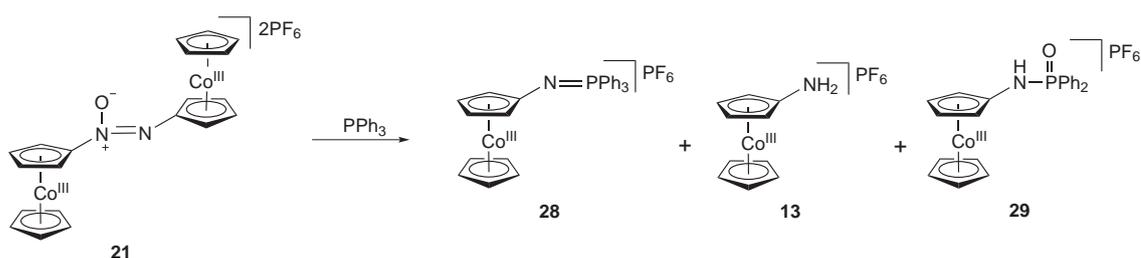


Schema 5.23 – Die vorgesehene Reaktion zur Abspaltung des Sauerstoffatoms.

Die Reaktion wurde in Acetonitril durchgeführt und das Reaktionsgemisch 18.5 Stun-

den zum Rückfluss erhitzt. Dabei verfärbte sich das Reaktionsgemisch dunkel. Zunächst wurde versucht das überschüssige Triphenylphosphan bzw. das entstandene Triphenylphosphanoxid durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid zu entfernen. Dafür wurde als Laufmittel zunächst reines Toluol verwendet. Anschließend wurde der Gradient an Acetonitril langsam erhöht, auf zunächst Toluol:Acetonitril 8:2, dann 7:3 und anschließend wurde der Rest mit reinem Acetonitril von der Säule eluiert. So konnten insgesamt vier Fraktionen erhalten werden.

In der ersten Fraktion befand sich nur Triphenylphosphan bzw. das entsprechende Oxid, das auch in den anderen Fraktionen in Spuren zu finden war. Die zweite Fraktion wies einen neuen Signalsatz im NMR-Spektrum auf. Die Verschiebungen lagen bei 4.80 ppm (pt, 2 Protonen), 4.86 ppm (s, 5 Protonen) und 5.24 ppm (pt, 2 Protonen). In der Massenspektrometrie wurde ein Molekülionenpeak bei 464.16 Da (100 %) und einer bei 279.13 Da gefunden. Letzterer ist dem Triphenylphosphanoxid zuzuordnen. Beim 100 %-Signal könnte es sich um ein Triphenylphosph(V)azencobaltocenium (**28**) handeln, welches theoretisch eine Masse von 464.10 besitzt. Diese Verbindung scheint je nach Lösungsmittel eine andere Farbe zu besitzen. In DCM ist sie rosa, in Toluol und Ether ist sie pink und in Acetonitril weinrot.



Schema 5.24 – Die vermutlich entstandenen Produkte bei der Desoxygenierung mit Triphenylphosphan.

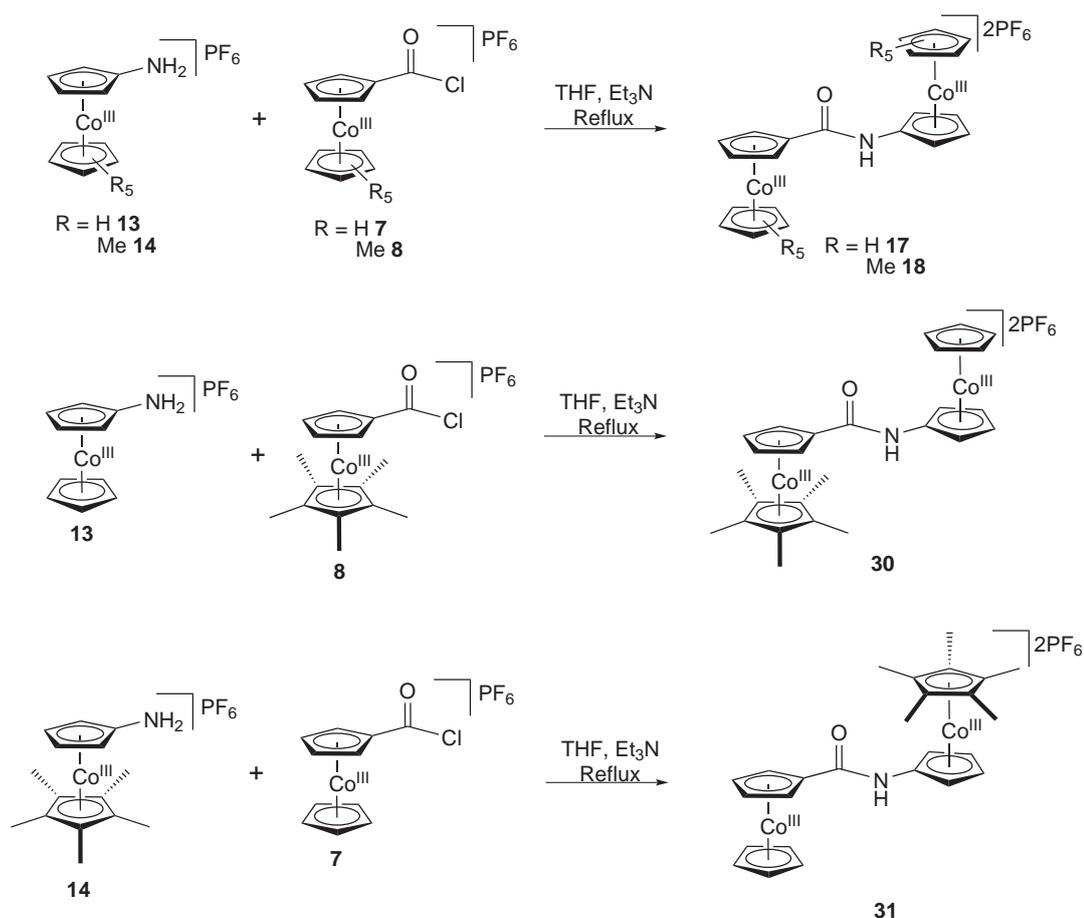
In der dritten Fraktion konnte nur das Amin **13** nachgewiesen werden; in der vierten Fraktion, die mit Acetonitril von der Säule eluiert wurde, konnte neben dem Amin auch ein

neuer Signalsatz im NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Dieser lag bei 5.75 ppm (s, 5 Protonen), 5.91 ppm (pt, 2 Protonen) und 6.30 ppm (pt, 2 Protonen). Ein Moleküllionenpeak konnte dem Amin **13** (204.04 Da, 100 %) zugeordnet werden, ein weiterer bei 404.06 Da (50 %) entspricht dem theoretischen Moleküllionenpeak von Diphenylphosphoramidocobaltocenium (**29**).

Leider konnte die Bildung des gewünschten Zielmoleküls auf diesem Weg nicht erreicht werden, da das Phosphoratom in diesem Fall anscheinend eine größere Affinität zum Stickstoffatom als zum Sauerstoffatom aufwies. Damit erfolgte die schrittweise Zersetzung des Eduktes zum Amin **13**, anstelle der Reduktion zur Azoverbindung.

5.1.8 Synthese weiterer potentieller molekularer Schalter

Auf dem Weg zum Amin **13** und **14** konnten mit einem Amid-verbrückte, dinukleare Komplexe isoliert und charakterisiert werden (siehe Kapitel 5.1.2). Nachdem dies gelungen ist, wurden die Biscobaltoceniumsalsze gezielt synthetisiert. Dabei bestand die Möglichkeit, vier verschiedene Derivate zu synthetisieren (Abbildung 5.25).



Schema 5.25 – Darstellung der verschiedenen Amide **17**, **18**, **30** und **31**.

Die Synthese erfolgte ausgehend vom Aminocobaltocenium **13** und **14** und dem Säurechlorid **7** und **8**. Die Darstellung erfolgte angelehnt an die Synthese von HUESMANN *et al.*,^[155] die ein Ferrocen mit einem Cobaltocenium über eine Amidbindung verbrückten. Während der Reaktion kommt es zur Bildung von Chlorwasserstoff, das durch anwesendes

Triethylamin als Triethylammoniumsalz abgefangen wird, um mögliche Rück- und Nebenreaktionen zu verhindern. HUESMANN *et al.* benutzten das Aminderivat im Überschuss, sodass bei der Isolierung der Produkte nicht nur das gebildete Triethylammoniumchlorid, sondern auch das verbleibende Amin entfernt werden musste.

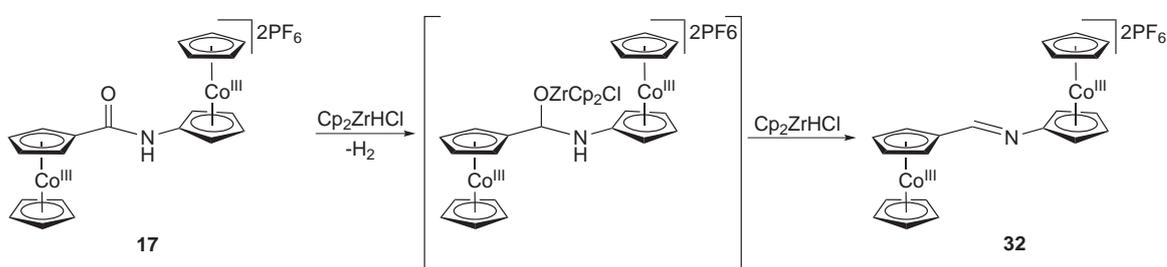
Durch eine säulenchromatographische Reinigung an Aluminiumoxid konnte nicht immer eine Trennung des Substanzgemisches erreicht werden. Allerdings wurde auf diese Weise das Ammoniumsalz erfolgreich entfernt. Handelt es sich bei dem dargestellten Amid um das gemischt substituierte Amid **30**, konnte das Amin durch Extraktion mit Wasser entfernt werden.

In der Synthese des Amids **31** reicherte sich das Produkt durch Extraktion mit Wasser zwar in der wässrigen Phase an, konnte aber nicht vollständig entfernt werden. Dies ist durch die unterschiedliche Wasserlöslichkeit der Amine **13** und **14** zu erklären. Durch die zusätzlichen Methylgruppen ist das Amin **14** weniger gut wasserlöslich als die Verbindung **13**. Die Ausbeuten der Reaktion waren mit unter 50 % nicht sehr hoch und es kann davon ausgegangen werden, dass auch ein Teil des Produktes in die wässrige Phase übergegangen ist. Auch die von HUESMANN *et al.*^[155] vorgestellte Methode der Fällung des Produktes mit Hexafluoridophosphat-Lösung war nicht erfolgreich.

Die isolierten Produkte aus diesen Synthesen und aus der Darstellung des Carbamats wurden genutzt, um zu versuchen ein Imin-verbrücktes Biscobaltocenium darzustellen. Dieses Molekül wäre ebenfalls ein molekularer Schalter, da dort auch eine *cis/trans*-Isomerie vorliegt, die durch Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 365 nm vom *trans*-Zustand in den *cis*-Zustand geschaltet werden kann. Die Rückreaktion erfolgte bei schon bekannten Iminumschaltern durch Wärme.^[156] Es wurden zwei verschiedene Wege beschritten, das Sauerstoffatom aus dem Amid **17** und **30** zu entfernen. Zum einen wurde eine von SCHEDLER entwickelte Synthese mit SCHWARTZ-Reagenz^[157] und zum anderen eine Synthese zur

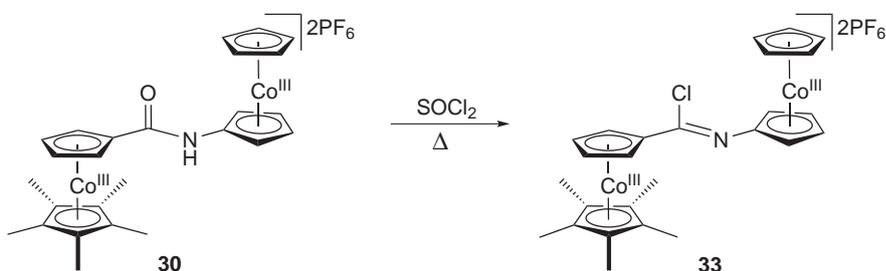
Bildung eines Imidoylchlorids nach ABBEL getestet.^[158]

In der Synthese mit dem SCHWARTZ-Reagenz wurde das Amid **17** zunächst in abs. THF suspendiert. Diese Suspension wurde bei -20 °C zu zwei Äquivalenten SCHWARTZ-Reagenz gegeben und zunächst zwanzig Minuten bei dieser Temperatur und anschließend vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die jetzt deutlich dunklere Lösung auf kaltes Hexan gegeben; dabei fiel ein brauner Niederschlag aus. Dieser wurde durch Filtration isoliert und anschließend getrocknet.



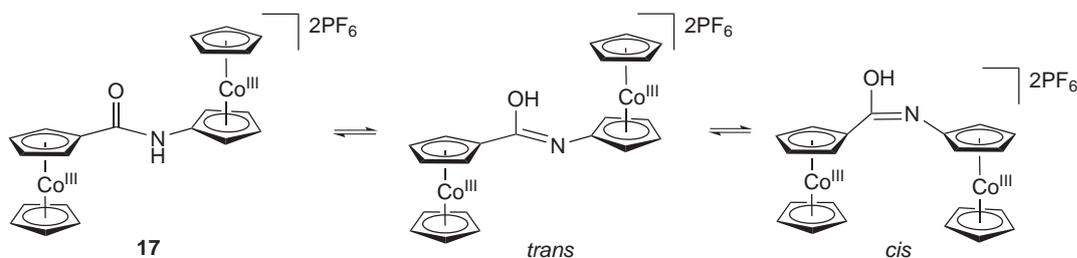
Schema 5.26 – Idealisierte Darstellung der Iminsynthese.

Im Niederschlag konnte kein Produkt nachgewiesen werden, sondern nur das Edukt und Hydrolyseprodukte des Edukts, wie der Aldehyd und das Amin. Dass diese Reaktion nicht wie erwartet verlaufen ist, könnte an den sperrigen Resten des Zirkoniums der SCHWARTZ-Reagenz liegen, das durch die ebenfalls sperrigen Cobaltoceniumreste des Amids nicht an das Sauerstoffatom koordinieren konnte. Insbesondere im zweiten Schritt vermuten ABBEL *et al.* einen sich bildenden dinuklearen Zirkoniumkomplex, wodurch die Größe noch einmal deutlich zunimmt und die Bedingungen der Sauerstoffabspaltung sehr erschwert wird.



Schema 5.27 – Idealisierte Darstellung des Imidoylchlorids **33**.

Die zweite Reaktion (Schema 5.27) wurde mit dem Amid **30** durchgeführt. Dabei wurde das Amid in Thionylchlorid über 18 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde Thionylchlorid im Ölpumpenvakuum entfernt und ein gelber Feststoff erhalten. Das NMR-Spektrum zeigte neben dem Edukt auch einige neu entstandene Signale. So ist ein neues breites Signal bei 11.2 ppm zu beobachten. Die ungewöhnlich große Tieffeldverschiebung lässt vermuten, dass es sich dabei nicht mehr um ein Amidproton handelt (im Edukt bei 9 ppm), sondern vermutlich um ein Proton einer Hydroxidgruppe.^[159] Dieses Proton könnte durch die Imidform des Amids erklärt werden (Schema 5.28). Durch die Reaktion scheint das Gleichgewicht der Amid-Imid-Tautomerie zur Imidform verschoben worden zu sein, die eventuell durch ein Schwefelatom des Thionylchlorids stabilisiert wird. Für diese Vermutung spricht auch das Ergebnis der Massenspektrometrie mit Massenspektrum des Edukts übereinstimmt. Dass kein Produkt entstanden ist, kann auch durch die Imidform erklärt werden, da die Reaktivität im Gegensatz zur Carbonylfunktion wesentlich geringer ist. Die Imidform kann nicht nur im *trans*-Isomer vorliegen, sondern auch im *cis*-Isomer. Im NMR-Spektrum sind entsprechende schwache Signale zu finden, unter anderem auch wieder ein Hydroxidproton bei 11 ppm.



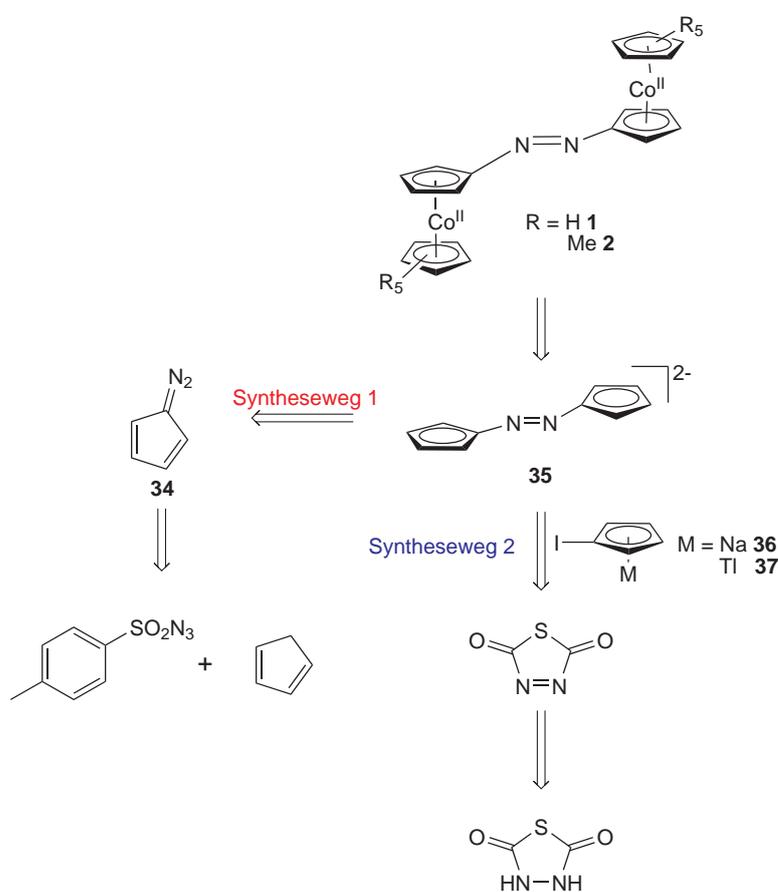
Schema 5.28 – Mögliche Amid-Imid-Tautomerie der Verbindung **17**.

Leider ist es nicht gelungen, einen weiteren molekularen Schalter in Form eines Imins bzw. eines Imidoylchlorids zu synthetisieren. Eventuell würde die Synthese des Imin funktionieren, wenn man einen kleineren koordinierenden Komplex anstelle von SCHWARTZ-Reagenz benutzen würde, wie zum Beispiel Kaliumhydrid oder Diisobutylaluminiumhydrid.^[157] Die Reaktion zum Imidoylchlorid könnte eventuell durch eine längere Reaktions-

zeit verbessert werden.

5.1.9 Syntheseroute B

Bei Syntheseweg B wird das Metallzentrum erst nach der Synthese der Brücke eingeführt. Dadurch würde es theoretisch eine große Vielzahl an Modifikationen geben, und auch die theoretisch weniger aufwendigen Synthesen sind von Vorteil. So wurden zwei verschiedene Ansätze gewählt (Schema 5.29).



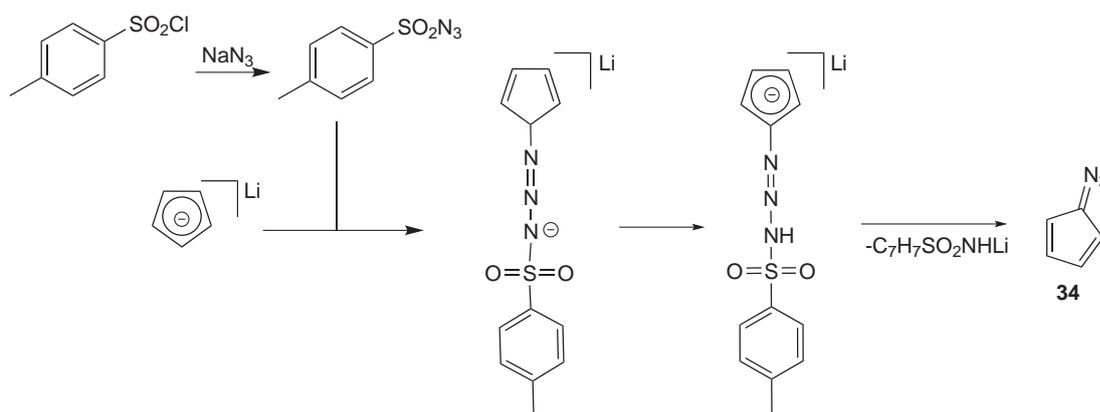
Schema 5.29 – Übersicht der Syntheseplanung: Route B

So wurde versucht, das Azocyclopentadienylidene (**35**), angelehnt an die Arbeiten von TRTICA,^[160] ausgehend von Cyclopentadien und *p*-Toluolsulfonazid, darzustellen (Syntheseweg 1, rot). Außerdem sollte Azocyclopentadienylidene auch durch die Kombination aus Iodocyclo-

pentadienyl Natrium/Thallium (**36** und **37**) und 1-Thia-3,4-diazolidion mit anschließender Photoreaktion erhalten werden (Syntheseweg 2, blau).

Syntheseweg 1

In diesem divergenten Syntheseweg sollte Azocyclopentadienyl aus Diazocyclopentadien dargestellt werden. Die Darstellung des Diazocyclopentadiens (**34**) erfolgte dabei durch die Umsetzung von *p*-Toluolsulfonsäureazid mit Cyclopentadien nach einer Synthese von DOERING.^[161] Das *p*-Toluolsulfonsäureazid wurde davor nach einer Vorschrift von McELWEE-WHITE^[162] dargestellt.

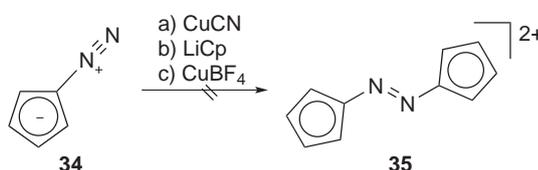


Schema 5.30 – Synthese der Diazoverbindung **34**.

In dieser Arbeitsgruppe wurden schon zwei Versuche unternommen, das Diazo-Cp zu synthetisieren. Beide hielten sich dabei an Arbeiten von WEBSTAR *et al.*. Dieser schaffte es 1966, dass Diazotetracyano-Cp mit Kupfercyanid zum entsprechenden Azo-Cp und Pentacyano-Cp reagieren zu lassen.^[163] Analog zu dieser Reaktion wurde von TRTICA^[160] eine Reaktion mit Kupfertetrafluoridoborat unternommen, allerdings konnte in diesem Fall keine Umsetzung zum Produkt festgestellt werden. Auch ein weiterer Versuch von TRTICA,^[160] dem Diazo-Cp mit Lithium-Cp ein Nukleophil für eine Additionsreaktion am terminalen Stickstoff anzubieten, war nicht erfolgreich. Es setzte zwar eine Reaktion ein, aber

es schien sich ein Polymer gebildet zu haben, das aufgrund seiner schlechten Löslichkeit nicht weiter charakterisiert werden konnte.

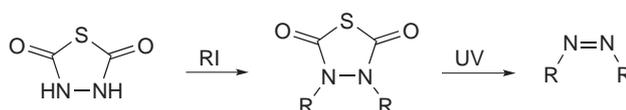
Da TRTICA^[160] allerdings nicht getestet hatte, wie in der Originalliteratur beschrieben, Kupfercyanid zu benutzen, wurde das in dieser Arbeit getan. Der Versuch durch Kupfercyanid die Brücke zu bilden, schlug allerdings, genauso wie die Reaktion mit Kupfertetrafluoridoborat, fehl. Vermutlich ist der starke elektronenziehende Effekt der Cyanogruppen am Tetracyanocyclopentadien, das WEBSTAR bei dieser Reaktion benutzte, der ausschlaggebende Grund, warum diese Reaktion funktioniert hat.



Schema 5.31 – Versuchte Synthesen zur Bildung von Azocyclopentadien.

Syntheseweg 2

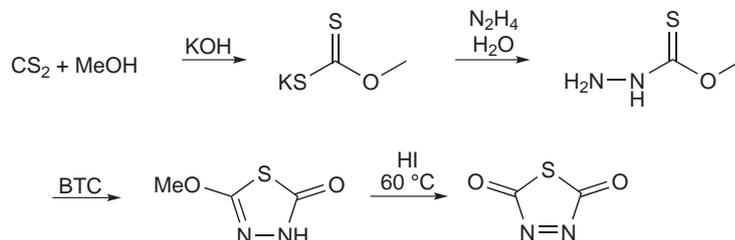
SQUILLACOTE und FELIPPIS veröffentlichten 1994 eine Arbeit, in der eine photochemische Synthese von Azogruppen beschrieben wird.^[164] Diese Arbeit ist die Grundlage für die hier gewählte Syntheseroute. Sie erreichten die Darstellung der Azoverbindung nach folgendem Konzept (Abb. 5.32): Das Thiadiazol soll dabei zunächst durch verschiedene Halogenide in Anwesenheit von Basen substituiert werden und im Anschluss durch eine Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 254 nm in Kohlenstoffmonoxid, Carbonylsulfid und das Azoderivat zerfallen.



Schema 5.32 – Photochemische Azodarstellung.

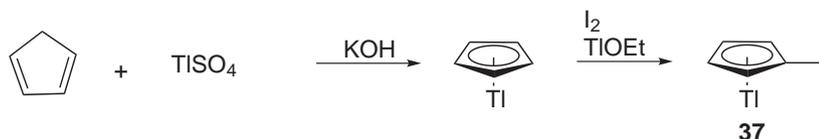
Die Synthese des Thiazols folgte größtenteils der Originalliteratur.^[165] Allerdings wurde

im dritten Syntheseschritt in der Originalvoschrift Phosgen verwendet; dieses wurde hier durch Triphosgen (BTC) substituiert (Abb. 5.33).^[166]



Schema 5.33 – Synthese des Thiadiazols.

Des Weiteren wurde versucht, die geeigneten Halogenide für diese Synthesestrategie darzustellen. Es wurden zwei Halogenide in Betracht gezogen; zum einen das Iodocyclopentadienyl Natrium und zum anderen Iodocyclopentadienyl Thallium. Das Natriumiodocyclopentadienid sollte erneut an eine Synthese von WEBSTAR anknüpfen.^[163] So wurde Diacyclopentadien mit Natriumiodid umgesetzt. Dabei konnte zwar eine Reaktion beobachtet werden, aber die NMR-Spektren zeigten keine eindeutigen Signale, die dem Produkt hätten zugeordnet werden können. Die Synthese des Thalliumderivats erfolgte in zwei Schritten nach den Synthesen von NETO *et al.*^[167] und CONWAY *et al.*^[168] (Schema 5.34).



Schema 5.34 – Synthese von Iodocyclopentadienyl Thallium.

Der erste Schritt lief ohne Schwierigkeiten mit einer Ausbeute von 88 %. Beim zweiten Schritt konnte allerdings kein Produkt nachgewiesen werden. Zunächst verlief die Reaktion erwartungsgemäß, allerdings wurde vor dem letzten Reinigungsschritt, der Sublimation, kein wie in der Literatur beschrieben gelber, sondern ein grau-grüner Feststoff erhalten. Auch durch die folgende Sublimation konnte kein Produkt isoliert und nachgewiesen werden.

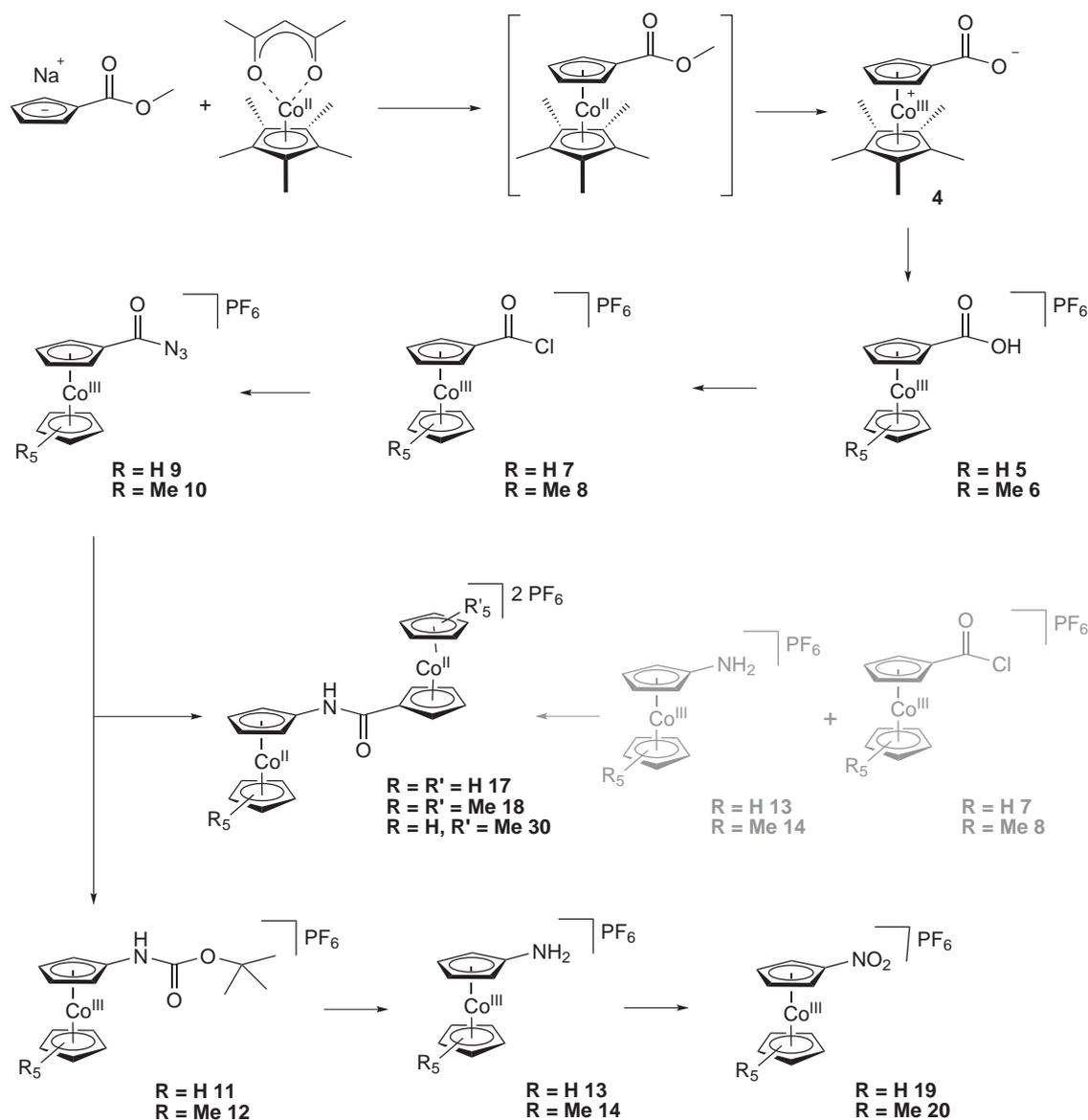
Aufgrund der fehlgeschlagenen Synthesen der beiden Halogenide, konnte leider nicht überprüft werden, ob die Photoreaktion mit dem Thiadiazol funktioniert hätte.

5.1.10 Zusammenfassung: Synthese

Im Gegensatz zu Syntheseroute B, die die Verknüpfung zweier Cp-Ringe über eine Azofunktion beinhaltet, war die Syntheseroute A bis zur Nitroverbindung **20** sehr erfolgreich und wurde bereits veröffentlicht^[128] (Abb. 5.4). Auf diesem Weg konnten zahlreiche neue Derivate des monosubstituierten Pentamethylcobaltoceniums erhalten werden.

Auf diesem Weg konnte die schlechte Ausbeute der Reaktion vom Azidoderivat **10** zum Carbamatcobaltocenium **12** durch die Charakterisierung der Nebenprodukte geklärt werden. So entsteht als Hauptprodukt Verbindung **12**, allerdings kommt es bei Anwesenheit von Wasser dazu, dass die *Boc*-Schutzgruppe von **12** abgespalten wird und zum Amin **14** weiter reagiert. Des Weiteren kann es je nach Edukt zu einer Bildung eines Zwitterions **16** oder eines Amid-verbrückten Biscobaltoceniumkomplexes **17** und **18** kommen. Durch Säulenchromatographie konnten diese Produkte voneinander getrennt werden. Die entstanden Biscobaltocenium Salze **17**, **18** und **30** konnten gezielt synthetisiert werden und sind geeignet für die Synthese von molekularen Iminschaltern.

Die Azokupplung sollte, ausgehend vom Amin **14**, entweder durch Katalyse oder durch eine Kondensationsreaktion mit einer Nitrosylverbindung erfolgen. Es war in dieser Arbeit nicht möglich, die Azokupplung durch Katalyse zu erreichen bzw. eine Nitrosylverbindung gezielt zu synthetisieren und zu isolieren. Auch wurden verschiedene reduktive Azokupplungen ausgehend von der Nitroverbindungen **20** getestet, das erwartete Produkt wurde so nicht erhalten.

Abbildung 5.4 – Synthese bis zur Nitroverbindung **19** bzw. **20**.

Darstellung der Nitroverbindung

Bei genauer Untersuchung der Synthese zur Nitroverbindung **19** und **20** wurde deren Konzentrationsabhängigkeit festgestellt. Ebenfalls ist der Reaktionsverlauf abhängig von der Substitution der Cp-Ringe. So muss bei der pentamethylierten Verbindung **14** in sehr großer Verdünnung gearbeitet werden, um die reine Nitroverbindung zu erhalten. Die Ver-

bindung **19** hingegen toleriert einen größeren Konzentrationsbereich. Auch die Produktvielfalt, die bei geringeren Verdünnungen erhalten wird, unterscheidet sich. So werden bei hohen Konzentration für **13** die Nitroverbindung **19** und die Azoxyverbindung **21** erhalten, wohingegen beim Einsatz von **14** je nach Konzentration bis zu vier Produkte entstehen können: die Nitroverbindung **20**, die Azoxyverbindung **22**, das Zielprodukt die Azoverbindung **2** und die Nitrosylverbindung **23**. Allerdings ist es nicht gelungen, die Zielverbindung **2** aus diesem Produktgemisch zu isolieren bzw. die Reaktionsbedingungen so anzupassen, dass die Synthese der reinen Zielverbindung **2** stattfand.

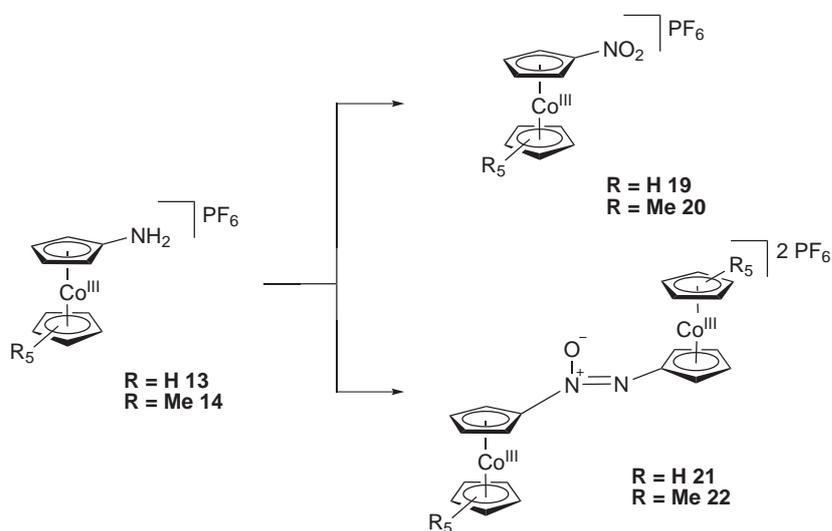


Abbildung 5.5 – Synthese der Nitroverbindung **19** und **20** und der Azoxyverbindung **21** und **22**.

Die Azoxyverbindungen **21** und **22** konnten aus Gemischen ohne Azoverbindung **1** und **2** isoliert werden und vollständig charakterisiert werden. Die Verbindung **21** sollte daraufhin mit Triphenylphosphan desoxygeniert werden. Bei dieser Reaktion konnte am Ende allerdings nur der Vorläuferkomplex **13**, Triphenylphosph(V)azencobaltocenium **28** und ein Diphenylphosphoramidocobaltocenium **29** isoliert werden.

Nukleophile Substitution



Abbildung 5.6 – Mögliche Substitutionen der Nitroverbindung **20**.

Wie auch schon bei der Darstellung der Nitroverbindung verhalten sich die Derivate **19** und **20** bei der Reduktion mit Glucose unterschiedlich. So konnten bei der Reduktion der stärker substituierten Verbindung, mit Glucose im Produktgemisch, die Azoverbindung **2**, die Azoxyverbindung **22** und das Aminoderivat **14** nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu ging die Nitroverbindung **19** eine nukleophile Reaktion ein und es wurde die Hydroxylverbindung **24** gebildet. Nachdem diese Verbindung isoliert wurde, wurde die Reaktion ohne Glucose durchgeführt und es wurde das gleiche Ergebnis erzielt. Daraufhin wurde die Reaktion noch mit Methanol, Ethanol und *n*-Butylamin wiederholt. Es erfolgt eine nukleophile Substitution zum Methoxycobaltocenium **25**, Ethoxycobaltocenium **26** und zum *n*-Butylaminocobaltocenium **27** (Abb. 5.6). Die Nukleophilie des *n*-Butylamins war dabei ausreichend, um mit dem Nitrocobaltoceniumsalz zu reagieren, auch ohne Zugabe weiterer Basen. Bei den Alkoholen musste die Nukleophilie durch Deprotonierung mit Natriumhydroxid erst erhöht werden. Diese Ergebnisse, wie auch die Redox Eigenschaften, wurden veröffentlicht.^[150]

5.2 Molekülstrukturen

Im Verlauf dieser Arbeit konnten einige monokulare und dinukleare Cobaltoceniumkomplexe kristallisiert werden und die Molekülstruktur aufgeklärt werden. Diese werden im Folgenden besprochen und miteinander verglichen.

5.2.1 Mononukleare Komplexe

Oxycarbonylcobaltocenium(III) (**4**) und

Hydroxycarbonylcobaltocenium(III)hexafluoridophosphat (**6**)

Durch langsames Verdampfen einer wässrigen Lösung der Verbindung **4** konnten Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Das Zwitterion kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Zwei der Moleküle waren dabei durch Wasserstoffbrückenbindungen über zwei Moleküle Wasser verbunden. Dadurch bildeten sich Zickzack-artige polymere Strukturen, in denen zwei Metalloceneinheiten *trans*-ständig zu einander angeordnet waren.

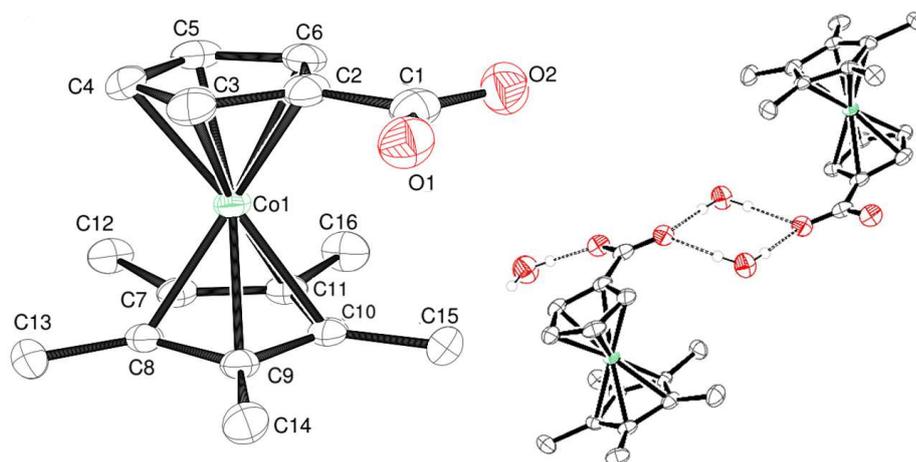


Abbildung 5.7 – Links - Molekülstruktur des Zwitterion **4**, Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Rechts - zickzack-artige polymere Struktur, die durch die Wasserstoffbrückenbindungen vorgegeben sind.

Kristalle der Säure **6** wurden aus einer *n*-Hexan/Aceton-Lösung erhalten. Verbindung **6** kristallisierte in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbc2_1$. Bei der Struktur zeigte sich, dass nicht nur PF_6^- als Gegenion kristallisiert war, sondern in äquivalenten Mengen ebenfalls das H_2PO_4^- -Anion. Das Anion ist ein Hydrolyseprodukt des PF_6^- -Ions. Dadurch ändert sich die Summenformel von Verbindung **6** auf $\mathbf{6}(\text{PF}_6)_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.5}$, welches im Weiteren **6'** genannt wird.

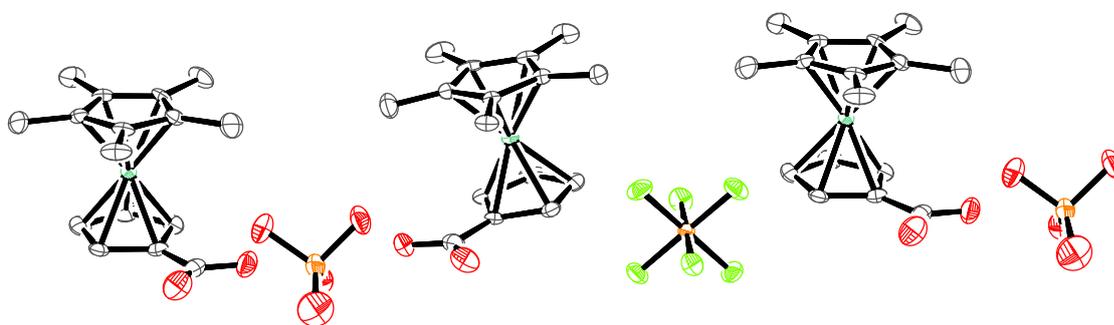


Abbildung 5.8 – Molekülstruktur der Verbindung **6'** mit PF_6^- und H_2PO_4^- als Gegenionen. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Die Molekülstruktur unterlag einer Fehlordnung, zu erkennen an einer großen Restelektronendichte nahe des Cobaltatoms. Diese Fehlordnung konnte ausgeglichen werden, durch das Setzen eines Cobaltatoms an die Stelle der Restelektronendichte mit einer Wahrscheinlichkeit von 10 %. Für die dazugehörigen Liganden konnte keine solche fehlgeordnete Restelektronendichte gefunden werden.

Das H_2PO_4^- -Anion verbindet zwei Carbonsäurefunktionen durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen miteinander, sodass eine *cis*-ständige Anordnung der Metallocene vorliegt. Um die unkontrollierte Hydrolyse des PF_6^- -Gegenions zu vermeiden, wurde das Gegenion gegen Tetraphenylborat durch die Behandlung der Säure mit dem entsprechenden Natriumsalz ausgetauscht. Es wurde **6BPh₄** erhalten, im folgenden **6B** genannt,

welches in der Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert und vier Moleküle in der Elementarzelle besitzt. Die Cobaltoceniumsäuren sind hierbei durch Wasserstoffbrückenbindungen in Paaren angeordnet. Die Cobaltoceneinheiten sind *trans*-konfiguriert, wie es auch im unsubstituierten Prototyp der Cobaltoceniumsäure der Fall ist.^[123]

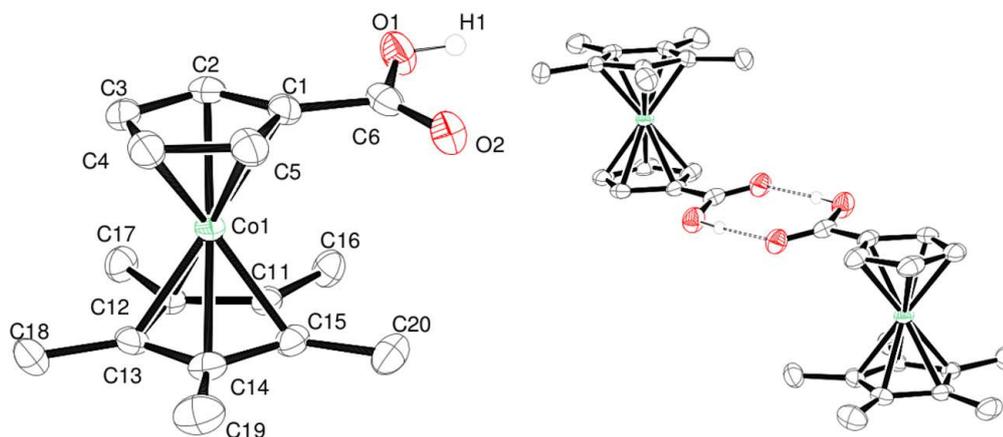


Abbildung 5.9 – Links - Molekülstruktur des Kations **6B**⁺, Wasserstoffatome und das Gegenion wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Rechts - Pärchenbildung zweier Komplexe durch Wasserstoffbrückenbindungen.

Der Carboxylatsubstituent im zwitterionischen Komplex **4** befand sich mit dem Cp-Ring in einer Ebene. In Verbindung **6'** hingegen neigte sich der Substituent mit 2.59° leicht aus der Ebene und auch der Substituent der Verbindung **6B** neigte sich mit 11.28° aus der Ebene. Dieser Unterschied war vermutlich auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindung im ersteren Fall zurückzuführen.

Durch Zugabe von Methanol zum zwitterionischen Komplex **4** entstand der Methylester **6A**. Durch langsames Verdampfen des Methanols konnten Einkristalle erhalten werden. Verbindung **6A** kristallisierte in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Jeweils zwei Estergruppen ordneten sich zueinander an, wobei sie in jeder Lage um ein Molekül versetzt waren (siehe Abb. 5.10 rechts). Die Verdrehung

der Ethoxyfunktion aus der Ebene, die zwischen Cp-Ring und C6 aufgespannt wird, beträgt 9° .

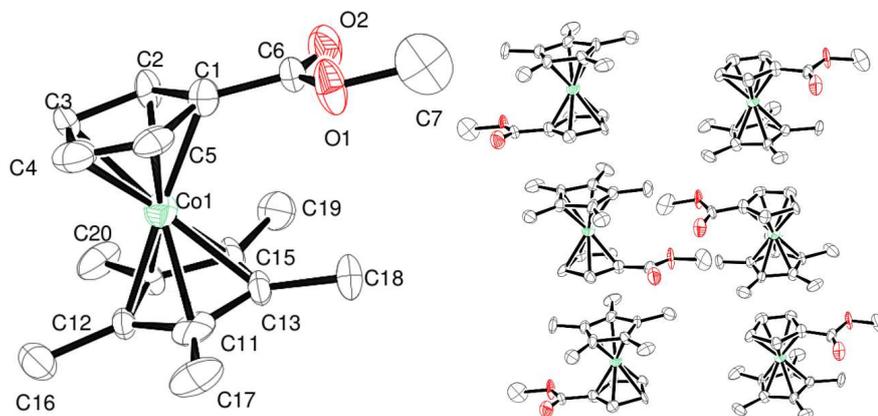


Abbildung 5.10 – Molekülstruktur des Kations $6A^+$ und deren Anordnung im Kristall. Wasserstoffatome und das Gegenion PF_6^- wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Azidocarbonylcobaltocenium(III)hexafluoridophosphat (**9** und **10**)

Geeignete Einkristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse wurden von Verbindung **9** und **10** aus einem Lösungsmittelgemisch aus *n*-Hexan und Aceton erhalten. Verbindung **9** kristallisierte in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten pro Einheitszelle. Verbindung **10** kristallisierte hingegen in der orthorombischen Raumgruppe *C*2/*c* mit acht Formeleinheiten pro Einheitszelle.

Nicht nur die Raumgruppen der beiden Verbindungen unterschieden sich, sondern auch ihre Konformation. So lag das Cp-Derivat in ekliptischer Konformation vor, das Cp*-Derivat in gestaffelter Konformation. Die Verdrehung betrug dabei 24.8° . Auch wenn die C1-C6-Bindung mit dem Cp-Ring in einer Ebene lag, drehte sich die Azidgruppe bei **9** um 6.38° und bei **10** um 8.03° aus der Ebene.

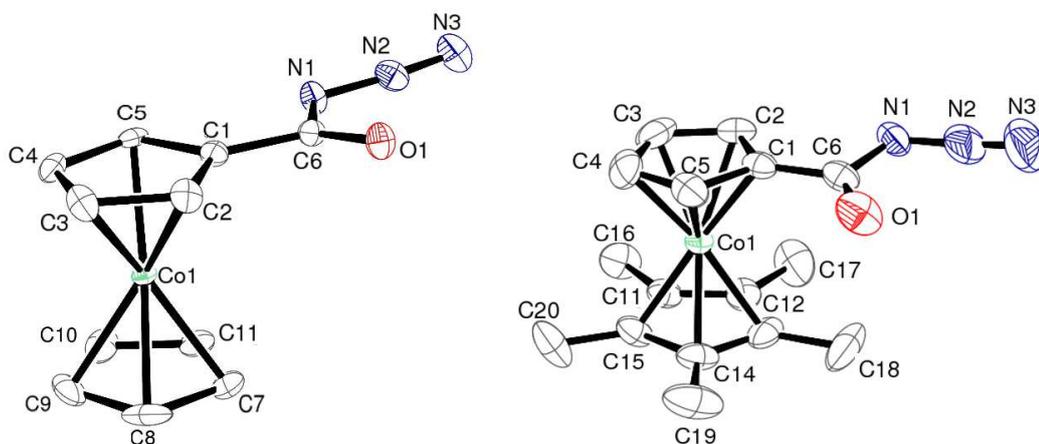


Abbildung 5.11 – Molekülstrukturen des Kations 9^+ und 10^+ , Wasserstoffatome und das Gegenion PF_6^- wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Aminocobaltocenium(III)hexafluoridophosphat (**14**)

Die Kristalle desamins **14** konnten ebenfalls aus einem *n*-Hexan/Aceton-Gemisch erhalten werden. Es kristallisierte genau wie Verbindung **10** und Verbindung **19** in einer orthorhombischen Raumgruppe, in der Raumgruppe *Pmna* mit vier Molekülen in der Einheitszelle. Dabei sollte erwähnt werden, dass die asymmetrische Einheit des C_s -symmetrischen Moleküls nur die halbe Strukturformel beinhaltet. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 5.12 zu sehen.

Von besonderem Interesse in dieser Struktur lag auf der exocyclischen C-N-Bindung. Diese Bindung war mit 135.1(5) pm relativ kurz für eine C-N-Einfachbindung und lag damit in der Mitte zwischen C-N-Einfachbindungen (147 pm) und C-N-Doppelbindungen (130 pm).^[169] Diese Verkürzung der Bindung könnte auf die Kombination aus elektronenschiebenden Eigenschaften der Aminogruppe und auf die elektronenziehenden Eigenschaften des Co(III)-Zentrums zurückzuführen sein. Ebenfalls dafür sprach die Bindungslänge des Co-Atoms zum C1-Atom; diese war um ca. 10 pm verlängert gegenüber den anderen

Kohlenstoff-Cobalt-Abständen und befand sich über der Ebene, die von C2-C5 aufgespannt wurde.

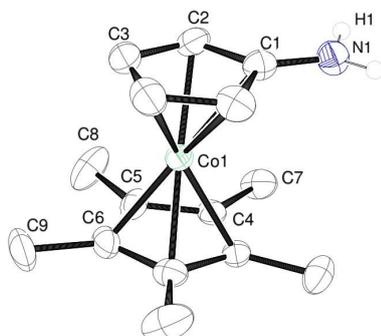
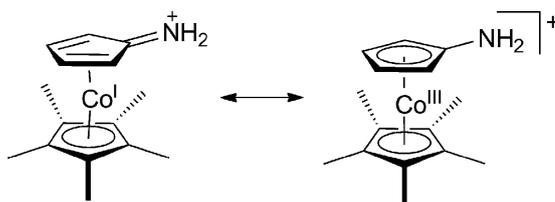


Abbildung 5.12 – Molekülstruktur des Kations 14^+ , Wasserstoffatome und das Gegenion PF_6^- wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.



Schema 5.35 – Mesomere Grenzstrukturen des Komplex **14**.

Um die Bindungssituation der C-N-Bindung aufzuklären, wurden Kohn-Sham-DFT (KS-DFT)-Rechnungen mit zwei verschiedenen Wechselwirkungsfunktionalen (BP86 und B3LYP) und dem Basissatz def-TZVP durchgeführt. Die C-N-Bindungslänge wurde auf 137 pm (BP86) oder auf 136 pm (B3LYP) berechnet, wohingegen der Co-C1-Abstand 10 pm länger ist als die Abstände vom Co-Atom zu den Atomen C2-C5 des monosubstituierten Cp-Rings. Auch bei den Berechnungen liegt das C1-Atom über der Ebene mit 9.2 pm. Diese Berechnungen stimmen sehr gut mit den Daten aus der Molekülstruktur überein und bestätigen damit die beiden mesomeren Formen des Amins (Abb. 5.35). Eine analoge Bindungssituation wurde auch für die symmetrische Struktur des 1,1'-Diaminocobaltoceniumkations

beschrieben. Im Diaminocobaltoceniumkation sind die C-N-Bindungen 137 pm lang.^[65]

Durch die vergrößerten Bindungslänge sollte auch die C-N-Valenzschwingung verschoben auftreten. Die Berechnungen ergaben, dass sie sich bei 1521 cm^{-1} (BP86) befinden sollte. Diese Schwingung würde ebenfalls zwischen die Schwingung einer C-N-Einfachbindung ($1630\text{-}1690\text{ cm}^{-1}$) und die Schwingung einer C-N-Doppelbindung ($1030\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$) fallen.^[170] Das berechnete Ergebnis stimmt ebenfalls sehr gut mit dem experimentellen Daten, mit der C-N-Valenzschwingung bei 1533 cm^{-1} , überein (Abbildung 5.13). Diese Beschreibung deckt sich auch mit dem gemessenen $\text{p}K_{\text{s}}$ -Wert von 6.4. Dieser Wert fällt damit in den Bereich anderer $\text{p}K_{\text{s}}$ -Wert von Iminium-Kationen.^[171,172]

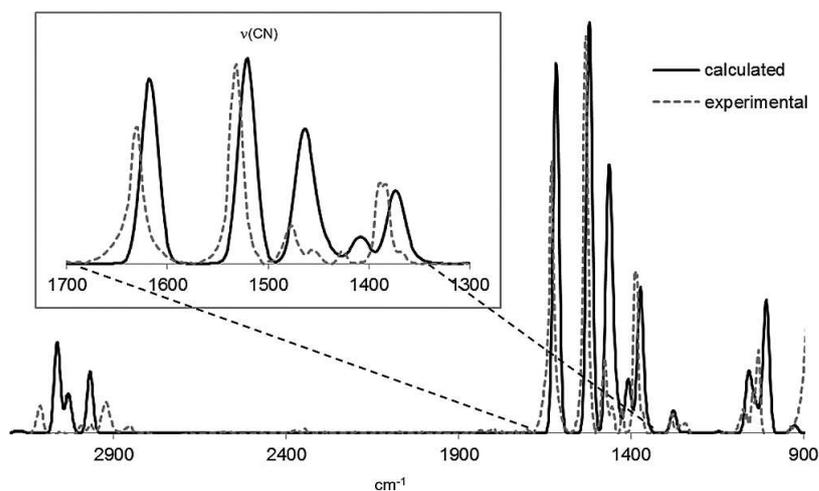


Abbildung 5.13 – Experimentelles und mit DFT-berechnetes (BP86/TZVP) IR-Spektrum des Amins **14**. Die C-N-Valenzschwingung befand sich experimentell bei 133 cm^{-1} und berechnet bei 1521 cm^{-1} .

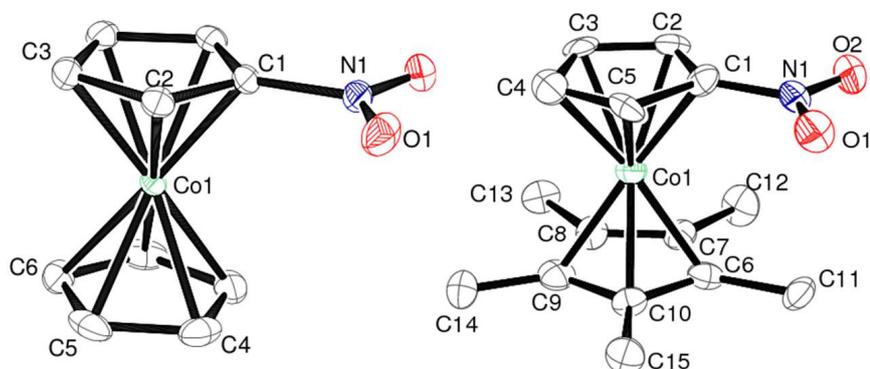
Nitrocobaltocenium(III)hexafluoridophosphat (19 und 20)

Abbildung 5.14 – Molekülstrukturen der Kationen **19⁺** und **20⁺**, Wasserstoffatome und das Gegenion PF_6 wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Die Kristalle der beiden Nitroverbindungen **19** und **20** wurden ebenfalls aus einem *n*-Hexan/Aceton-Gemisch erhalten. Sie kristallisierten beide in einer orthorhombischen Raumgruppe, wobei **19** in der Raumgruppe *Pnma* mit drei Molekülen in der Elementarzelle und **20** in der Raumgruppe *Pna*₂₁ kristallisierte mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Auch für **20** enthielt die asymmetrische Einheit des *C_s*-symmetrischen Moleküls nur die halbe Strukturformel. Die Nitrogruppe drehte sich, wie auch schon die Carboxylgruppe von Verbindung **6B**, um 0.1° bei **19** und bei **20** um 3.75° aus der Ebene.

Methoxycobaltocenium(III)hexafluoridophosphat (25)

Die Methoxyverbindung **25** wurde ebenfalls aus *n*-Hexan/ Aceton kristallisiert. **25** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/c* mit acht Molekülen pro Elementarzelle aus. Das Sauerstoffatom der Methoxygruppe lag in der Cp-Ringebene, wohingegen sich der Methylrest mit -8.7° geringfügig aus der Ebene heraus drehte. Die Anordnung der Methoxygruppe erfolgte innerhalb einer Ebene von Cobaltoceniummolekülen immer am gleichen Cp-Ring des Cobaltoceniums, allerdings in einem anderen Winkel (siehe Abb. 5.15 rechts).

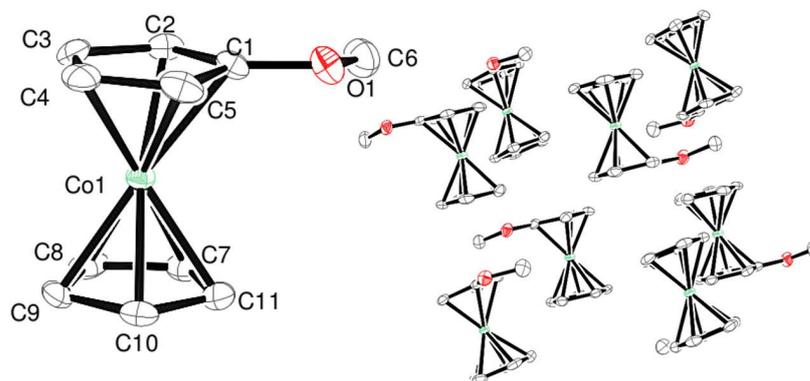


Abbildung 5.15 – Molekülstruktur des Kations 25^+ , Wasserstoffatome und das Gegenion PF_6^- wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Tabelle 5.4 – Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel° der Cobaltoceniumverbindungen 4-9.

Nr.	4PF ₆	6'	6B	6A	9PF ₆
Co1–C1	206.0(2)	202.0(6)	203.4(2)	206.4(10)	203.3 (7)
Co1–C2	203.7(3)	203.1(6)	204.9(2)	205.2(10)	204.2(7)
Co1–C3	203.5(3)	205.8(7)	204.7(2)	211.8(11)	205.4(7)
Co1–C4	204.5(3)	206.4(7)	205.2(2)	204.2(11)	203.1(7)
Co1–C5	204.6(3)	205.2(6)	204.4(2)	206.8(11)	203.6(6)
Co1–Cent (C1–C5)	164.7(3)	164.9(6)	164.8(2)	164.9	164.0
Co1–C11	204.7(3)	206.5(6)	204.3(2)	201.6(1)	203.0(7) (C7)
Co1–C12	204.7(3)	204.9(6)	203.8(2)	206.2(1)	202.5(7) (C8)
Co1–C13	202.4(2)	202.4(6)	204.2(2)	206.0(1)	202.2(8) (C9)
Co1–C14	204.1(2)	202.6(6)	203.3(2)	204.5(1)	202.0(1) (C10)
Co1–C15	204.9(3)	204.8(4)	203.8(2)	203.9(1)	202.8(9) (C11)
Co1–Cent (C11–C15)	163.6(4)	163.7(6)	163.2(2)	164.1	163.0
C1–C6/ C1–N1	152.4(4)	147.1(9)	147.9(3)	146.8(1)	146.8(1)
Cp-Ring C–C	142.1(4)– 143.6(4)	139.7(10)– 144.6(10)	141.5(3)– 143.2(3)	139.8(2)– 148.9(1)(142.1(1)– 143.0(1)
Cp*(Cp)- Ring C–C	142.6(4)– 143.7(4)	142.7(8)– 143.6(7)	143.0(3)– 144.0(3)	138.5(1)– 145.3(1)	139.4(1)– 142.2(2)
Verdrehung Cp/Cp*(Cp)	24	35	20.74	30	24.8
C2–C1–C6 –O2/N1	0	2.59	11.28	2.45	5.49
Über Ebene [pm]	1.1	0.3	0.3	0	0.2

KAPITEL 5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Tabelle 5.5 – Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel^o der Cobaltoceniumverbindungen **10-25**.

Nr.	10PF ₆	14PF ₆	14 ⁺ (DFT)	19PF ₆	20PF ₆	25PF ₆
Co1-C1	204.2(2)	214.1(4)	217.9	201.5(2)	203.6(7)	207.8(3)
Co1-C2	205.3(2)	205.4(3)	207.5	205.1(1)	204.2(11)	204.5(3)
Co1-C3	204.8(3)	201.0(2)	204.0	204.9(1)	206.0(9)	201.8(3)
Co1-C4	204.4(4)	201.0(2)	204.0	204.9(1)	204.8(10)	202.1(3)
Co1-C5	204.0(4)	205.4(3)	207.5	205.1(1))	206.3(12)	204.5(3)
Co1-Cent (C1-C5)	165.0(0)		166.0	164.7	165.5(9)	
Co1-C11	204.0(3)	204.6(3)	206.8	203.6(1)	203.4(7)	203.2(3) (C7)
Co1-C12	203.9(3)	203.2(3)	206.4	203.6(1)	204.8(10)	203.1(3) (C8)
Co1-C13	203.1(3)	203.8(3)	207.7	203.3(3)	202.7(10)	204.0(3) (C9)
Co1-C14	203.2(2)	203.2(3)	206.4	203.4(2)	205.2(10)	203.4(3) (C10)
Co1-C15	203.5(2)	204.6(3)	206.8	203.3(3)	203.9(10)	202.5(3) (C11)
Co1-Cent (C11-C15)	163.1(0)		166.7	163.8(9)	164.0	
C1-C6/ C1-N1/O1	147.1(3)	135.1(5)	136.7	145.6(2)	142.7(9)	133.9(4)
Cp-Ring	141.0(4)–	141.7(3)–	143.3–	141.8(2)	139.9(15)–	141.4(5)–
C–C	143.7(3)	143.1(3)	144.1	142.7(2)	144.0(14)	142.9(5)
Cp*(Cp)- Ring	142.6(3)–	141.5(3)–	143.8–	141.2(2)	140.1(16)–	140.7(5)–
C–C	143.7(4)	144.1(3)	145.0	141.7(2)	144.6(16)	142.1(5)
Verdrehung	0	36	35		0	0
Cp/Cp*(Cp)						
C2-C1-C6 -O2/N1	8.03		18.9 ^[a,b]	3.75	9.25	
Über Ebene [pm]	0.1	8.0	9.2		2.8	

[a]Dieder-Winkel C2-C1-N1-H1. [b] Anmerkung: C5-C1-N1-H Dieder-Winkel ist -18.9°; diese Winkel zeigen keine Verdrehung der NH₂-Gruppe um die Cp-Ringebene, aber eine Abweichung der sp²-Hybridisierung am Stickstoffatom.

5.2.2 Dinukleare Komplexe

In dieser Arbeit ist es ebenfalls gelungen, verschiedene Biscobaltocenkomplexe zu kristallisieren. Die Qualität der Einkristalle ist allerdings durch verschiedene Fehlorderungen der Azoxy-/Amid-Brücke, der Cp/Cp*-Ringe, der Cobaltzentren und teilweise auch durch Zwillingsbildung nicht so gut, als dass hier Bindungslängen diskutiert werden könnten oder die Kristalle hinterlegt werden sollten. Aufgrund dessen werden die Kristalle im Folgenden nur kurz beschrieben und grob miteinander verglichen.

Azoxy-verbrückte Cobaltoceniumderivate

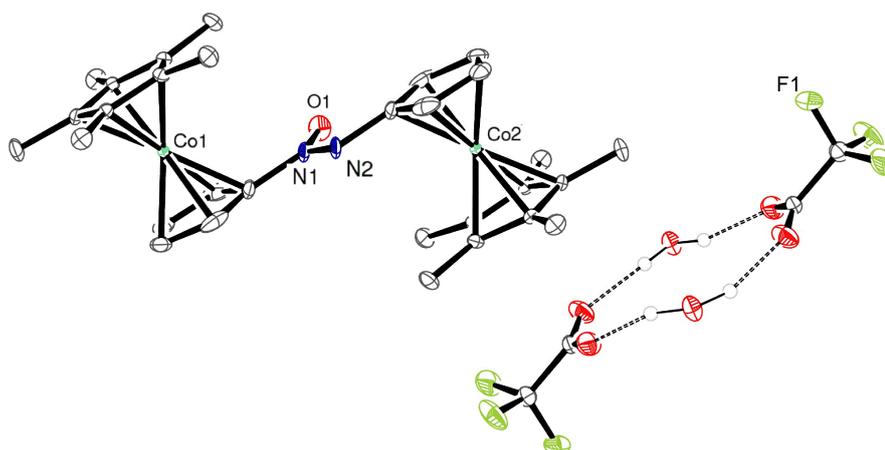


Abbildung 5.16 – Molekülstruktur des Dikations 22^{2+} , inklusive Gegenion $C_2O_2F_3^-$ und Kristallwasser mit Wasserstoffbrückenbindungen. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Die Azoxyverbindung kristallisierte in einem Reaktionsgemisch der Reaktion von der Aminverbindung zur Nitroverbindung aus. Dabei kam es zu einem Austausch der Gegenionen. Das ursprüngliche PF_6^- -Ion wurde im Laufe der Reaktion durch Trifluoracetat ersetzt. Verbindung **22** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $C2$ mit einem Molekül pro Elementarzelle aus. Auch hier muss erwähnt werden, dass die asymmetrische Einheit des C_5 -symmetrischen Moleküls nur die halbe Summenformel enthält. Die beiden Metallocene

waren *trans* zueinander angeordnet, um sich sterisch aus dem Weg zu gehen. Die Azoxy-Brücke und die beiden Cp-Ringe waren coplanar angeordnet. Im Kristall ordneten sich die Moleküle an wie in Abb. 5.17 dargestellt an. In den Lücken befinden sich die Gegenionen, wobei zwei Trifluoracetate jeweils mit zwei Molekülen Wasser durch Wasserstoffbrücken miteinander verbunden waren (siehe Abbildung 5.16).

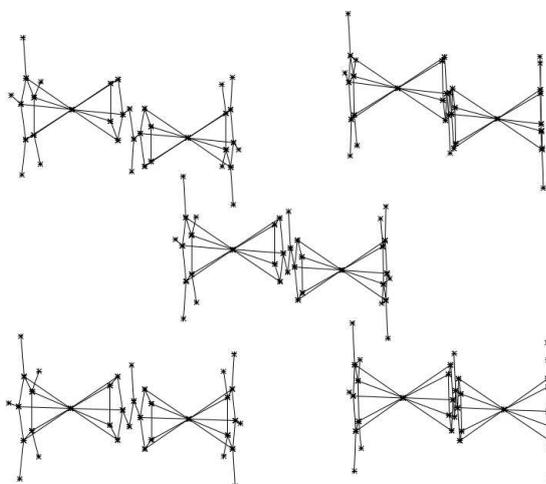


Abbildung 5.17 – Molekülanordnung des Dikations 22^{2+} im Kristall. Wasserstoffatome und das Gegenion PF_6 wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet.

Amid-verbrückte Cobaltoceniumderivate

Es ist gelungen, drei der vier möglichen Amide, Verbindung **17**, **18** und **30** (s. Schema 5.25) zu kristallisieren. Die Kristalle konnten jeweils aus einem *n*-Hexan/Acetongemisch gewonnen werden. Auch wenn die Verbindungen die gleiche Amid-Brücke besitzen und die Brücke und die Cp-Ringe in einer Ebene liegen, hatten die Methylgruppen großen Einfluss auf die Anordnung der Moleküle im Kristall.

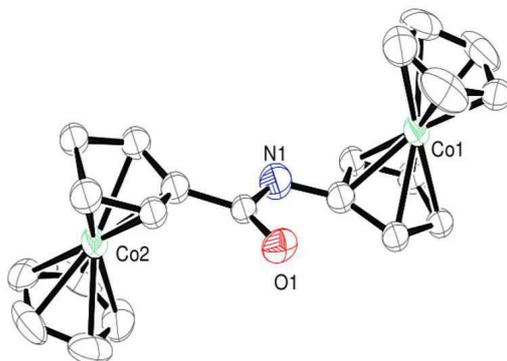


Abbildung 5.18 – Molekülstruktur des Dikations 17^{2+} , Wasserstoffatome und das Gegenion PF_6^- wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Verbindung **17** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. In diesem Kristall waren nicht nur die PF_6^- -Anionen fehlgeordnet, sondern auch die Amid-Brücke und die Cp-Ringe. Eine präzise Aussage über die Anordnung der Moleküle im Kristall ist entsprechend nicht möglich.

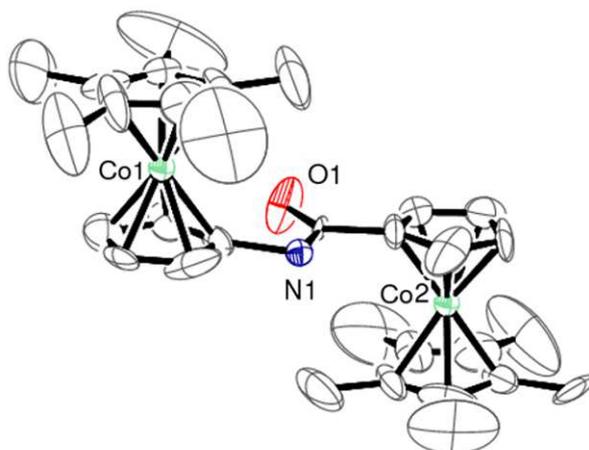


Abbildung 5.19 – Molekülstruktur des Dikations 18^{2+} , Wasserstoffatome und das Gegenion PF_6^- wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

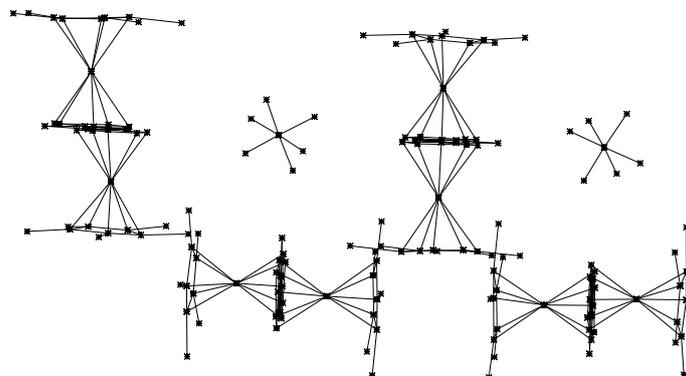


Abbildung 5.20 – Anordnung der Moleküle im Kristall des Dikations 18^{2+} .

Einkristalle der Verbindung **18** kristallisierten in der tetragonalen Raumgruppe $P4_22_12$ mit sieben Molekülen in der Elementarzelle. Auch hier war eine Fehlordnung der Brücke zu beobachten, sodass durch die Überlagerung der Fehlordnung die asymmetrische Einheit des Moleküls nur die halbe Strukturformel besaß. Die Moleküle lagerten sich im Kristall in verschiedenen Lagen an, wobei jede zweite Lage um 90° gedreht war (siehe Abb. 5.20).

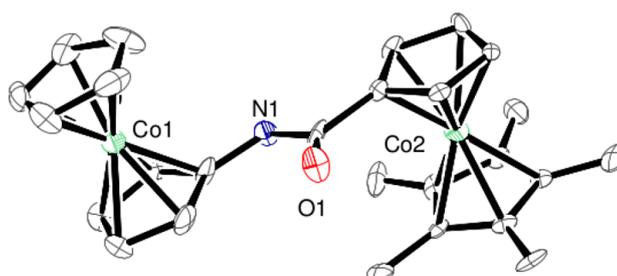


Abbildung 5.21 – Molekülstruktur des Dikations 30^{2+} , Wasserstoffatome und das Gegenion PF_6^- wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Anders als bei Verbindung **18** ordneten sich die Moleküle der Verbindung **30** gestapelt an. Die methylierten Cobaltoceniumzentren liegen dabei übereinander und auch die unmethylierten Cobaltoceniumzentren liegen übereinander; dabei wechseln sich die Stapel ab (siehe

Abb. 5.21). Ob diese Anordnung auf die Methylgruppen oder aber auf cokrystallisiertes Aceton zurückzuführen ist, war nicht festzustellen. Insgesamt kristallisierte Verbindung **30** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle aus.

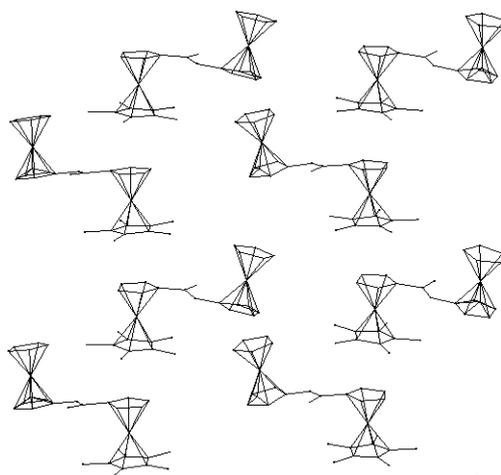


Abbildung 5.22 – Anordnung der Moleküle im Kristall des Dikations 30^{2+} . Wasserstoffatome und das Gegenion PF_6 wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet.

5.2.3 Zusammenfassung: Molekülstrukturen

Für eine Röntgenstrukturanalyse konnten von den Verbindungen **4**, **6a/b** und **6A,9, 10, 14, 17-20, 22, 30** und **25** geeignete Kristalle erhalten werden.

Mononukleare Komplexe

Im Allgemeinen waren die hier erhaltenen einkernigen Cobaltoceniumkationen in ihrer Geometrie, den Bindungswinkeln und intermolekularen Abständen, sehr ähnlich mit nur leichten Abweichungen voneinander (Tabelle 5.4). Der durchschnittliche Co-C-Abstand betrug 204.3 pm und fiel damit wie erwartet in den typischen Bereich von Co-Cp bzw. Co-Cp*-Abstände.^[106]

Der Bindungsabstand zwischen C1 und C6 in den Säure- und Azidderivaten sind annähernd gleich (147.1(9) pm (**6'**), 147.9(3) pm (**6B**) und 147.1(3) pm (**10**)) und repräsentieren damit eine typische C(sp²)-C(sp²) Einfachbindung,^[169] wohingegen der C1-C6-Abstand im zwitterionischen Komplex mit 152.4(4) pm deutlich länger war, welches auf die elektronenschiebenden Eigenschaften der beiden Sauerstoffatome zurückzuführen war.

Besonders interessant ist das Aminoderivat **14**, bei dem eine mesomere Grenzstruktur, das Iminiumkation, nachgewiesen wurde. Dies ist an der verkürzten exocyclischen C-N-Doppelbindung in der Molekülstruktur, wie auch am pK_s-Wert und der C-N-Valenzschwingung zu erkennen, und ebenfalls durch DFT-Rechnungen bestätigt worden.

Im Nitro- und Methoxyderivat fielen die Bindungslängen in den typischen Bereich von C_{aromatisch}-NO₂ bzw. C_{aromatisch}-O. Der durchschnittliche Abstand von C_{aromatisch}-NO₂ lag bei 146.8 pm.^[169] In der Nitroverbindung **19** lag die Bindungslänge diesem Wert (145.6 pm) sehr nahe, Verbindung **20** lag mit 142.7 pm leicht drunter. Die Methoxyverbindung **25** mit 133.9 pm ebenfalls leicht unter dem Durchschnittswert von 137.0 pm für C-O Bindungslängen.

Die Verdrehungen aus der vom Cp-Ring aufgespannten Ebene waren bei allen monosubstituierten Verbindungen nicht sehr groß. Sie lagen zwischen 0°-11.28°. Die Substituenten der Verbindungen **4**, **14** und **19** drehten sich nicht aus der Ebene. Die Säuren **6'** und **6B** unterschieden sich in der Molekülstruktur deutlich. Im Fall von **6'** war die Verdrehung aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen sehr geringfügig. In **6B** waren keine Wasserstoffbrückenbindungen zu finden und die Verdrehung betrug 11.28°. Der Methylester **6A** kam diesem Wert mit 9° sehr nahe. Das Azid **9** und die pentamethylierte Verbindung **10** waren sich sehr ähnlich in ihrer Verdrehung mit 8.03° (**10**) und 6.38° (**9**). Der Methylether drehte sich um 8.7° aus der Ebene.

Dinukleare Komplexe

Es ist ebenfalls gelungen die Molekülstruktur einiger Biscobaltoceniumverbindungen aufzuklären. Auf Grund der Größe und der vielfältigen Anordnungsmöglichkeiten, liegen bei ihnen verschiedenste Fehlordnungen vor. Die Verbindung **22** kristallisierte aus einem Reaktionsgemisch aus und es kam zu einem Austausch des Gegenions. Die beiden Cobaltocene ordneten sich *trans* zueinander an. Auch die Biscobaltoceniumamide **17**, **18** und **30** richteten sich *trans* zueinander aus. Hier kam es nicht zu einem Austausch der Gegenionen, da die Kristalle aus einem *n*-Hexan/Acetongemisch ausfielen.

5.3 Redoxeigenschaften

Das Redoxverhalten der synthetisierten Metallkomplexe **13**, **14**, **17**, **19-22**, **24-27** und **30** wurde durch Cyclovoltammetrie (CV) untersucht. Dabei wurden ein Potentiometer PG-STAT 101 (Metrohm) und drei Platinelektroden benutzt. Als Referenz wurde gegen Ferrocen (FcH/ FcH⁺) in Anwesenheit von [n-Bu₄N]PF₆ als Leitsalz gemessen.

In idealen Systemen sollte die Peak zu Peak-Separation bei 25 °C für einen Ein-Elektronenübertragungsprozess bei 59 mV liegen. In allen hier gemessenen Proben lag dieser Wert, sowohl beim internen Standard Ferrocen als auch bei den Cobaltoceniumsalzen, über diesem Wert. Laut STOJANOVIC *et al.*^[173] liegt dies an einem nicht vollständig kompensierten elektrischen Widerstand des Lösungsmittels. Auch konnte nicht in jedem Fall eine zweite reversible Redoxwelle bzw. nur eine quasireversible Redoxwelle für das Redoxpaar Co(II)/Co(I) detektiert werden. Diese Beobachtung kann auf die unterschiedliche Natur der Cobaltoceniumsalze und deren Interaktion mit dem Lösungsmittel und dem daraus folgenden veränderten, nicht kompensierten Widerstand des Lösungsmittels zurückgeführt werden.^[173] Eine Zersetzung des Produktes und eine damit einhergehende Schwächung der Reversibilität konnte ausgeschlossen werden, da in mehreren Messzyklen genau das gleiche Verhalten detektiert wurde.^[106]

5.3.1 Aminocobaltoceniumderivate **13** und **14**

Die Cyclovoltammogramme beider Aminocobaltoceniumverbindungen wiesen sowohl eine reversible als auch eine irreversible Redoxwelle auf (Abbildung 5.23). Im Vergleich waren die Redoxwellen der unsubstituierten Verbindung **13** weiter in den anodischen Bereich verschoben. Diese kann somit leichter reduziert werden als ihr pentamethyliertes Derivat **14**. Die reversible Redoxwellen befanden sich bei Verbindung **13** bei $E_{1/2} = -1.74$ V und bei Verbindung **14** bei $E_{1/2} = -1.85$ V. Die irreversiblen Redoxwellen lagen bei $E_{pc} = 1.25$ V (**13**) und bei $E_{pc} = 0.61$ V (**14**) (Abbildung 5.23).

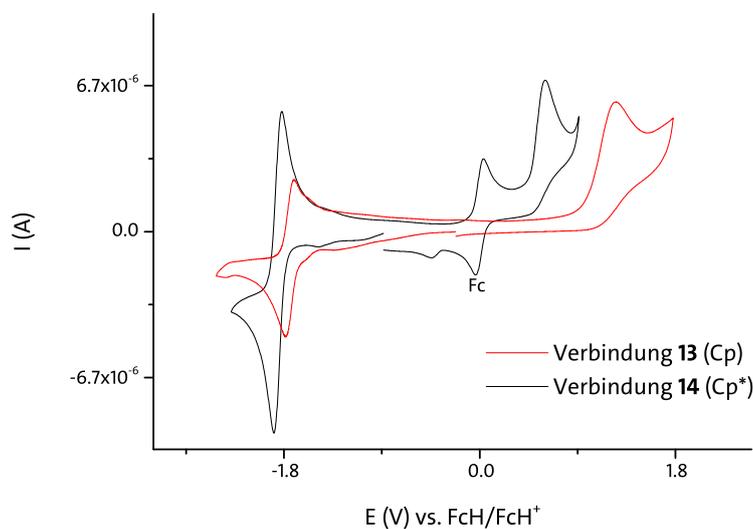


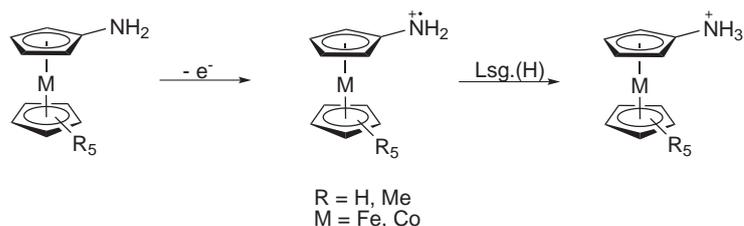
Abbildung 5.23 – Cyclovoltammogramme der Aminoverbindungen **13** und **14** mit Ferrocen als interner Standard. Aufgenommen in Acetonitril bei Raumtemperatur mit $n\text{-[Bu}_4\text{N]PF}_6$ (0.2 M) als Elektrolyt und einem Platindraht als Standardelektrode bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 200 mV/S (**13** und **4**).

Im Vergleich zum Cobaltocen $E_{1/2} = -0.94 \text{ V}$ ^[174] waren beide Verbindungen damit stark in den kathodischen Bereich verschoben. Das war zu erwarten, wenn man den ausgeprägten +M-Effekt der Aminogruppe in Betracht zieht.^[175] Ein +I-Effekt der Methylgruppen sorgte für eine zusätzliche Verschiebung der Redoxwellen der Verbindung **14** in den kathodischen Bereich, da dadurch die Elektronendichte des Cp*-Liganden erhöht wurde und somit auch indirekt die Elektronendichte am Cobaltzentrum. Zudem ist das Cobaltzentrum durch die Methylgruppen sterisch stärker gehemmt.

Für beide Verbindungen **13** und **14** war eine leichte Schulter bei ca. -1.6 V zu erkennen, diese könnte auf die in Abschnitt 5.2.1 besprochene besondere Bindungssituation und dem damit Vorliegen eines Co(I)-Komplexes liegen.

Die irreversible Oxidationswelle fällt in den Bereich des Oxidationspotentials von aroma-

tischen Aminen.^[176] Diese irreversible Oxidationswelle wurde auch schon in den Aminoferrrocenderivaten beobachtet.^[177] Dieser Prozess zeigt den nicht umkehrbaren Übergang von einem Amin zum Ammoniumion. Dabei wird zunächst ein Radikalkation gebildet, welches in der Lage ist, ein Wasserstoffatom vom protischen Lösungsmittel zu abstrahieren. Diese Reaktion ist in Schema 5.36 gezeigt.



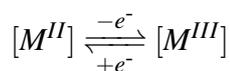
Schema 5.36 – Irreversible Reaktion der Aminogruppe zum Ammoniumion. Die Bildung erfolgt über das Radikalkation.^[128,177]

Tabelle 5.6 – Vergleich der Halbstufen- sowie kathodischen und anodischen Potentiale der Verbindungen **13** und **14**.

Verbindung	$E_{1/2}$ (V)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (mV)	ΔE_{FcH} (mV)
13	-1.74	-1.79	-1.71	80.9	82.3
			1.25 ^{ir}		
14	-1.85	-1.89	-1.82	75.6	65.9
			0.61 ^{ir}		

5.3.2 Nitrocobaltoceniumderivate **19** und **20**

Bei den Nitroverbindungen waren zwei reversible Redoxwellen zu beobachten. Die Verschiebung zum kathodischen Potential des Cp*-Derivats **20** war, ebenso wie bei den Aminocobaltoceniumsalzen, auf die sterische Hemmung und den +I-Effekt der Methylgruppen zurückzuführen. Bei den beiden Redoxwellen handelte es sich vermutlich um die Oxidation bzw. Reduktion des Cobaltatoms selbst:



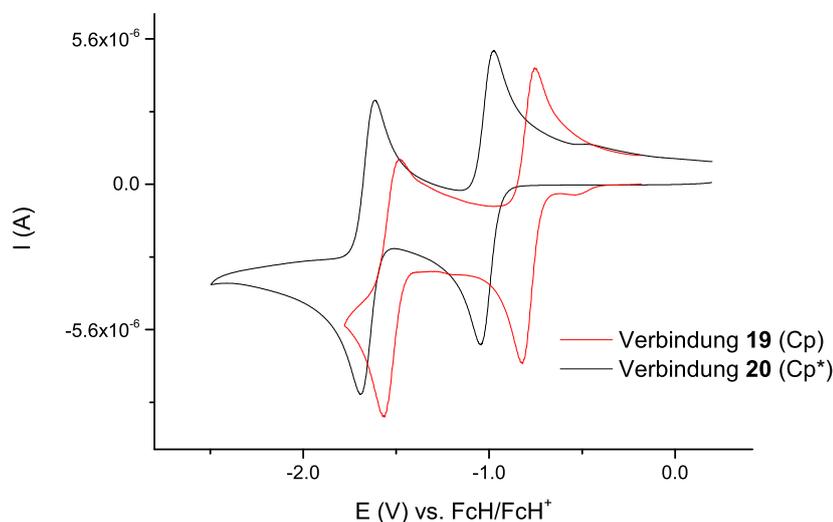


Abbildung 5.24 – Cyclovoltammogramme von den Nitroverbindungen **19** und **20** mit Ferrocen als interner Standard. Aufgenommen in Acetonitril bei Raumtemperatur mit n -[Bu₄N]PF₆ (0.2 M) als Elektrolyt und einer Platindraht als Standardelektrode bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/S (**19**) und 50 mV/s (**20**).

Tabelle 5.7 – Vergleich der Halbstufen- sowie kathodischen und anodischen Potentiale der Verbindungen **19** und **20**.

Verbindung	$E_{1/2}$ (V)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (mV)	ΔE_{FcH} (mV)
19	-1.52	-1.56	-1.48	85.2	75.7
	-0.79	-0.82	-0.76	63.4	
20	-1.65	-1.69	-1.61	75.7	73.2
	-1.01	-1.04	-0.97	68.4	

Die Potentiale lagen bei -1.52 V und -0.79 V bei Verbindung **19** bzw. -1.65 V und -1.01 V bei Verbindung **20**. Die Schultern die in beiden Cyclovoltammogrammen um ca. -0.5 V zu sehen sind, könnte von der Reduktion der Nitrogruppe herrühren, in deren Verlauf ein Radikalanion gebildet wird. Die Reduktion von aromatischen Nitrogruppen liegt häufig in dem Bereich von -0.35 V - 0.74 V je nach Messbedingungen und Natur der Nitroverbindung.^[178,179] Da es sich hier nicht um eine reversible Reaktion handelt, könnte evt. auf die Bildung eines Co(I)-Komplexes, wie auch schon bei den Aminoverbindungen **13** und **14**

vermutet wurde, zurückzuführen sein.

5.3.3 Monosubstituierte Cobaltoceniumsals 13, 14, 19, 20 und 24-27 im Vergleich

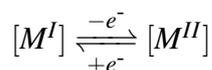
Tabelle 5.8 – Vergleich der Halbstufen- sowie kathodischen und anodischen Potentiale der Verbindungen **13** und **14**, **19** und **20**, **24-27**.

Substituent	$E_{1/2}$ (V)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (mV)	ΔE_{FcH} (mV)
- NH ₂ (13)	-1.74	-1.79	-1.71 1.25 ^{ir}	80.9	82.3
- NH ₂ (14)	-1.85	-1.89	-1.81 0.60 ^{ir}	75.6	65.9
- NO ₂ (19)	-1.52	-1.56	-1.48	85.2	75.7
- NO ₂ (20)	-0.79	-0.82	-0.76	63.4	
- NO ₂ (20)	-1.65	-1.69	-1.61	75.7	73.2
- OH (24)	-1.01	-.1.04	-0.97	68.4	
- OH (24)	-2.12 ^{qr}	-2.26	-1.98 0.79 ^{ir}	278	137
- OMe (25)	-1.40	-1.44	-1.37	73.2	73.2
- OMe (25)	-2.34	-2.41	-2.26	151	
- OEt (26)	-1.29	-1.33	-1.26	68.3	68.4
- NH _n -Bu (27)	-1.58	-1.61	-1.54 1.34 ^{ir}	73.2	75.7
- H ^[174]	-0.94				

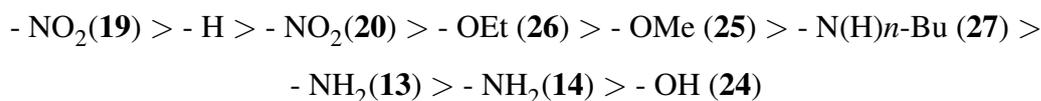
Das Hydroxycobaltocenium- **24** und das *n*-Butylaminocobaltoceniumsals **27** wiesen ein ähnliches Cyclovoltammogramm, wie Verbindungen **13** und **14**, auf. So waren auch hier eine reversible und eine irreversible Redoxwelle zu beobachten. Die reversible Welle bei $E_{1/2} = -2.12$ V (**24**) und $E_{1/2} = -1.58$ V (**27**) repräsentieren die Reduktion des Metallzentrums. Die irreversible Welle mit einem kathodischen Spitzenpotential von 0.79 V (**24**) und 1.34 V (**27**) zeigt die Oxidation und Zersetzung der Substituenten. Ähnliche Potentiale wurden schon für aromatische rein organisch chemische Systeme mit diesen Substituenten beobachtet.^[176,180,181] Das Cyclovoltogramm des mit dem Hydroxid funktionalisierten Cobaltocenium **24** weist einige Unregelmäßigkeiten auf. Diese Unregelmäßigkeiten könnten auf

die starke Hygroskopie dieser Verbindung oder auf Verunreinigungen mit Natriumhydroxid (siehe Elementaranalyse in Abschnitt 8.5.1) zurückzuführen sein. Dadurch ließe sich auch der stark erhöhte ΔE_{FcH} - bzw. ΔE_{p} -Wert erklären.

Die Ethoxyverbindung **26** weist nur eine Redoxwelle bei -1.29 V auf. Die Methoxyverbindung **25** hingegen zeigt ein ähnliches Verhalten, wie auch schon die Nitroverbindungen **19** und **20**. Es war neben der ersten Redoxwelle ($E_{1/2} = -1.40$ V) eine zusätzlich zweite Redoxwelle bei -2.34 V (**25**) zu beobachten. Diese ist auf folgende Reaktion zurückzuführen:



Je nach elektronischer Natur der Substituenten der verschiedenen Cobaltoceniumsalze konnte eine elektrochemisch reversible Co(III)/Co(II) Reduktion beobachtet werden. In Übereinstimmung mit der Literatur^[182] lag das Potential im Bereich von $-0.79 \text{ V} \leq E_{1/2} \leq -2.34 \text{ V}$ (Tabelle 5.8). Das Oxidationspotential der einfach substituierten Cobaltoceniumkationen fiel in folgender Reihenfolge:



Die Verschiebung der Potentiale von über 100 mV in den kathodischen Bereich der Cp*-Derivaten im Vergleich zu den unsubstituierten Komponenten, ist in der Literatur bekannt.^[106] Die Unterschiede der Redoxpotentialen, die bislang für gleiche oder sehr ähnlichen Verbindungen veröffentlicht wurden,^[183] sind auf die Lösungsmittelabhängigkeit der Redoxpaare zurückzuführen.^[173]

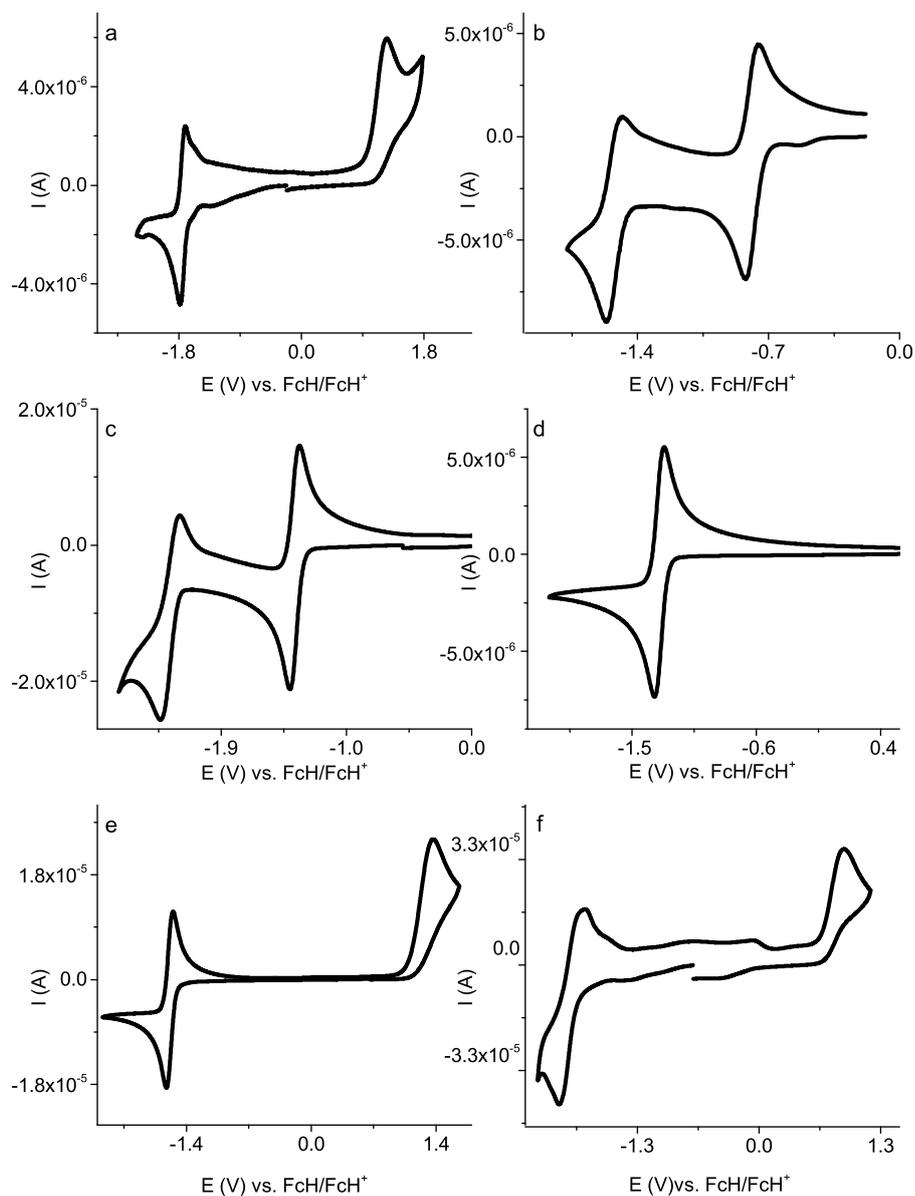


Abbildung 5.25 – Cyclovoltammogramme mit Ferrocen als interner Standard. Aufgenommen in Acetonitril bei Raumtemperatur mit $n\text{-[Bu}_4\text{N]PF}_6$ (0.2 M) als Elektrolyt und einem Platindraht als Standardelektrode. a) Aminocobaltocenium **13**, 200 mV/S b) Nitrocobaltocenium **19**, 100 mV/s c) Methoxycobaltocenium **25** 200 mV/s d) Ethoxycobaltocenium **26** 100 mV/s e) *n*-Butylaminocobaltocenium **27** 200 mV/s f) Hydroxycobaltocenium **24** 500 mV/s.

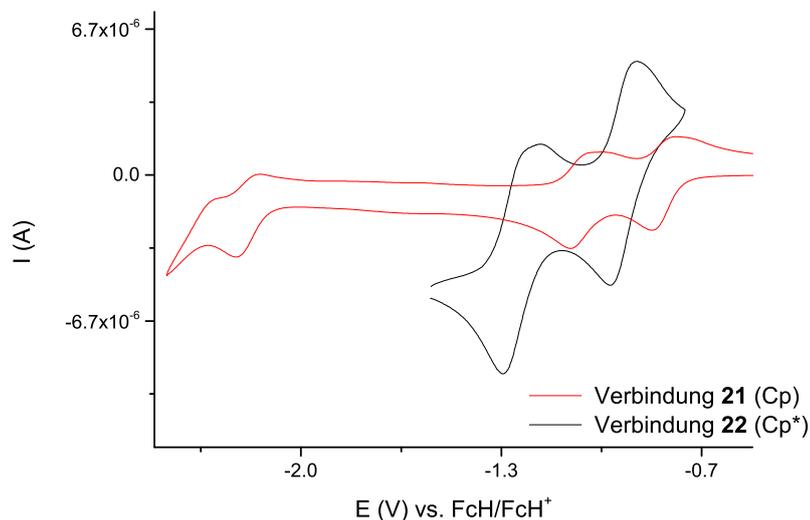
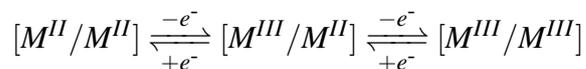
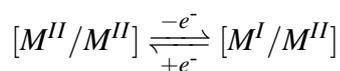
5.3.4 Azoxycobaltoceniumderivate **21** und **22**

Abbildung 5.26 – Cyclovoltammogramme der Azoxyverbindungen **21** und **22** mit Ferrocen als interner Standard. Aufgenommen in Acetonitril bei Raumtemperatur mit *n*-[Bu₄N]PF₆ (0.2 M) als Elektrolyt und einem Platindraht als Standardelektrode bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

Die Cyclovoltammogramme der Azoxyverbindungen **21** und **22** wiesen beide zunächst zwei Redoxwellen bei ähnlichen Potentialen auf; die Cp*-Verbindung war, wie auch schon in den anderen Verbindungen, weiter in den kathodischen Bereich verschoben. Die Redoxwellen lagen bei -0.79 V und -1.05 V (**21**) und bei -0.93 V bzw. -1.27 V (**22**). Hier könnte es sich um folgende Reduktions- bzw., Oxidationsschritte handeln:



Wenn man von den oben erwähnten Schritten ausgeht, könnte die zusätzlich beobachtete quasireversible Redoxwelle von Verbindung **21** bei einem Potential von -2.19 V die weitere Reduktion eines Cobaltzentrums erklärt werden.



Es könnte allerdings auch sein, dass die Reduktion bzw. die Oxidation der Cobaltzentren mit der Oxidation bzw. Reduktion der Azoxy-Brücke überlagert wird, insbesondere bei der zweiten Redoxwelle, bei dem ΔE_p um 115 mV liegt, ist es sehr wahrscheinlich.

In der Literatur von verschiedenen Azoxyarenen sind Redoxpotentiale zwischen -1.31 V bis -1.79 V für die erste Redoxwelle der Azoxygruppe zu finden. Azoxyferrocen liegt bei einem Potential von -1.64 V.^[184] Diese Werte sind im Gegensatz zu unseren Werten (-1.01 V (**21**) und -1.27 V (**22**)) niedriger, dies kann aber auch an einem anderen Messaufbau liegen. So wurde THF als Lösungsmittel und *n*-Bu₄NClO₄ als Leitsalz verwendet. Als interner Standard diente ein Dibenzolchrom-Kation anstelle von Ferrocen.

Tabelle 5.9 – Vergleich der Halbstufen- sowie kathodischen und anodischen Potentiale der Verbindungen **21** und **22**.

Verbindung	$E_{1/2}$ (V)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (mV)	ΔE_{FcH} (mV)
21	-0.79	-0.83	-0.76	73.2	70.8
	-1.05	-1.11	-0.99	114.8	
	-2.19	-2.23	-2.15	75.7	
22	-0.93	-0.96	-0.90	68.4	68.4
	-1.27	-1.33	-1.21	122.1	

Auch könnte die Bildung eines Azocobaltocens durch die Reduktion der Azoxy-Brücke und der damit einhergehende Verlust des Sauerstoffs die Reversibilität beeinflussen. Dieses Verhalten wurde schon bei Azobenzol und 5,5''Azoxybis(2,2'-bipyridin) beobachtet.^[185]

5.3.5 Amidocobaltoceniumderivate **17** und **30**

Bei den Amidverbindungen **17** und **30** waren jeweils drei Redoxvorgänge zu sehen. Bei den quasireversiblen Übergängen im kathodischen Bereich, bei -1.97 V bzw. bei -2.31 V, handelte es sich um den ersten Übergang eines Cobaltzentrums von Co^{II} zu Co^I und umgekehrt. Durch die Bildung eines η^4 -gebundenen Komplexes ist dieser Vorgang nur quasireversibel.

Des Weiteren können die anderen beiden Übergänge mit folgender Reaktion beschrieben werden:

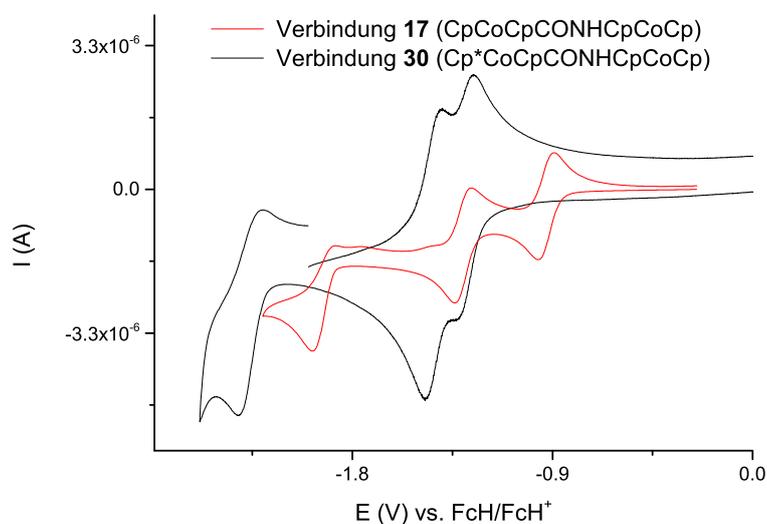
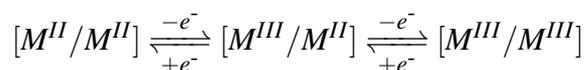


Abbildung 5.27 – Cyclovoltammogramme der Amidverbindungen **17** und **30** mit Ferrocen als interner Standard. Aufgenommen in Acetonitril bei Raumtemperatur mit $n\text{-[Bu}_4\text{N]PF}_6$ (0.2 M) als Elektrolyt und einem Platindraht als Standardelektrode bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s (**17**) und 300 mV/s (**30**).

Das würde bedeuten, dass die Cobaltocentren nacheinander oxidiert/reduziert werden. Bei der reinen Cp-Verbindung **17** sind diese Prozesse klar voneinander getrennt, so wie auch bei dem analogen Ferrocenderivat.^[186] Im Gegensatz dazu wies Verbindung **30**, die sowohl einen Cp*-Liganden als auch einen Cp-Liganden besitzen, keine klare Trennung der Redoxprozesse auf. Da beide Metallzentren deutlich unterschiedliche Redoxpotentiale besitzen, kann es nicht ausgeschlossen werden, dass eine elektronische Kommunikation der Metallzentren eine Rolle dabei spielt und nicht nur die chemische Umgebung der Cobaltkerne.

Tabelle 5.10 – Vergleich der Halbstufen- sowie kathodischen und anodischen Potentialen der Verbindungen **17** und **30**.

Verbindung	$E_{1/2}$ (V)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (mV)	ΔE_{FcH} (mV)
17	-0.94	-0.98	-0.92	61.0	65.9
	-1.33	-1.37	-1.30	70.8	
	-1.97 ^{qr}	-2.02	-1.93	90.3	
30	-1.32	-1.36	-1.28	80.6	70.8
	-1.47	-1.51	-1.43	80.6	
	-2.31 ^{qr}	-2.37	-2.25	119.6	

5.3.6 Cyclovoltammetrie, NMR-Spektroskopie und ihre Korrelationen

In den letzten Jahrzehnten untersuchten Chemiker zunehmend organische Verbindungen und deren Reaktionen. Das Datenmaterial über Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten wurde immer größer und die Zusammenfassung und Analyse der Daten wurde immer wichtiger. Um diese Daten zu analysieren, wurden empirische Korrelationen entwickelt und angewandt. Diese Art der Vorgehensweise wird Korrelationsanalyse genannt. Die systematische Entwicklung solcher Beziehungen begann in den zwanziger und dreißiger Jahren des letzten Jahrhunderts.^[187] Inzwischen sind die ursprünglich rein organischen Korrelationen ausgeweitet worden und finden nun auch Anwendung auf Organometallsandwichkomplexe.^[182,188–191]

So wurden auch in dieser Arbeit die Daten auf mögliche Korrelationen hin untersucht. Es konnten keine Korrelationen zwischen der chemischen Verschiebung des Cp-Ringes und der Halbstufenpotentialen, der Hammett-Parameter^[192] σ_p oder ähnlichen Substituentenparametern, wie der Feld- (\mathcal{F}^c) und Resonanz-Konstante (\mathcal{R}^c),^[193] gefunden werden. Zu derselben Erkenntnis kamen auch schon Bildstein und seine Mitarbeiter,^[183] die ebenfalls monosubstituierte Cobaltoceniumkomplexe auf eine Korrelation der Verschiebung des *ipso*-C-Atoms mit Substituentenparametern hin untersuchten.

Tabelle 5.11 – Zusammenfassung einiger auf Korrelationen untersuchter Daten.

Substituent	$E_{1/2}$ (V)	Cp-Verschiebung (ppm)	σ_p ^[192]	\mathcal{F}^c ^[193]	\mathcal{R}^c ^[193]
- COOH (5)	/	5.74	0.45	0.55	0.14
- COOCl (7)	/	5.37	0.61	/	/
- NH ₂ (13)	-1.74	5.37	-0.36	0.04	0.68
- NO ₂ (20)	-1.52	5.90	0.78	1.11	0.16
- OH (27)	-2.12	5.14	-0.37	0.49	0.64
- OMe (28)	-1.40	5.62	-0.27	0.41	0.5
- OEt (29)	-1.29	5.60	-0.24	0.36	0.44
- NH n -Bu (30)	-1.62	5.38	-0.51	/	/
-H	-0.94 ^[174]	5.60	0.00	0.00	0.00

In der Ferrocenchemie wurden schon zahlreiche Zusammenhänge zwischen dem Oxidationsvermögen des Ferrocens und den Hammett- bzw. den Taftparametern σ^* gefunden.^[182,190,191] 1991 fand Silva *et al.*^[189] eine lineare Abhängigkeit von $E_{1/2}$ von σ_p und σ^* . Die synthetisierten monosubstituierten Cobaltoceniumderivate besitzen diese Abhängigkeiten allerdings nicht.

5.3.7 Zusammenfassung: Redoxeigenschaften

In dieser Arbeit wurden die Verbindung **13**, **14**, **17**, **19-22**, **24-27** und **30** auf ihre oxidativen Eigenschaften untersucht. Dabei zeigte sich, dass je nach Substituenten die Cyclovoltammogramme unterschiedlich verschoben waren und auch unterschiedlich viele Redoxprozesse in dem gemessenen Bereich aufwiesen.

Im Allgemeinen kann gesagt werden, dass der Einfluss der pentamethylierten Cp-Ringe sehr stark ist. So wiesen diejenigen Cobaltocenderivate, die methyliert waren (Verbindung **19** und **20**), im Vergleich zu ihrem unsubstituierten Gegenstücken (Verbindung **13** und **19**) eine Verschiebung um ca. 100 mV der Redoxwellen in den kathodischen Bereich auf. Diese Verschiebung entspricht damit den Erwartungen und lässt sich auf die sterische Hemmung

und den +I-Effekt der Methylgruppen zurückführen.^[106]

Eine Zersetzung bzw. eine irreversible Reaktion der Substituenten erfolgte bei den Aminverbindungen **13**, **14** und **27**, sowie dem Hydroxyderivat **24**, die sich im Cyclovoltammogramm durch eine irreversible Welle zeigte. Zwei Redoxwellen waren bei den Verbindungen **19**, **20** und **26** zu beobachten.

Die dinuklearen Azoxykomplexe **21** und **22** wiesen den selben Einfluss der Cp*-Ringe auf, wie auch schon die mononuklearen Verbindungen. Es zeigte sich außerdem, dass die zwei Metallzentren nicht zeitgleich reduziert wurden und die Halbstufenpotentiale jeweils ca. 30 mV auseinander lagen. Das Cobaltoceniumsalz **21** zeigte zudem eine weitere quasi-reversible Redoxwelle, die eventuell auf die Bildung von Azocobaltocen zurückzuführen ist.

Drei Redoxvorgänge waren bei den Amidocobaltoceniumderivaten **17** und **30** zu beobachten. Die am meisten in den anodischen Bereich verschobene Reduktion war, aufgrund der Bildung eines η^4 -Komplexes, quasireversibel. Die Prozesse waren bei **17** klar voneinander getrennt, wohingegen sich die erste und zweite Redoxwelle der Verbindung **30** überlagerten. Dies kann entweder an der chemischen Umgebung der Metallzentren oder auch an einer Kommunikation zwischen den Metallzentren liegen.

Korrelationen zwischen dem Halbstufenpotential, der NMR-Verschiebung, sowie verschiedensten Substituentenparametern konnten nicht gefunden werden, welches die Ergebnisse von VANICEK^[183] stützt.

6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, einen molekularen Azoschalter mit zwei magnetischen Einheiten, mit Cobaltocen, zu verknüpfen. Durch die *cis/trans*-Isomerie sollte die magnetische Kommunikation der Metallzentren durch Schalten mit Licht beeinflusst werden. Dafür wurden zwei verschiedene Syntheserouten verfolgt. Zum einen sollte das Cobaltoceniumkation soweit modifiziert werden, dass eine Azokupplung möglich wird, zum anderen sollte zunächst die Verknüpfung der Cp-Ringe mit einer Azoeinheit erfolgen, um anschließend die Metallzentren einzuführen. Die erhaltenen Komplexe sollten anhand von NMR-Spektroskopie, MS-Spektrometrie, Elementaranalyse und wenn möglich röntgenkristallographisch charakterisiert und auf ihre oxidativen Eigenschaften hin untersucht werden (siehe Abb.5.1).

Syntheseroute B war nicht erfolgreich. Auf der Syntheseroute A konnten hingegen zahlreiche neue Derivate des monosubstituierten Pentamethylcobaltoceniums synthetisiert und charakterisiert werden. Insgesamt wurden 14 neue Verbindungen synthetisiert und charakterisiert. Davon konnten von 11 Verbindungen die Molekülstrukturen aufgeklärt werden, zusätzlich dazu konnten von drei schon literaturbekannten Verbindungen die Molekülstruktur erhalten werden.

Die Zielmoleküle **1** und **2** konnten auf diesem Weg nicht gezielt synthetisiert werden, Verbindung **2** konnte aber im Massenspektrum sowie NMR-Spektrum bei der Synthese zur Nitroverbindung **20**, neben der Azoxyverbindung **22** und Nitrosylverbindung **23**, gefunden werden. Die Isolierung der Azoverbindung von der Azoxyverbindung gelang aufgrund der sehr ähnlichen Eigenschaften allerdings nicht. Es war aber möglich die Vorstufe der Azoverbindung, die Azoxyverbindung **21** und **22** zu isolieren. Hier lohnt es sich die Desoxygenierung voran zu treiben, da hier theoretisch nur noch ein Syntheseschritt zur Zielverbindung fehlt. Erste Versuche mit Triphenylphosphan schlugen allerdings fehl.

Vielversprechend sind auch, die zunächst als Nebenprodukt bei der Synthese zum Amin **13** und **14** erhaltenen, dinuklearen Amidocobaltoceniumkomplexe **17** und **18**. Sie konnten gezielt synthetisiert und charakterisiert werden. Diese Verbindungen sind, wie auch die Verbindung **30**, als potenzielle molekulare Schalter sehr interessant. Die Umwandlung der Amide in Imine würde ebenfalls eine *cis/trans*-Isomerisierung zulassen und somit die magnetische Kommunikation der Metallzentren ermöglichen bzw. schaltbar machen. Die Umwandlung mit SCHWARTZ-Reagenz oder Thionylchlorid war bislang nicht möglich. Dies sollte in Zukunft weiter untersucht werden.

Auf diesem Syntheseweg wurde ebenfalls eine neue Reaktion am Cobaltoceniumkation entdeckt. Durch die erfolgreiche nukleophile Substitution am Nitrocobaltoceniumion **19** wurde die Tür zu einem großen Synthesefeld aufgestoßen, mit dem zahlreiche Cobaltocenderivate dargestellt werden könnten, wie z. B. chirale Cobaltocenaminoderivate.

Die oxidativen Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen waren größtenteils wie erwartet. So wurde die Verschiebung von ca. 100 mV in den kathodischen Bereich der methylierten Verbindungen genauso beobachtet, wie die quasireversiblen Prozesse, die durch die Oxidation der Amino- und Hydroxysubstituenten hervorgerufen wird. Auch konnten keinerlei Korrelationen der NMR-Verschiebung, der Halbstufenpotentiale und substituenten Effekten gefunden werden.

Diese Arbeit leistet mit ihren Ergebnissen einen großen Beitrag zur weiteren Aufklärung der Cobaltocenchemie, sowie der Synthese neuer Cobaltoceniumderivaten und deren Strukturaufklärung. Auch ist das Ziel die Synthese eines molekularen Schalters und damit die Darstellung eines schaltbaren Magnetens theoretisch durch die erfolgreiche Synthese der Azoxyverbindungen **21** und **22**, sowie den Amidkomplexen **17**, **18** und **30** nur noch einen Schritt entfernt.

7 Summary

The aim of this research was to synthesize a molecule which connects two paramagnetic units (cobaltocene) with a molecular azo switch to control the magnetic behavior. Therefore two different synthetic routes were tested. On the one hand, cobaltocene should be modified to allow an azo coupling; on the other hand, the cp-rings should be coupled to form the azo bridge and the metal center should be transferred afterwards (Fig.5.1). The gained complexes should be characterized by the mean of ^1H - and ^{13}C -NMR-spectroscopy, mass analysis, elemental analysis, cyclic voltammetry and X-ray crystallography.

The synthetic route B was not successful. On the synthetic route A on the contrary a lot of new derivatives of the monosubstituted pentamethylcobaltocenium could be synthesized and characterized. In total 14 different new complexes have been synthesized and characterized. The molecular structure of 11 compounds could be clarified and in addition three literature known molecular structures could be gained.

The target molecule **1** and **2** could not be synthesized on this route, but compound **2** could be detected in the mass spectra during the synthesis of the nitro compound **20**, alongside with the azoxy compound **22** and the nitrosyl compound. The isolation of **2** was not successful because of the similar properties of compound **22** and **2**. It was possible to isolate the precursor, the azoxy cobaltocenium salt **21** and **22**. Hereby it is worth to push deoxygenation of these two compounds and generate the target compound in just one step. First attempts with triphenyl phosphate failed.

The dinuclear cobaltocenium amides **17**, **18** and **30**, which were first obtained as byproduct, could be synthesized selective. It should be possible to turn the amides **17**, **18** and **30** into imines. These cobaltocenium imines could also be used as a molecular switch because of their *cis/trans*-isomerization. That would allow to control the magnetic communication.

First tries on turning the amides **17**, **18** and **30** into the imines with SCHWARTZ-reagent or with thionyl chloride was not possible so far. This could be examined in the future

The synthetic work showed a new reaction on the cobaltocenium cation. It was successful to perform a nucleophilic substitution in the nitro cobaltocenium salt **19**. Through this pathway a new synthetic route was opened to form a lot of cobaltocene derivatives like chiral amino cobaltocenes.

The redox properties were like expected. The pentamethylated compounds showed a electrochemical shift of the redoxpotential into the cathodic field of 100 mV compared to their unmethylated counterpart. If the ligand contained a amino or hydroxy group a quasireversible redoxwave could also be detected. A correlation between the half-wave potential, NMR-shift and substitution effects could not be found.

This work supplies with it's results a big contribution to the elucidation of cobaltocene chemistry, as well as of the synthesis of new cobaltocenium derivatives and their molecular structure clarification. The goal of synthesizing a molecular switch which involves the switching of magnetization is theoretical, through the successful synthesis of the dinuclear azoxy **21** and **22** and amide complexes **17**, **18** and **30**, just one step away.

8 Experimenteller Teil

8.1 Generelles

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

n-Hexan, *n*-Pentan, Tetrahydrofuran (THF) und Diethylether wurden mit einer Natrium-Kalium-Legierung, Acetonitril mit Calciumhydrid, Aceton mit aktiviertem Molsieb und Toluol mit Natrium getrocknet.

Bisacetylacetonatocobalt(II) (Co(acac)₂) wurde in Toluol gelöst und über einen Wasserabscheider nach *Dean-Stark* getrocknet. Thionylchlorid wurde vor dem Gebrauch frisch destilliert. 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyllithium (Cp*Li) wurde durch Zugabe einer 1.6 M Lösung aus *n*-Butyllithium in *n*-Hexan zu einer Lösung aus Pentamethylcyclopentadien (Cp*H) in *n*-Hexan getropft. Der farblose Niederschlag wurde mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. (1,2,3,4,5-Pentamethyl-η⁵-cyclopentadienyl)(acetylacetonato)cobalt(II) (CoCp*(acac)) wurde nach angegebener Literaturvorschrift synthetisiert.^[126]

8.2 Analytik

NMR-Spektroskopie

Die ¹H- und ¹³C-Spektren wurden mit einem Bruker AVANCE 400 (¹H: 400 MHz, ¹³C: 100 MHz) und mit einem Bruker Fourier 300 (¹H: 300 MHz, ¹³C: 100 MHz) bei Raumtemperatur gemessen. Die ¹H-NMR Signale der substituierten Cp-Ringe wurden Pseudotriplets (pt) genannt und die angegebenen Kopplungskonstanten sind die experimentell erhaltenen Abstände innerhalb dieser Pseudotriplets. Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe

schon bekannter Cobaltoceniumverbindungen und mit 2D-Spektren.

Massenspektroskopie

Die Massenspektren wurden mit einem „Agilent 6224 ESI-TOF“ im Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg aufgenommen.

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden an einem „PMA 50 FTIR“ Spektrometer aufgenommen. Die Zuordnung der für die Moleküle charakteristischen Banden erfolgte mit Hilfe der Literatur.^[194,195]

Elementanalytik

Die Elementaranalysen wurden von der Zentralen Elementaranalytik, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg durchgeführt. Luftstabile Verbindungen wurden an einem „CHN-O-Rapid“ der Firma Heraeus gemessen.

Cyclovoltammetrie

Die Verbindungen wurden in Acetonitril an einem „Metrohm Autolab PGSTAT-101“ System mit einer Platinscheibe als Arbeitselektrode und einem Platindraht als Referenzelektrode und einem Platinblech als Gegenelektrode gemessen. In allen Fällen wurde n -[Bu₄N]PF₆ (0.4 M) als Leitsalz verwendet und auf $E_{1/2}$ (Ferrocen/Ferrocenium) = 0 V als interner Standard referenziert.

pK_s-Wert Bestimmung

Der pK_s-Wert der Verbindung **14PF₆** wurde potentiometrisch bestimmt. Die wässrige Lösung von **14PF₆** (ca. 0.01 M) wurde mit Natronlauge (0.05 M) titriert. Der pK_s-Wert wurde mit Hilfe der Henderson-Hasselbalch-Gleichung berechnet. Die Titration wurde an einem Metrohm Titroprocessor 686 Titrationssystem mit Metrohm Dosimat 765 durchgeführt.

Röntgenkristallstrukturanalyse

Der zu vermessende Kristall wurde aus der Mutterlauge entnommen und anschließend auf eine Glaskapillare geheftet. Diese wurde in den Goniometerkopf eingespannt. Anschließend wurde der Kristall bei $-173\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf seine Streufähigkeit durch ein Diffraktometer mit Flächenzähler der Firma Bruker (SMART CCD, Mo-Ka-Strahlung, $\lambda = 71.073\text{ pm}$) geprüft und gemessen. Die durch die Messung erhaltenen Frames wurden mit dem Programm SAINT^[196] ausgelesen und die Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm SADBS.^[197] Die Bestimmung der Raumgruppe erfolgte mit dem Programm XPREP^[198] oder OLEX2.^[199] Das Phasenproblem konnte mit Hilfe der direkten Methoden durch das Programm SHELXS-97^[198] gelöst werden. Die Strukturverfeinerung erfolgte durch das Programm SHELXL-97.^[200] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden jeweils in logische Gruppen zusammengefasst und mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

8.3 Synthese der Vorläuferkomplexe

Die Synthese der Cp-substituierten Verbindungen erfolgte ausgehend von Cobalt(II)-chlorid nach VANICEK *et al.*^[123] bis zum Säurederivat **5**. Die weitere Umsetzung erfolgte nach einem 1970 erschienen Artikel von SHEATS und RAUSCH bis zum Säureazid **7**.^[122] Die weitere Synthese bis zum Amin **11** erfolgte über das Carbamat **9** analog zum Cp*-Derivat **12**.^[128]

8.3.1 Darstellung von 1-Oxycarbonylcobaltocenium (4)

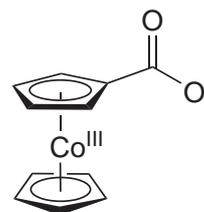
Natriumcyclopentadienid (2.9 g, 33 mmol) und Methoxycarbonylcyclopentadienyl Natrium (4.81 g, 33.0 mmol) wurden in 200 mL abs. THF gelöst und Cobalt(II)chlorid (4.27 g, 33.0 mmol) hinzugegeben. Die Lösung wurde 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in abs. Hexan auf-

genommen, filtriert und anschließend fünf Mal mit 100 mL entgastem Wasser versetzt. Die wässrigen Phasen wurde jeweils nach maximal 12 Stunden abgenommen, vereint und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde in Acetonitril aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel entfernt.

Ausbeute: 0.77 g (3.3 mmol, 10 %) .

Aussehen: gelb-brauner Feststoff.

Summenformel: C₁₁CoH₁₉O₂.



¹H-NMR: δ/ppm (D₂O, 400 MHz) = 5.98 (pt, 2H, ³J = 2.1 Hz, CHCp), 5.77 (pt, 2H, ³J = 2.1 Hz, CHCp), 5.73 (s, 10H, Cp).

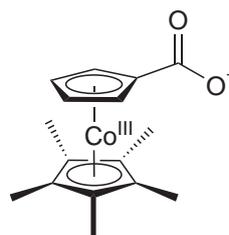
8.3.2 Darstellung von 1-Oxycarbonylcyclopentadienyl- 1',2',3',4',5'-pentamethylcyclopentadienyl Cobalt (4a)

Ein Äquivalent Methoxycarbonylcyclopentadienyl Natrium (2.11 g, 14.4 mmol) wurde in abs. THF (70 mL) gelöst und zu einer Lösung aus einem Äquivalent CoCp*(acac) (3.07 g, 10.3 mmol) in abs. Toluol (150 mL) gegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung 19 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der schwarze Rückstand wurde in *n*-Hexan aufgenommen und das während der Reaktion entstandene Salz durch Filtration entfernt. Das violette Filtrat wurde mit entgastem Wasser versetzt, wobei sich die wässrige Phase gelb färbte. Die wässrige Phase wurde entnommen und zum Filtrat wurde erneut entgastes Wasser gegeben. Dieser Vorgang wurde solange wiederholt bis sich die wässrige Phase nicht mehr verfärbte. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 1.76 g (5.81 mmol, 56 %) .

Aussehen: gelber Feststoff.

Summenformel: C₁₆CoH₁₉O₂.



¹H-NMR: δ/ppm (D₂O, 400 MHz) = 5.33 (pt, 2H, ³J = 2.1 Hz, CHCp), 5.26 (pt, 2H, ³J = 2.1 Hz, CHCp), 1.93 (s, 15H, Cp*). **¹³C-NMR:** δ/ppm (D₂O, 100 MHz) = 168.5 (COO⁻), 97.5 (C_qCp*), 94.8 (C_qCp), 87.9 (CHCp), 86.0 (CHCp), 8.9 (Cp*). **IR** (KBr, cm⁻¹): ν = 3116m (C_{ar}-H), 3103m (C_{ar}-H), 3069m (C_{ar}-H), 1715w (C=O), 1594s (-COO⁻), 1475m (Ringschwingung), 1456m, 1423w, 1412w, 1378s (-COO⁻), 1338s (-COO⁻), 1032m, 881m (C_{ar}-H), 810m (C_{ar}-H). **ESI-MS:** berechnet: 303.0790 (M-PF₆), gefunden: 303.0801. **CHN:** C₁₆CoH₁₉O₂ berechnet: C 53.94 %; H 7.07 %; gefunden: C 54.15 %, 7.07 %.

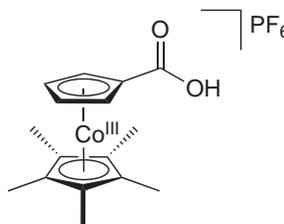
8.3.3 Darstellung von 1-Hydroxycarbonylcyclopentadienyl-1',2',3',4',5'-pentamethylcyclopentadienyl Cobalt Hexafluoridophosphat (6)

Das Oxycarbonylcobaltocenium (1.72 g, 5.71 mmol) wurde in Wasser (20 mL) gelöst und anschließend tropfenweise mit einer 15 %-igen Hexafluorophosphorsäure (8 mL) versetzt. Der dabei ausfallende Feststoff wurde durch Filtration entfernt. Der Feststoff wurde anschließend in Acetonitril aufgenommen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 2.23 g (5.14 mmol, 91 %) .

Aussehen: gelber Feststoff.

Summenformel: C₁₆CoF₆H₂₀O₂P.



¹H-NMR: δ/ppm (CD₃NO₂, 400 MHz) = 5.61 (pt, 2H, ³J = 2.18 Hz, CHCp), 5.45 (pt, 2H,

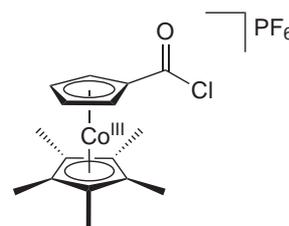
$^3J = 2.18$ Hz, CHCp), 2.02 (s, 15H, Cp*). $^{13}\text{C-NMR}$: δ/ppm (CD_3NO_2 , 100 MHz) = 100.2 (C_qCp^*), 90.5 (CHCp), 88.1 (CHCp), 10.0 (Cp*). **IR** (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3112\text{m}$ ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 1723s ($\text{C}=\text{O}$), 1477m (Ringschwingung), 1426w, 1400m, 1385m, 1230w, 1211w, 1142m, 1035m, 886s ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 835m ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$). **ESI-MS**: berechnet: 303.0790 (M-PF_6), gefunden: 303.0797. **CHN**: $\text{C}_{16}\text{CoH}_{19}\text{O}_2$ berechnet: C 42.87 %; H 4.50 %; gefunden: 42.91 %, 4.58 %.

8.3.4 Darstellung von 1-Chloridocarbonyl-cyclopentadienyl- 1',2',3',4',5'-pentamethylcyclopentadienyl Cobalt Hexafluoridophosphat(8)

Das Carbonylcobaltocenium(III)hexafluoridophosphat (0.60 g, 1.4 mmol) wurde in frisch destilliertem Thionylchlorid (30 mL) suspendiert und 72 Stunden unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Thionylchlorid im Vakuum entfernt und das Rohprodukt erhalten. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt verwendet.

Aussehen: gelb/grüner Feststoff.

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{ClCoF}_6\text{H}_{19}\text{O}_1\text{P}$.



$^1\text{H-NMR}$: δ/ppm (CD_3NO_2 , 400 MHz) = 5.80 (pt, 2H, $^3J = 1.8$ Hz, CHCp), 5.63 (pt, 2H, $^3J = 1.9$ Hz, CHCp), 2.05 (s, 15H, Cp*). **IR** (KBR, cm^{-1}): $\nu = 3118\text{m}$ ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 1761m (COCl), 1733m (COCl), 1472w (Ringschwingung), 1448w, 1392m, 1309m, 1244s, 1153m, 984s ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 885m ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 851w ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 831s ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 803m ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$).

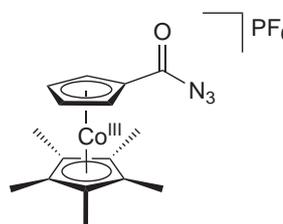
8.3.5 Darstellung von 1-Azidocarbonylcyclopentadienyl- 1',2',3',4',5'-pentamethylcyclopentadienyl Cobalt Hexafluoridophosphat (10)

Das Rohprodukt aus der Synthese der Verbindung **8** wurde mit einer 30 %-igen wässrigen Natriumazid-Lösung (40 mL) versetzt und unter Eiskühlung zwei Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt und der Rückstand mit abs. Aceton versetzt und filtriert. Das Aceton wurde entfernt und der Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.44 g (0.93 mmol, 68 %).

Aussehen: gelber Feststoff.

Summenformel: C₁₆CoF₆H₁₉N₃OP.



¹H-NMR: δ/ppm (CD₃NO₂, 400 MHz) = 5.64 (pt, 2H, ³J = 2.2 Hz, CHCp), 5.51 (pt, 2H, ³J = 2.1 Hz, CHCp), 2.03 (s, 15H, Cp*). **¹³C-NMR:** δ/ppm (CD₃NO₂, 100 MHz) = 170.9 (CON₃), 100.6 (C_qCp), 91.3 (CHCp), 87.7 (CHCp), 10.0 (Cp*). **IR** (KBr, cm⁻¹): ν = 3122m (C_{ar}-H), 2230m (-N₃), 2180s (-N₃), 2142m (-N₃), 1681s (CO), 1603w (Ring-schwingung), 1461s, 1420m, 1393m, 1344w, 1270s, 1165s, 1077m, 1033m, 1001m, 891s (C_{ar}-H), 879s (C_{ar}-H), 837s (C_{ar}-H). **ESI-MS:** berechnet: 328.0855 (M-PF₆), gefunden: 328.0858. C₁₆H₁₉CoF₆N₃OP (473.24): berechnet: C 40.61 %, H 4.05 %, N 8.88 %; gefunden: C 40.79 %, H 4.12 %, N 8.61 %.

8.3.6 Darstellung von 1-*N-t*-Butoxycarbonylaminocobaltocenium Hexafluoridophosphat (11)

Es wurden 1-Azidocarbonylcobaltocenium Hexafluoridophosphat (**9**) (1.2 g, 3.0 mmol) in abs. Acetonitril (50 mL) gelöst und *t*-Butanol (2.5 mL) dazugegeben. Die Reaktionslösung

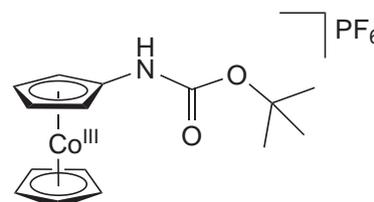
KAPITEL 8. EXPERIMENTELLER TEIL

wurde für 2 d refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Niederschlag säulenchromatographisch gereinigt (Alox, Acetonitril:Wasser (4:1)).

Ausbeute: 0.97 g (2.2 mmol, 73 %).

Aussehen: orange/brauner Feststoff.

Summenformel: C₁₅H₁₉CoF₆NO₂P.

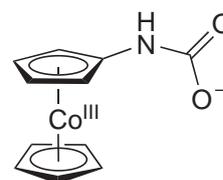


¹H-NMR: δ/ppm (CD₃CN, 300 MHz) = 5.82 (pt, 2H, ³J = 2.2 Hz, CHCp), 5.53 (s, 5H, Cp), 5.42 (pt, 2H, ³J = 2.2 Hz, CHCp), 1.53 (s, 9 H, *t*-Bu). **IR** (KBR, cm⁻¹): ν = 3412bs (N-H), 3104m (N-H), 2036m, 1608s (C=O), 1462w, 1417m, 1389m, 1359m (C-N), 1337m (C-N), 1030w (C-N), 1009w, 870m (C_{ar}-H), 812m (C_{ar}-H), 788m, 476m.

Nebenprodukt: 1-Oxycarbonylaminocobaltocenium Hexafluoridophosphat (15)

Aussehen: gelber Feststoff.

Summenformel: C₁₁CoH₁₀NO₂.



¹H-NMR: δ/ppm (CD₃CN, 400 MHz) = 6.10 (pt, 2H, ³J = 2.2 Hz, CHCp), 5.79 (pt, 2H, ³J = 2.2 Hz, CHCp), 5.74 (s, 15H, Cp). **ESI-MS:** berechnet: 247.0044 (M), gefunden: 247.0157.

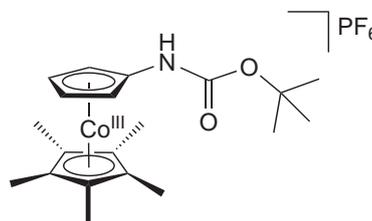
8.3.7 Darstellung von 1-*N*-*t*-Butoxycarbonylamino-cyclopentadienyl-1',2',3',4',5'-pentamethylcyclopentadienyl Cobalt Hexafluoridophosphat (12)

Verbindung **10** (1.0 g, 2.2 mmol) wurde in Acetonitril (50 mL) gelöst und mit *t*-Butanol (2 mL) versetzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung unter Rühren für zwei Tage zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Alox, Acetonitril:Wasser (4:1)).

Ausbeute: 0.44 g.

Aussehen: gelb/brauner Feststoff.

Summenformel: C₂₀CoF₆H₂₉NO₂P.



¹H-NMR: δ/ppm (CD₃CN, 400 MHz) = 5.28 (t, 2H, ³J = 2.0 Hz, CHCp), 4.94 (pt, 2H, ³J = 2.2 Hz, CHCp), 1.92 (s, 15H, Cp*), 1.51 (s, 9H, *t*-Bu). **¹³C-NMR:** δ/ppm (CD₃CN, 100 MHz) = 112.7 (C_qCp*), 97.7 (C_qCp), 82.7 (CHCp), 74.2 (CHCp), 28.3 (*t*-Bu), 10.1 (Cp*). **IR** (KBR, cm⁻¹): ν = 3371m (N-H), 3121w (C_{ar}-H), 2979w, 1721s (C=O), 1548s (N-H), 1476m, 1392s, 1344m (C-N), 1249s, 1211w, 1159s, 1074w, 1029m (C-N), 841s (C_{ar}-H). **ESI-MS:** berechnet: 374.1530 (M-PF₆), gefunden: 374.1531.

8.3.8 Darstellung von 1-Aminocyclopentadienyl-1',2',3',4',5'-pentamethylcyclopentadienyl Cobalt Hexafluoridophosphat (14)

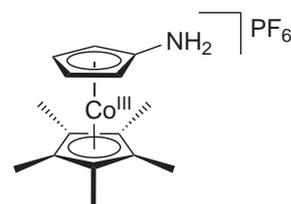
Verbindung **12** (0.443 g, 0.853 mmol) wurde in Wasser (50 mL) suspendiert und 16 Stunden unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt

und die Lösung filtriert. Vom Filtrat wurde das Lösungsmittel entfernt und das Produkt wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.340 g (0.811 mmol, 95 %).

Aussehen: gelber Feststoff.

Summenformel: C₁₆CoF₆H₂₁NP.



¹H-NMR: δ/ppm (CD₃CN, 400 MHz) = 4.79 (pt, 2H, ³J = 2.1 Hz, CHCp), 4.44 (pt, 2H, ³J = 2.1 Hz, CHCp), 4.45-4.75 (bs, 2H, NH₂) 1.89 (s, 15H, Cp*). **¹³C-NMR:** δ/ppm (CD₃CN, 100 MHz) = 125.9 (C_qCp*), 95.9 (C_qCp), 81.0 (CHCp), 69.3 (CHCp), 9.79 (Cp*). **IR** (KBR, cm⁻¹): ν = 3401m (N-H), 3188w (N-H), 2921w (C_{ar}-H), 1631w (NH₂), 1533m (N-H), 1477w, 1428w, 1383m, 1303m (C-N), 1032w (C-N), 839s (C_{ar}-H). **ESI-MS:** berechnet: 274.1006 (M-PF₆), gefunden: 274.1011. C₁₅H₂₁CoF₆NP (419.23): berechnet: C 42.97 %, H 5.05 %, N 3.34 %; gefunden: C 42.59 %, H 4.88 %, N 3.23 %.

8.3.9 Darstellung von 1-Nitrocobaltocenium

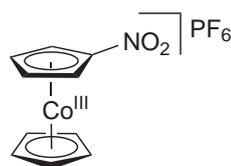
Hexafluoridophosphat (19)

Verbindung **13** (250 mg, 7.16 mmol) wurde in einer Lösung aus Wasserstoffperoxid (30 %-ig, 3mL) und Trifluoressigsäure (3 mL) in Wasser (3 mL) gelöst und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Acetonitril extrahiert. Da NMR-spektroskopisch noch keine vollständige Umsetzung des Edukts zu erkennen war, wurde der erhaltene Feststoff in etwas Wasser aufgenommen und erneut Wasserstoffperoxid (30 %-ig, 3 mL) dazugegeben. Die Lösung wurde für weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde wiederum entfernt und eine vollständige Umsetzung konnte erreicht werden.

Ausbeute: 0.263 g (6.94 mmol, 97 %).

Aussehen: oranger Feststoff.

Summenformel: C₁₀H₉CoF₆NO₂P.



¹H-NMR: δ/ppm (CD₃CN, 300 MHz) = 6.48 (pt, 2H, ³J = 2.4 Hz, CHCp), 5.90 (s, 5 H, Cp), 5.82 (pt, 2 H, ³J = 2.4 Hz, CHCp). **IR** (KBR, cm⁻¹): ν = 3400w, 3130m (C_{ar}-H), 1709w, 1420m, 1377m (NO₂), 1284m (NO₂), 1036w, 832s (C_{ar}-H), 558m. **ESI-MS:** berechnet: 234.11 (M-PF₆), gefunden: 234.00.

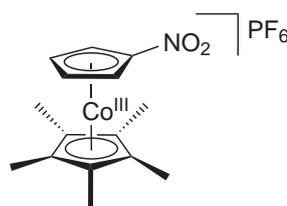
8.3.10 Darstellung von 1-Nitrocyclopentadienyl-1',2',3',4',5'-pentamethylcyclopentadienyl Cobalt Hexafluoridophosphat (20)

Verbindung **14** (0.246 g, 0.587 mmol) wurde in einer Lösung aus 12 mL Wasserstoffperoxid (30 %-ig) und Trifluoressigsäure (1:1) gelöst und bei Raumtemperatur zwei Stunden lang gerührt. Das Gemisch aus Wasserstoffperoxid und Trifluoressigsäure wurde anschließend im Vakuum entfernt und das Produkt getrocknet.

Ausbeute: 0.21 g (0.46 mmol, 78 %).

Aussehen: gelber Feststoff.

Summenformel: C₁₆CoF₆H₁₉NO₂P.



¹H-NMR: δ/ppm (CD₃CN, 400 MHz) = 5.96 (pt, 2H, ³J = 2.4 Hz, CHCp), 5.46 (pt, 2H, ³J = 2.4 Hz, CHCp), 1.91 (s, 15H, Cp*). **IR** (KBR, cm⁻¹): ν = 3129w (C_{ar}-H), 1477m, 1427w, 1366m, 1338w (NO₂), 1244w (NO₂), 1027w, 864m (C_{ar}-H), 840s (C_{ar}-H). **ESI-MS:** berechnet: 304.0748 (M-PF₆), gefunden: 304.0754 .

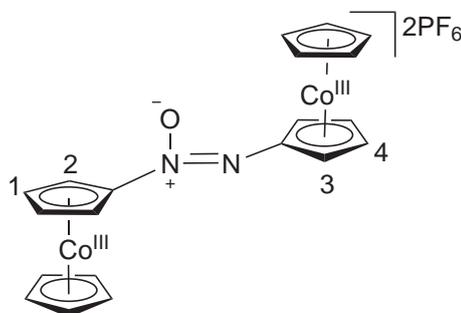
8.4 Azokupplung

8.4.1 Darstellung der Azoxyverbindung 21

Optimierte Vorschrift: Verbindung **19** wurde in einer Lösung aus Wasserstoffperoxid (30 %-ig), Trifluoressigsäure und Wasser (1:1:1) gelöst, sodass eine Konzentration von 60 mmol/L entstand und bei Raumtemperatur neunzehn Stunden gerührt. Das Gemisch aus Wasserstoffperoxid und Trifluoressigsäure wurde anschließend im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie (Alox:Acetonitril) von den übrigen Produkten getrennt.

Aussehen: brauner Feststoff.

Summenformel: $C_{20}Co_2F_{12}H_{18}N_2O_1P_2$.



1H -NMR: δ /ppm (CD_3CN , 300 MHz) = 6.48 (pt, 2H, $^3J = 2.3$ Hz, H-1), 6.31 (pt, 2H, $^3J = 2.2$ Hz, H-3), 5.86 (s, 5H, $C_{p_{unsub.}}$), 5.84 (pt, 4H, $^3J = 2.2/2.3$ Hz, H-2, H-4), 5.56 (s, 5H, $C_{p_{unsub.}}$). **^{13}C -NMR:** δ /ppm (D_2O , 300 MHz) = 87.4 (C4), 85.7 (C1), 84.4 (Cp), 84.2 (Cp), 81.4 (C3), 80.1 (C2). **IR** (KBR, cm^{-1}): $\nu = 3435m$, 3131m (C_{ar-H}), 1630w, 1479m (N=N), 1420w (N=N), 1404w, 1380w, 868m (C_{ar-H}), 833s (C_{ar-H}), 557m, 461w (CNO). **ESI-MS:** berechnet: 420.0089 (M- PF_6), gefunden: 420.0089. $C_{20}H_{18}Co_2F_{12}N_2OP_2$ (709.6145): berechnet: C 33.83 %, H 2.55 %, N 3.94 %; gefunden: C 35.01 %, H 2.82 %, N 4.04 %.

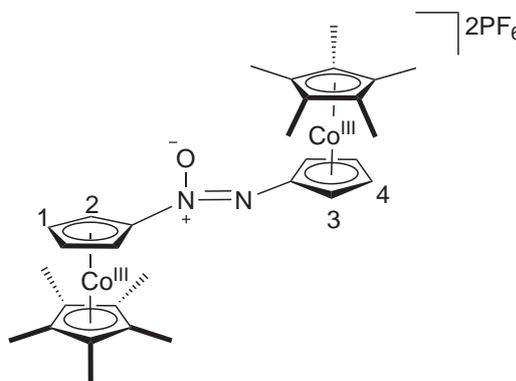
8.4.2 Darstellung der Azoxyverbindung 22

Optimierte Vorschrift: Verbindung **20** wurde in einer Lösung aus Wasserstoffperoxid (30 %-ig) und Trifluoressigsäure (1:1) gelöst, sodass eine Konzentration von ca. 80 mmol/L entstand und bei Raumtemperatur zwei Stunden gerührt. Das Gemisch aus Wasserstoffperoxid

und Trifluoressigsäure wurde anschließend im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde in DCM aufgenommen und mit Wasser extrahiert. Die wässrige Phase wurde vom Lösungsmittel befreit und die Azoxyverbindung erhalten.

Aussehen: brauner Feststoff.

Summenformel: $C_{30}Co_2F_{12}H_{38}N_2O_1P_2$.



1H -NMR: δ /ppm (D_2O , 300 MHz) = 6.17 (pt, 2H, $^3J = 2.4$ Hz, H-2), 6.10 (pt, 2H, $^3J = 2.3$ Hz, H-3), 5.54 (pt, 2H, $^3J = 2.4$ Hz, H-1), 5.50 (pt, 2H, $^3J = 2.3$ Hz, H-4), 1.96 (s, 15H, Cp*), 1.92 (s, 15H, Cp*). **^{13}C -NMR:** δ /ppm (D_2O , 300 MHz) = 112.2 (C_qNO), 105.4 (C_qN), 99.7 (C_qCp^*), 98.9 (C_qCp^*), 87.0 (C4), 86.9 (C1), 82.9 (C3), 80.5 (C2), 9.4 (Cp*), 8.9 (Cp*). **IR** (KBR, cm^{-1}): ν 3086w(C_{ar-H}), 1698s, 1378m (NNO), 1195m, 1168s, 1108s, 1028, 877w(C_{ar-H}), 795m, 517s, 459s (CNO). **ESI-MS:** berechnet: 280.0824 (M-2 PF_6), 560.1648 (M- PF_6), 705.1290 (M) gefunden: 280.0824, 560.1641, 705.1305. $C_{30}H_{38}Co_2F_{12}N_2OP_2$ mit einem Molekül DCM (924.0471): berechnet: C 39.81 %, H 4.31 %, N 2.99 %; gefunden: C 39.20 %, H 4.47 %, N 2.86 %.

8.5 Nucleophile Substitution

8.5.1 Darstellung von 1-Hydroxycobaltocenium

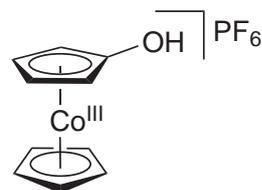
Hexafluoridophosphat 24

Natriumhydroxid (107 mg, 2.63 mmol) wurden in 5 mL Wasser gelöst und zur Nitroverbindung **19** (35 mg, 0.089 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wurde auf 50 °C erwärmt und fünf Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde auf 2 mL eingengt und filtriert. Das Filtrat wurde zur Trockene eingengt und in Acetonitril aufgenommen, der unlösliche Teil wurde erneut durch Filtration entfernt. Die restliche Lösung wurde eingengt und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 17 mg (0.049 mmol, 55 %).

Aussehen: gelber Feststoff.

Summenformel: C₁₀H₁₀CoF₆OP.



¹H-NMR: δ /ppm (CD₃CN, 400 MHz) = 5.15 (pt, 2H, ³J = 2.1 Hz, CHCp), 5.09 (s, 5H, Cp), 4.20 (pt, 2H, ³J = 2.1 Hz, CHCp). **¹³C-NMR:** δ /ppm (CD₃CN, 100 MHz) = 82.3 (Cp), 76.3 (CHCp), 65.0 (CHCp). **IR** (KBR, cm⁻¹): ν = 3401bm (O-H), 3103m (C_{ar}-H), 2924w (C_{ar}-H), 1637w, 1591m, 1545s, 1420w, 1347w, 1108w, 1046w (C-O), 844m (C_{ar}-H), 685m, 489w. **ESI-MS:** berechnet: 205.0064 (M-PF₆), gefunden: 205.0064. Eine gute Elementaranalyse wurde durch den hygroskopischen Charakter der Verbindung erschwert. Eine geeignete Elementaranalyse wurde durch das Berücksichtigen eines Moleküls H₂O und eines Moleküls NaOH erhalten C₁₀H₁₀CoF₆OPxH₂OxNaOH (408.0956): berechnet: C 29.43 %, H 3.21 %; gefunden: C 29.30 %, H 2.72 %.

8.5.2 Darstellung von 1-Methoxycobaltocenium

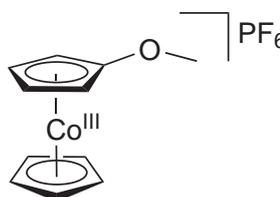
Hexafluoridophosphat 25

Natriumhydroxid (9.2 mg, 0.23 mmol) wurde in 5 mL Methanol gelöst und zu Verbindung **19** (60 mg, 0.15 mmol) gegeben. Die Lösung wurde bei 50 °C für zwei Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan versetzt. Der unlösliche Rückstand wurde durch Filtration entfernt und das Filtrat zur Trockene eingengt.

Ausbeute: 43 mg (0.12 mmol, 80 %).

Aussehen: gelber Feststoff.

Summenformel: C₁₁H₁₂CoF₆OP.



¹H-NMR: δ/ppm (CD₃CN, 400 MHz) = 5.62 (s, 5H, Cp), 5.47 (pt, 2H, ³J = 2.3 Hz, CHCp), 5.37 (pt, 2H, ³J = 2.3 Hz, CHCp), 3.82 (s, 3H, CH₃). **¹³C-NMR:** δ/ppm (CD₃CN, 100 MHz) = 85.4 (Cp), 79.0 (CHCp), 69.3 (CHCp), 60.6 (CH₃). **IR** (KBR, cm⁻¹): ν = 3125w (C_{ar}-H), 2964w (CH₃) 1508m, 1433m, 1271m (C-O-C), 1057m (C-O-C), 1001m, 813s (C_{ar}-H), 637m, 554m, 455m. **ESI-MS:** berechnet 219.0220 für (M-PF₆), gefunden: 219.0215. C₁₁H₁₂CoF₆OP (363.9862): berechnet: C 36.29 %, H 3.32 %; gefunden: C 36.38 %, H 3.41 %.

8.5.3 Darstellung von 1-Ethoxycobaltocenium

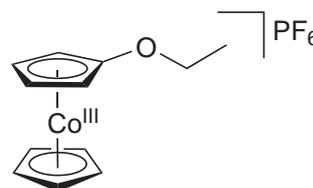
Hexafluoridophosphat 26

Natriumhydroxid (11 mg, 0.27 mmol) wurden in Ethanol (5 mL) zu Verbindung **19** (66 mg, 0.17 mmol) gegeben. Die Lösung wurde bei 50 °C für zwei Stunden gerührt, der Rückstand wurde in DCM aufgenommen und der verbliebene Feststoff durch Filtration entfernt. Das Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 45 mg (0.12 mmol, 71 %).

Aussehen: gelber Feststoff.

Summenformel: C₁₂H₁₄CoF₆OP.



¹H-NMR: δ /ppm (CD₃CN, 400 MHz) = 5.60 (s, 5H, Cp), 5.44 (pt, 2H, ³J = 2.2/2.3 Hz, CHCp), 5.36 (pt, 2H, ³J = 2.2/2.3 Hz, CHCp), 4.06 (q, 2H, ³J = 7.0 Hz, CH₂CH₃), 1.38 (t, 3H, ³J = 7.0 Hz, CH₃). **¹³C-NMR:** δ /ppm (CD₃CN, 100 MHz) = 83.6 (Cp), 77.1 (CHCp), 67.5 (CHCp), 24.1 (CH₂CH₃), 12.8 (CH₃). **IR** (KBR, cm⁻¹): ν = 3435bw, 3126w (C_{ar}-H), 1505m, 1474m, 1419m, 1409w, 1273m (C-O-C), 1058m (C-OC), 1024m (C_{ar}-H), 834s (C_{ar}-H), 678w, 557m. **ESI-MS:** berechnet: 233.0377 (M-PF₆), gefunden: 233.0384. C₁₂H₁₄CoF₆OP (378.0018): berechnet: C 38.12 %, H 3.73 %; gefunden: C 38.35 %, H 3.86 %.

8.5.4 Darstellung von 1-*n*-Butylaminocobaltocenium

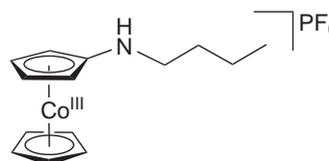
Hexafluoridophosphat 27

n-Butylamin (5 mL, 0.05 mol) wurden zu Verbindung **19** (47 mg, 0.12 mmol) gegeben, dabei verfärbte sich die Lösung sofort dunkelorange. Bei Raumtemperatur wurde die Lösung 90 Min. gerührt und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Das erhaltene Öl wurde in Wasser aufgenommen und dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 39 mg (0.1 mmol, 83 %).

Aussehen: rot/braunes zähes Öl.

Summenformel: C₁₄H₁₄CoF₆NP.



¹H-NMR: δ /ppm (CD₃CN, 400 MHz) = 5.38 (s, 5H, Cp), 5.33 (pt, 2H, ³J = 2.1 Hz,

CHCp), 5.20 (bs, 1H, NH), 5.07 (pt, 2H, $^3J = 2.1$ Hz, CHCp), 3.00 (m, 2H, NHCH₂), 1.56 (m, 2H, CH₂), 1.39 (m, 2H, CH₂CH₃) 0.96 (t, 3H, $^3J = 7.3$ Hz, CH₃). **¹³C-NMR:** δ /ppm (CD₃CN, 100 MHz) = 132.9 (C_qNH), 84.0 (Cp), 78.8 (CHCp), 63.9 (CHCp), 45.9 (NHCH₂), 31.2 (CH₂), 20.7 (CH₂CH₃), 14.0 (CH₃). **IR** (KBR, cm⁻¹): $\nu = 3389$ m (N-H), 3122w (C_{ar}-H), 2935w (C_{ar}-H), 2875w (CH₃), 1561m (N-H), 1474w, 1413w, 1294w (C-N), 1231w (C-N), 1145w (C-N), 1126w (C-N), 1083w (C-N), 1035w (C-N), 829s (C_{ar}-H), 739w (C_{ar}-H), 640w, 590w, 557m. **ESI-MS:** berechnet: 260.0849 (M-PF₆), gefunden: 260.0850. C₁₄H₁₉CoF₆NP (405.2049): berechnet: C 41.50 %, H 4.73 %, N 3.46 %; gefunden: C 42.01 %, H 4.87 %, 3.46 %.

8.6 Amidverbrückte Cobaltoceniumsalze

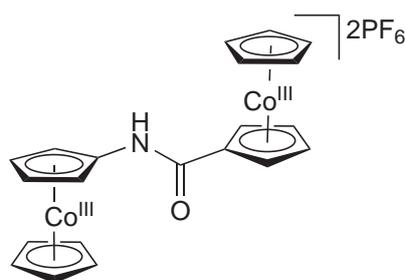
8.6.1 Darstellung Amidobiscobaltocenium(III)hexafluorophosphat

17

Das Produkt wurde in der Reaktion zu Verbindung **11** als Nebenprodukt erhalten, isoliert und charakterisiert. Die Synthese von **11** erfolgte analog zu Synthese 8.3.7.

Aussehen: dunkelgelber Feststoff.

Summenformel: C₂₁Co₂F₁₂H₁₉NOP₂.



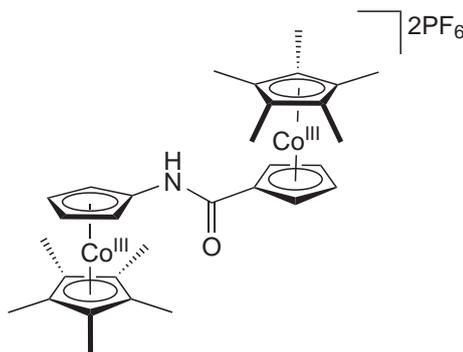
¹H-NMR: δ /ppm (CD₃CN, 300 MHz) = 8.97 (s, 1H, NH), 6.18 (pt, 2H, $^3J = 2.2$ Hz, CHCp), 6.08 (pt, 2H, $^3J = 2.2$ Hz, CHCp), 5.86 (pt, 2H, $^3J = 2.2$ Hz, CHCp), 5.76 (s, 5H, Cp), 5.64 (s, 5H, Cp), 5.56 (pt, 2H, $^3J = 2.2$ Hz, CHCp). **¹³C-NMR:** δ /ppm (CD₃CN, 300 MHz) = 162.4 (C_qCONH), 111.6 (C_qCp), 93.4 (C_qCp), 87.7 (CHCp), 87.5 (Cp), 86.2 (Cp), 85.4 (CHCp), 81.3 (CHCp), 75.1 (CHCp). **IR** (KBR, cm⁻¹): $\nu = 3400$ w (N-H), 3309w

(N-H), 3128w (C_{ar}-H), 2920w (C_{ar}-H), 1665m (C=O), 1561m (N-H), 1494w (Ringschwingung), 1463w, 1421w, 1366w, 1286w (C-N), 831s (C_{ar}-H), 557s, 459w. **ESI-MS:** berechnet: 418.0058 (M-PF₆-H), 5.63.9786 (M-PF₆); gefunden: 418.0064 (M-PF₆-H), 563.9786 (M-PF₆). C₂₁Co₂F₁₂H₁₉NOP₂ (709.1764): berechnet: C 35.57 %, H 2.70 %, N 1.98 %; gefunden: C 35.73 %, H 2.82 %, N 2.11 %.

8.6.2 Darstellung der Amidverbindung 18

Dieses Produkt wurde analog zur oben genannten Synthese 8.6.3 synthetisiert mit äquimolaren Mengen des entsprechenden Amins und Säurechlorids. Die Umsetzung war nach zwei Stunden noch nicht vollständig. Das Produkt konnte aber auch als Nebenprodukt bei der Synthese 8.3.7 isoliert werden.

Summenformel: C₂₁Co₂F₁₂H₁₉NOP₂.



¹H-NMR: δ/ppm (CD₃CN, 300 MHz) = 8.80 (s, 1H, NH), 5.71 (pt, 2H, ³J = 2.2 Hz, CHCp), 5.57 (pt, 2H, ³J = 2.2 Hz, CHCp), 5.45 (pt, 2H, ³J = 2.3 Hz, CHCp), 5.08 (pt, 2H, ³J = 2.2 Hz, CHCp), 1.90 (s, 5H, Cp*), 1.89 (s, 5H, Cp*).

8.6.3 Darstellung der Amidverbindung 30

Das Amin (0.30 g, 0.86 mmol) wurde in 3 mL abs. Acetonitril gelöst und mit 0.1 ml abs. Triethylamin versetzt. Zu dieser Lösung wurde langsam eine Lösung des Säurechlorids (0.24 g, 0.52 mmol) in 3 mL abs. Acetonitril getropft. Während der Zugabe erfolgte ein Farbumschlag von gelb nach rot. Die Lösung wurde anschließend für zwei Stunden gerührt.

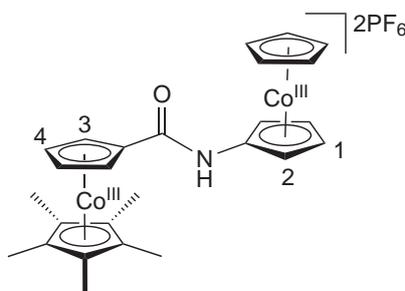
8.7. VERSUCHTE UMSETZUNGEN: SYNTHESEROUTE A

Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der rote Rückstand in Dichlormethan gelöst, dreimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Dichlormethan wurde im Membranpumpenvakuum entfernt und ein dunkelgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.127 g (0.221 mmol, 42 %).

Aussehen: dunkelgelber Feststoff.

Summenformel: $C_{26}Co_2F_{12}H_{29}NOP_2$.



1H -NMR: δ /ppm (CD_3CN , 300 MHz) = 8.92 (s, 1H, NH), 6.12 (pt, 2H, $^3J = 2.2$ Hz, H-3), 5.67 (pt, 2H, $^3J = 2.2$ Hz, H-1), 5.62 (s, 5H, Cp), 5.56 (pt, $^3J = 2.2$ Hz, H-4), 5.44 (pt, 2H, $^3J = 2.2$ Hz, H-2), 1.92 (s, 15H, Cp*). **^{13}C -NMR:** δ /ppm (CD_3CN , 300 MHz) = 90.2 (C2), 86.1 (C1, Cp), 81.3 (C4), 74.9 (C3), 9.3 (Cp*). **IR** (KBR, cm^{-1}): $\nu = 3393b$ (N-H), 3127m (C_{ar} -H), 2924w (C_{ar} -H), 1689m (C=O), 1495m (Ringschwingung), 1276m (C-N), 835s (C_{ar} -H). **ESI-MS:** berechnet: 634.555 (M- PF_6), gefunden: 634.056. $C_{21}Co_2F_{12}H_{19}NOP_2$ (779.0197): berechnet: C 40.07 %, H 3.75 %, N 1.80 %; gefunden: C 41.19 %, H 4.33 %, N 1.64 %.

8.7 Versuchte Umsetzungen: Syntheseroute A

8.7.1 Umsetzung der Nitroverbindung 19 mit Diphenylamin

Verbindung **19** (36 mg, 0.090 mmol) wurden in Chloroform gelöst (10 mL) und mit Diphenylamin (28 mg, 0.16 mmol) versetzt und für 30 Min. bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung 22 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde abgekühlt und das Lösungsmittel entfernt.

Es wurden die beiden Edukte zurück erhalten.

8.7.2 Umsetzung der Nitroverbindung **20** mit Ethylendiamin

Verbindung **20** wurde mit Ethylendiamin (20 mL) im großen Überschuss versetzt. Die sofort dunkelbraun gewordene Lösung wurde 17 1/3 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die wieder hellere Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Der entstandene farblose Niederschlag wurde durch Filtration entfernt und das Filtrat mit Chloroform (20 mL) versetzt um das Produkt zu Kristallisieren. Da das Produkt nicht ausfiel, wurde das gesamte Lösungsmittel entfernt.

Aussehen: dunkelorange hochviskose Flüssigkeit. **¹H-NMR:** δ /ppm (CD₃CN, 300 MHz): Überlagerung mehrerer Signale in den Bereichen: 8.0 - 7.5 (s, evt. R₂NNCH–Alkyl), 4.3 - 4.8 (pt, substituierter Cp-Ring), 3.5-2.5 (s/d/t, Ethylendiaminderivate), 2.8-2.9 (s, Cp*).

8.7.3 Desoxygenierung der Azoxyverbindung **21** mit Triphenylphosphan

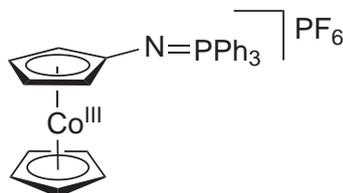
Triphenylphosphan (399 mg, 1.62 mmol) wurde in Acetonitril (10 mL) gelöst und zur Verbindung **21** gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 1/2 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde entfernt. Anschließend wurde eine Säulenchromatographische Trennung der Produkte vorgenommen. Zunächst wurde Toluol als Laufmittel verwendet, um entstandenes Triphenylphosphanoxid und überschüssiges Triphenylphosphan zu entfernen. Anschließend wurde der Gradient an Acetonitril langsam erhöht; zunächst wurde auf ein Gemisch mit 9:1 (Toluol:Acetonitril), dann 8:2 und dann auf 7:3 und zum Schluss komplett auf Acetonitril gewechselt. Es wurden vier Fraktionen erhalten, in allen Fraktionen waren noch Spuren von Triphenylphosphan bzw. -oxid zu finden.

1. Fraktion: hauptsächlich Triphenylphosphan/-oxid.

Aussehen: farbloser Feststoff. **¹H-NMR:** δ /ppm (CD₃CN, 300 MHz): 7.48-7.71 (m).

2. Fraktion: vermutlich Triphenylphosph(V)azencobaltocenium **28**.

Aussehen: dunkelroter Feststoff.

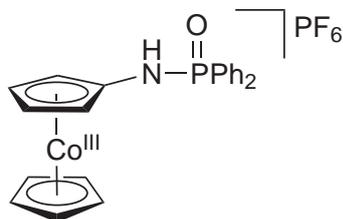


¹H-NMR: δ /ppm (CD₃CN, 300 MHz): 5.24 (pt, 2H), 4.86 (s, 5H), 4.80 (pt, 2H). **ESI-MS:** berechnet: 464.10 (M-PF₆), gefunden: 464.16.

3. Fraktion: Aminocobaltocenium (**13**).

4. Fraktion: Verbindung **13** und Diphenylphosphoramidocobaltocenium **29**.

Aussehen: rötlicher Feststoff.



¹H-NMR: δ /ppm (CD₃CN, 300 MHz): 6.30 (pt, 2H), 5.91 (pt, 2H), 5.75 (s, 5H). **ESI-MS:** berechnet: 404.06 (M-PF₆), gefunden: 404.06.

8.7.4 Umsetzung der Verbindung **17** mit Schwartz-Reagenz

SCHWARTZ-Reagenz (114 mg, 0.442 mmol) wurde in THF (1 mL) suspendiert und auf -20 °C gekühlt. Die Verbindung **17** (100 mg, 0.141 mmol) wurde ebenfalls in THF (15 mL) suspendiert und zur SCHWARTZ-Reagenz gegeben. Die Suspension wurde weitere 10 Min. bei -20 °C gehalten und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur vier Stunden gerührt. Die Lösung wurde dabei sichtlich dunkler. Die Reaktionslösung

wurde auf kaltes Hexan (20 mL) gegeben und der entstandene Niederschlag wurde durch Filtration entfernt und getrocknet.

Aussehen: brauner Feststoff. Es wurden NMR-Signale und Isotopenpeaks des Edukts und dessen Hydrolyseprodukte, wie dem Amin und dem Aldehyd gefunden werden.

8.7.5 Umsetzung der Verbindung 30 mit Thionylchlorid

Die Amidverbindung **30** (90 mg, 0.1 mmol) wurde in 10 mL frisch destilliertes Thionylchlorid für 18 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel entfernt.

Aussehen: gelber Feststoff. **¹H-NMR:** δ /ppm (CD₃CN, 300 MHz): Signalsatz des Eduktes und zusätzliche ähnliche Signalmuster, tieffeldverschoben. Z.B Singulett im Edukt bei 9.5 ppm, nach Reaktion zusätzlich bei 11.2 ppm. **ESI-MS:** Signale des Edukts.

8.8 Versuchte Umsetzungen: Syntheseroute B

8.8.1 Versuchte Umsetzung von Thalliumiod-Cp mit Iod/Thalliumethanolat

Cyclopentadienylthallium (4.00 g, 14.8 mmol) wurde in abs. Diethylether (50 mL) suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wurde Iod (3.60 g, 14.2 mmol), gelöst in Diethylether innerhalb von 20 Min. hinzu getropft und die Suspension für weitere 40 Min. gerührt. Die Suspension wurde filtriert und Thalliumethoxid (1.0 mL, 14 mmol) hinzugegeben. Die Lösung wurde filtriert, der Niederschlag zwei Mal mit abs. Ethanol (25 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurde eine Sublimation bei 75 °C durchgeführt. Es konnte kein Produkt nachgewiesen werden.

9 Anhang

9.1 Kristallographische Daten

Tabelle 9.1 – Kristallographische Daten von **4**, **6'** und **6B**

Verbindung	4	6'	6B
Summenformel	$C_{16}H_{19}CoO_2 \cdot xH_2O$	$C_{16}H_{20}CoF_3O_4P$	$C_{40}H_{40}BCoO_2$
<i>M</i>	302.07	448.04	622.25
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$Pbc21$	$P2_1/n$
<i>a</i> [pm]	851.7(9)	1761.8(2)	1359.0(2)
<i>b</i> [pm]	1440.5(15)	1417.5(2)	1048.0(10)
<i>c</i> [pm]	1272.8(13)	1395.9(2)	2263.3(3)
β [°]	99.44(10)	90	95.27(10)
<i>V</i> [nm ³]	1540.4(3)	3485.9(8)	3209.68
<i>Z</i>	4	8	4
<i>D</i> _{calcd} [g cm ⁻³]	1.459	1.617	1.288
<i>T</i> [K]	100(2)	100(2)	100(2)
λ (Mo-K α) [pm]	71.073	71.073	1.5418(Cu-K α)
μ [mm ⁻¹]	1.13	1.23	4.45
<i>F</i> (000)	712	1744	1312
θ -Range [°]	2.2-27.5	3.1-29.0	3.9-74.2
Number of reflections collected	13966	53186	53186
<i>R</i> _{int}	3358 (0.0337)	9219 (0.0468)	5320 (0.0576)
Data/restraints /parameters	3385/6/208	9219/1/509	6495/1/406
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.074	1.046	1.033
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0445 0.1119	0.0540 0.1390	0.0380 0.0952
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0552 0.1195	0.0685 0.1509	0.0448 0.0998
Largest difference peak/hole [e Å ⁻³]	0.897/ -0.387	1.520/ -0.624	10.556/ -4.341
CCDC	1003380	1003381	1003382

Tabelle 9.2 – Kristallographische Daten von **6A**, **9** und **10**

Verbindung	6APF₆	9PF₆	10PF₆
Summenformel	C ₁₇ H ₂₂ CoF ₆ O ₂ P	6C ₁₁ H ₉ CoF ₆ N ₃ OP	C ₁₆ H ₁₉ CoF ₆ N ₃ OP
<i>M</i>	466.22	403.11	473.05
Kristallsystem	orthorhombic	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pna2₁</i>	<i>P</i> -1	<i>C2/c</i>
<i>a</i> [pm]	1335.6(5)	6801.8(3)	2596.4(4)
<i>b</i> [pm]	1388.5(5)	8918.7(4)	1190.4(2)
<i>c</i> [pm]	1026.0(4)	11727.8(9)	1225.2(2)
β [°]	90	104.35(5)	93.79(19)
<i>V</i> [nm ³]	1902.7(12)	673.31(7)	3778.7(1)
<i>Z</i>	4	2	8
<i>D</i> _{calcd} [g cm ⁻³]	1.628	1.988	1.664
<i>T</i> [K]	100(2)	290.45(10)	100(2)
λ(Mo-K _α) [pm]	71.073	71.073	71.073
μ[mm ⁻¹]	1.109	1.471	1.062
<i>F</i> (000)	951.	400.0	1920
θ-Range [°]	0.26-53	6.24-62	2 4.9–32.5
Number of reflections collected	15970	12819	48723
Number of independent reflections (Rint)	4199 (0.0393)	4110 (0.0393)	6807 (0.0254)
Data/restraints /parameters	3877/1/251	4199/0/208	6807/106/332
Goodness-of-fit on F ²	1.035	1.137	1.095
R1, wR2 [I>2σ(I)]	0.0892 0.208	0.0763 0.1910	0.0512 0.1351
R1, wR2 (all data)	0.1262 0.2606	0.0856 0.1963	0.0590 0.141
Largest difference peak/hole [e Å ⁻³]	3.10/ -1.06	2.49/ -0.85	0.990/ -0.733
CCDC	-	1514782	103383

Tabelle 9.3 – Kristallographische Daten von 14, 18 und 19

Verbindung	14PF ₆	18PF ₆	19PF ₆
Summenformel	C ₁₅ H ₂₁ CoF ₆ NP	C ₃₁ H ₃₉ Co ₂ F ₁₂ NOP ₂	C ₁₀ H ₉ CoF ₆ NO ₂ P
<i>M</i>	419.06	849,0979	378.96
Kristallsystem	orthorhombisch	tetragonal	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>P4₂2₁2</i>	<i>Pnma</i>
<i>a</i> [pm]	1537.69(3)	1500.97(2)	1715.05(5)
<i>b</i> [pm]	1506.6 0(3)	1500.97(2)	9632.3(4)
<i>c</i> [pm]	740.78(2)	1655.99(3)	7521.0(2)
β [°]	90	90	90
<i>V</i> [nm ³]	1716.15(7)	3730.80(10)	1242.46(7)
<i>Z</i>	4	7	3
<i>D</i> _{calcd} [g cm ⁻³]	1.623	1.618	2.027
<i>T</i> [K]	100(2)	293(2)	290.45(10)
λ(Mo-K _α) [pm]	71.073	71.073	71.073
μ[mm ⁻¹]	1.150	0.950	1.589
<i>F</i> (000)	856	1876.0	752.0
θ-Range [°]	2.97–32.0	5.96–55.98	6.36–65.14
Number of reflections collected	29922	48747	22968
Number of independent reflections (Rint)	3044 (0.042)	4472(0.0999)	2324(0.0327)
Data/restraints /parameters	3044/0/153	4472/0/237	2324/0/106
Goodness-of-fit on F ²	1.123	1.062	1.055
R1, wR2 [I>2σ(I)]	0.0519 0.127	0.0906 0.2456	0.0273 0.0638
R1, wR2 (all data)	0.0664 0.1349	0.1290 0.2865	0.0348 0.0680
Largest difference peak/hole [e Å ⁻³]	1.06/ -0.4	1.09/ -0.66	0.66/ -0.34
CCDC	103384	-	1514781

Tabelle 9.4 – Kristallographische Daten von **20**, **22** und **25**

Verbindung	20PF₆	22PF₆	25PF₆
Summenformel	C ₁₅ H ₂₁ CoF ₆ NO ₂ P	C ₃₄ H ₃₈ Co ₂ F ₆ N ₂ O ₅	C ₁₁ H ₁₂ OF ₆ PCo
<i>M</i>	449.21	786.13	364.11
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>C2</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [pm]	1297.0(3)	1221.11 (15)	1375.78(8)
<i>b</i> [pm]	1111.8(3)	1105.85(15)	1535.90(8)
<i>c</i> [pm]	1208.0(3)	1260.54(14)	1331.00(1)
β [°]	90	93.89(11)	111.11(8)
<i>V</i> [nm ³]	1741.94	1698.24(4)	2623.7(3)
<i>Z</i>	4	1	8
<i>D</i> _{calcd} [g cm ⁻³]	1.713	1.6006	1.844
<i>T</i> [K]	100(2)	99.97 (10)	
λ(Mo-Kα) [pm]	71.073	CuKα 1.54184	71.073
μ[mm ⁻¹]	1.15	8.403	1.493
<i>F</i> (000)	912	833.4	1460.8
θ-Range [°]	2.3–25.0	10.8 - 153.14	5.94-66
Number of reflections collected	28427	15087	63351
Number of independent reflections (Rint)	1622 (0.052)	3512(0.0362)	9893(0.1270)
Data/restraints /parameters	1622/4/139	3512/0/250	9893/10/379
Goodness-of-fit on F ²	1.159	1.030	1.031
R1, wR2 [I>2σ(I)]	0.0822 0.1642	0.0305 0.0823	0.0699 0.1112
R1, wR2 (all data)	0.0837 0.1648	0.0312 0.828	0.1338 0.1330
Largest difference peak, hole [e Å ⁻³]	0.72/ -0.80	0.36/ -0.33	0.96/ -0.56
CCDC	103385	-	1514765

Tabelle 9.5 – Kristallographische Daten von **30** und **17**

Verbindung	30PF₆	17PF₆
Summenformel	C ₂₆ H ₂₉ NOF ₁₂ P ₂ Co ₂	C ₂₁ H ₁₉ Co ₂ F ₁₂ NOP ₂
<i>M</i>	779.3039	709.1764
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2</i> ₁	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [pm]	10.103(5)	10.0114(8)
<i>b</i> [pm]	13.325(6)	15.6597(9)
<i>c</i> [pm]	24.879(11)	15.4887(8)
β [°]	89.348(6)	94.449(5)
<i>V</i> [nm ³]	3349.0(3)	2420.9(3)
<i>Z</i>	4	4
<i>D</i> _{calcd} [g cm ⁻³]	1.546	1.946
<i>T</i> [K]	100.15	293(2)
λ(Mo-Kα) [pm]	0.71073	CuK 1.54178
μ[mm ⁻¹]	1.174	13.038
<i>F</i> (000)	1568.0	1408.0
θ-Range [°]	0.18-54	8.04-130
Number of reflections collected	15726	32944
Number of independent reflections (<i>R</i> _{int})	11308 (0.0352)	4096 (0.1840)
Data/restraints/parameters	11308/319/802	4096/34/359
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.052	1.088
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0875	0.1119
	0.2166	0.2727
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.1009	0.1344
	0.2287	0.2921
Largest difference peak/hole [e Å ⁻³]	-1.09/ -1.51	1.20/ -0.86
CCDC	-	-

9.2 Gefahrstoffe

Tabelle 9.6 – Gefahrstoffe

Gefahrstoff	GHS-Signatur	GHS-Gefahren (H-Sätze)	GHS-Maßnahmen (P-Sätze)
Aceton	02-07	225-319 EUH060-336	210-241-303+361+35-305+351+338
Acetonitril	02-07	225-302+312+332-319	210+305+351+338-403+235
Aluminiumoxid	-	-	260
AmmoniumPF ₆	05	314	280-305+351+338-310
<i>t</i> -Butanol	02-07	225-319-332-335	210-301+310-315-403
Benzol-D6	02-07-08	225-304-315-319-340-350-372	201-210-233-302+352-305+351+338-314-403+235
Benzophenon	09	410	273
Bis(cyclopentadienyl)-zirconium(IV)-chloridhydrid	02-05	261-314	231+232-260-280-305+351+338-370+378-402+404
Braunstein	07	302-332-304-340-330-501	261-264-301+312
<i>n</i> -Butyllithium, 15 % in Hexan	02-05-07-08-09	225-250-304-314-336-361-373-411	210-222-231-261-273-422
<i>t</i> -Butanol	02-07	225-332-319-335	210-305+351+338-403+233
<i>n</i> -Butylamin	02-05-06	225-290-302-11+331-314	210-261-280-303+361+353-305+351+338-370+378
Celite	07-08	319-335-373	260-280-305+351+338
Chloroform	07-08	351-302-373-315	302+352-314
Cobalt(II)-acetylacetonat	07-08	302-315-334-317	280-302+352-304+341
Cobalt(II)chlorid	07-08-09	350i-341-360F-302-334-317-410	201-281-273-308+313-304+341

Gefahrstoff	GHS-Signatur	GHS-Gefahren (H-Sätze)	GHS-Maßnahmen (P-Sätze)
Cobaltocen	02	228	210
CobaltoceniumPF ₆	07	332-312-302	280-301+312
Cyclopentadien	02	226	210
DIBAL-H	02-05-06-07-09	304-314-361f-EUH014	280-301+310-301+330+331-302+350-304+340-305+351+338
Dichlormethan	08	351	281-308+313
Dicyclopentadien	02-07-09	225-302+332-315-319-335-411	210-273-302+352-304+340-305+351+338-403+235
Diethylether	02-07	224-302-336-EUH019-EUH066	210-240-403+235
Dimethoxyethan	02-07-08	225-315-360FD	201-210-280-308+313-370+378-403+235
Diphenylamin	06-08-09	301-311-331-373-410	261-273-280-301+310-311-501
Ethanol	02-07	225	210
FerroceniumPF ₆	07	315-319-335	261-305+351+338
Glucose		kein gefährlicher Stoff im Sinne der GHS	
Hexafluorophosphorsäure (60 % in Wasser)	05-06	300-310-314-331	261-264-280-301+310-302+350-351+338
n-Hexan	02-07-08-09	225-304-361-373-315-336-411	210-240-273-301+310-331-302+352-403+235
Iod	07-09	312-332-400	273-280
Kalium	02-05	260-314-EUH014	280-301+330+331-305+351+338-402+404
Kaliumhydroxid	05-07	290-302-314	260-280-301+312+330-303+361+353-304+340+310-305+351+338
KaliumPF ₆			

KAPITEL 9. ANHANG

Gefahrstoff	GHS-Signatur	GHS-Gefahren (H-Sätze)	GHS-Maßnahmen (P-Sätze)
Kaliumpermanganat	03-07-09	272-302-410-	210-220-221-264-273-280-301+312-330-370+378-391-501
Kieselgel	-	-	260
Kupferbromid	07	302-315-335-319	261-280-301+312-302+352-305+351338
Kupferchlorid	07-09	302-410	264-273-301+312-330-391-501
Mangansulfat	08-09	373-411	260-273-314-391-501
Methanol	02-06-08	225-301-311-331-370	210-260-280-301+310-311
Methanol-O ¹⁸	02-06-08	225-301-311-331-370	210-280-302+352+312-304+P340+312-370+378-403+235
Natrium	02-05	260-314-EUH014	280-301+330+331-305+351+338
Natriumazid	06-09	300-410	264-273-301 + 310-501
Natriumfluorid	06	301-319-315-EUH032	305+351+338-302+352-309-310
Natriumhydroxid	05	314-290	280-301+330+331-305+351+338
Natriumiodid	07-09	315-319-400	273-280-305+351+338
Nitromethan	02-07	226-302	210
<i>n</i> -Pentan	02-07-08-09	224-304-336-411	210-241-303+361+353-405-501
Octacarbonylcobalt	02-06-08	251-302-304-315-317-330-351-361f-373-412	235+410-260-273-280-284-301+310
Petrolether	02-07-08-09	225-304-315-336-361-373-411	210-261-273-281-301+310-331
Pyridin	02-07	225-302-312-332	210-241-261-02+352-303+361+353-501
Salzsäure	05-07	314-335	261-280-305+351+338-310

Gefahrstoff	GHS-Signatur	GHS-Gefahren (H-Sätze)	GHS-Maßnahmen (P-Sätze)
Schwefelsäure, konz.	05-07	314-290	280-301+330+331-309-310-305+351+338
Stickstoff	04	280	410+403
Tetrahydrofuran	02-07	225-319-335-EUH019	210-233-243-305+351+338
Thionylchlorid	05-07	302+332-314-EUH014-EUH029	208-301+330+331-305+351+338
Toluol	02-07-08	225-304-361-373-315-336	210-301+310-331-302+352
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	07	315-319-335	260-280-301-+312-305-351-338-210-233
<i>p</i> -Toluolsulfonsäurechlorid	02-05	318-314-261-EUH029	280-301+330+331-305 + 351 + 338-310-402+404
Trifluoressigsäure	05-07	332-314-412	271-273-301+330+331-305+351+338-309+310
Triethylamin	02-05-07	225-302-312-314-332	210-261-280-303+361+353-305+351+338-370+378
Trimethylsilylacetylen	02	225	210-233-240-403+235
TriphenylcarbeniumPF ₆	05	319-315-335	28-303+361+353-305+351+338-301+330+331-310
Triphenylmethanol	07	315-319-335	261-380-304+340-305+351+338-405-501
Triphenylphosphan	07	302-317-413	261-273-280-301+312-363-501
H ₂ O ₂	05-07	302-318	280-305+351+338

Literaturverzeichnis

- [1] K.-H. Ludwig, V. Schmidtchen, *Metalle und Macht. 1000-16000*, Berlin, Frankfurt/Main, Propyläen Ullstein, **1992**.
- [2] W. Plass, *Chem. unserer Zeit* **1998**, 32(6), 323–333.
- [3] G. E. Moore, *Electronics* **1965**, 38.
- [4] D. Goldhaber-Gordon, M. S. Montemerlo, J. C. Love, G. J. Opiteck, J. C. Ellenbogen, *Proc. IEEE* **1997**, 85, 521–540.
- [5] M. D. Ward, *J. Chem. Edu.* **2001**, 78, 321–328.
- [6] B. L. Feringa, *J. Org. Chem.* **2007**, 72(18), 6635–6652, pMID: 17629332.
- [7] G. Schulze, *Maßanalyse. Theorie und Praxis der Titrationsen mit chemischen und physikalischen Indikationen*, 16. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin - New York, **2003**.
- [8] A. Petitjean, R. G. Khoury, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *J. Am. Soc. Chem.* **2004**, 126, 6637–6647.
- [9] S. P. Semproni, D. J. Knobloch, C. Milsmann, . P. J. Chirik 2013, 52, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 52, 5372–5376.
- [10] B. L. Feringa, W. R. Brown, *Molecular Switches*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**.
- [11] H. Dürr, *Angew. Chem.* **2004**, 116(25), 3404–3418.
- [12] N. Katsonis, M. Lubomska, M. M. Pollard, B. L. Feringa, P. Rudolf, *Prog. Surf. Sci.* **2007**, 82(7-8), 407 – 434.
- [13] R. A. Mathies, J. Lugtenburg, *Handbook of Biological Physics*, Elsevier Science B.V., **2000**.
- [14] J. Fritzsche, *C. R. Acad. Sci.* **1867**, 69, 1035.
- [15] K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56(2), 495–495.
- [16] Y. Hirshberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78(10), 2304–2312.
- [17] H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 1809–1825.
- [18] C. J. Brown, *Acta Crystallogr.* **1966**, 21(1), 146–152.
- [19] C. R. Crecca, A. E. Roitberg, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110(26), 8188–8203.

- [20] A. Mostad, C. Romming, *Acta Chem. Scand.* **1971**, 25, 3561–3568.
- [21] A. Cembran, F. Bernardi, M. Garavelli, L. Gagliardi, G. Orlandi, *J. A. Soc. Chem.* **2004**, 126(10), 3234–3243.
- [22] E. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82(13), 3249–3252.
- [23] H. Rau, E. Lueddecke, *J. Am. Soc. Chem.* **1982**, 104(6), 1616–1620.
- [24] J. L. Magee, W. Shand Jr., H. Eyring, *J. A. Soc. Chem.* **1941**, 63(3), 677–688.
- [25] D. Y. Curtin, E. J. Grubbs, C. G. McCarty, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88(12), 2775–2786.
- [26] D. Bléger, J. Schwarz, A. M. Brouwer, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 51, 20597–600.
- [27] V. Amendola, M. Meneghetti, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 24501–24508.
- [28] H. A. Wegner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51(20), 4787–4788.
- [29] A. Mourot, T. Fehrentz, Y. Le Feuvre, C. M. Smith, C. Herold, D. Dalkara, F. Nagy, D. Trauner, R. H. Kramer, *Nat Meth* **2012**, 9(4), 396–402.
- [30] P. Stawski, M. Sumser, D. Trauner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51(23), 5748–5751.
- [31] J. H. Harvey, D. Trauner, *ChemBioChem* **2008**, 9(2), 191–193.
- [32] T. Fehrentz, M. Schönberger, D. Trauner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50(51), 12156–12182.
- [33] V. G. Hubert Le Bozec (Hrsg.:), *Molecular Organometallic Materials for Optics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2010**.
- [34] A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, T. V. Nikitina, *Dokl. Akad. Nauk* **1961**, 138, 118.
- [35] A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonova, V. I. Remanenko, *Dokl. Akad. Nauk* **1961**, 157, 922.
- [36] M. Kurosawa, T. Nankawa, T. Matsuda, K. Kubo, M. Kurihara, H. Nishihara, *Inorg. Chem.* **1999**, 38(22), 5113–5123.
- [37] M. Kurihara, H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 226, 125 – 135.
- [38] H. Nishihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, 77, 407–428.

- [39] M. Kurihara, T. Matsuda, A. Hirooka, T. Yutaka, , H. Nishihara, *J. A. Soc. Chem.* **2004**, *126*(14), 4740–4740.
- [40] A. G. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*(4), 532.
- [41] J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*(4), 385–415.
- [42] A. F. Orchard, *Magnetochemistry*, Oxford University Press, **2003**.
- [43] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **1950**, *79*, 350–356.
- [44] D. G. R. A. C. Janiak, H.-J. Meyer, *Riedel Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter GmbH&Co, **2012**.
- [45] M. Opel, *Vorlesungsskript „Magnetismus“*(WS2004/2005), Bayerische Akademie der Wissenschaften, Technische Universität München, **2004**, S. 91–114.
- [46] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem.Soc.* **1952**, 632–635.
- [47] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*(4285), 1039–1040.
- [48] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*(8), 2125–2126.
- [49] W. Pfab, E. O. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, *274*(6), 316–322.
- [50] G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*(23), 6148–6149.
- [51] E. O. Fischer, R. Jira, *Z. Naturforsch.* **1953**, *8b*, 1–2.
- [52] E. O. Fischer, R. Jira, *Z. Naturforsch.* **1953**, *5b*, 327–328.
- [53] C. Rieker, G. Ingram, P. Jaitner, H. Schottenberger, K. E. Schwarzahans, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*(1), 127 – 133.
- [54] W. E. J. Geiger, W. L. Bowden, N. El Murr, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*(9), 2358–2361.
- [55] A. J. Bard, E. Garcia, S. Kukharensko, V. V. Strelets, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*(16), 3528–3531.
- [56] N. E. Murr, E. Laviron, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*(11), 875 – 878.
- [57] J. Ammeter, J. Brom, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *27*(3), 380 – 384.
- [58] C. Cauletti, J. C. Green, M. Kelly, P. Powell, J. van Tilborg, J. Robbins, J. Smart, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1980**, *19*(3), 327 – 353.
- [59] H. Eicher, *Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.* **1989**, *40*, 1637–1639.

- [60] G. Fronzoni, M. Stener, S. Furlan, S. Furlan, *Chem. Phys.* **2001**, 273(23), 117 – 133.
- [61] J. Brennan, G. Cooper, J. Green, M. Payne, C. Redfern, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1993**, 66(1), 101 – 115.
- [62] K. R. Gordon, K. D. Warren, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 117(1), C27 – C29.
- [63] J. Weber, A. Goursot, E. Penigault, J. H. Ammeter, J. Bachmann, *J. Chem. Soc.* **1982**, 104(6), 1491–1506.
- [64] E. König, R. Schnakig, S. Kremer, B. Kanellakopoulos, R. Klenze, *Chem. Phys.* **1978**, 27, 331–344.
- [65] S. Inyushin, A. Shafir, J. E. Sheats, M. Minihane, C. E. Whitten Jr., J. Arnold, *Polyhedron* **2004**, 23(17), 2937 – 2942.
- [66] N. E. Murr, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 112, 189–199.
- [67] F. H. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 121, C61–C62.
- [68] F. H. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 91, 57–64.
- [69] F. H. Köhler, J. Proessdorf, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5970–5972.
- [70] N. Hebandanz, F. H. Köhler, F. Scherbaum, B. Schlesinger, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, 27, 798–803.
- [71] J. Blümel, P. Hofmann, F. H. Köhler, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, 31, 2–6.
- [72] H. Hilbig, F. H. Köhler, *New J. Chem.* **2001**, 25, 1152–1162.
- [73] H. Heise, F. H. Köhler, M. Herker, W. Hiller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124(36), 10823–10832.
- [74] F. H. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 110, 235–248.
- [75] F. H. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 160, 299–306.
- [76] S. Altmannshofer, E. Herdtweck, F. H. Köhler, R. Miller, R. Mölle, E.-W. Scheidt, W. Scherer, C. Train, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 8013–8024.
- [77] K. Eberl, F. H. Köhler, L. Mayring, *Angew. Chem.* **1976**, 88(17), 575–576.
- [78] P. Hudeczek, F. H. Köhler, *Organometallics* **1992**, 11(5), 1773–1775.
- [79] H. Hilbig, P. Hudeczek, F. H. Köhler, X. Xie, P. Bergerat, O. Kahn, *Inorg Chem* **1998**, 37(17), 4246–4257.

- [80] P. Hudeczek, F. H. Köhler, P. Bergerat, O. Kahn, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5(1), 70–78.
- [81] J. M. Manriquez, M. D. Ward, W. M. Reiff, J. C. Calabrese, N. L. Jones, P. J. Carroll, E. E. Bunel, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117(23), 6182–6193.
- [82] M.-T. Lee, B. M. Foxman, M. Rosenblum, *Organometallics* **1985**, 4, 539–547.
- [83] R. Arnold, B. M. Foxman, M. Rosenblum, W. B. Euler, *Organometallics* **1988**, 7(6), 1253–1259.
- [84] R. D. A. Hudson, B. M. Foxman, M. Rosenblum, *Organometallics* **2000**, 19(4), 469–474.
- [85] N. Pagels, O. Albrecht, D. Görlitz, A. Y. Rogachev, M. H. Prosenc, J. Heck, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17(15), 4166–4176.
- [86] J. M. Manriquez, G. T. Yee, S. A. J. McLean, R. and Epstein, J. S. Miller, *Science* **1991**, 252(5011), 1415–1417.
- [87] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature* **1995**, 378(6558), 701–703.
- [88] M. Kinoshita, P. Turek, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shiomi, Y. Nakazawa, M. Ishikawa, M. Takahashi, K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama, *Chem. Lett.* **1995**, 1225–1228.
- [89] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42(3), 268–297.
- [90] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, M. A. Novak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40(9), 1760–1763.
- [91] O. Sato, J. Tao, Y.-Z. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46(13), 2152–2187.
- [92] K. Itoh, *Chem. Phys. Lett.* **1967**, 1(5), 235 – 238.
- [93] E. Wasserman, R. W. Murray, W. A. Yager, A. M. Trozzolo, G. Smolinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89(19), 5076–5078.
- [94] Y. Teki, *Polyhedron* **2005**, 24(1617), 2299 – 2308.
- [95] Y. Teki, S. Miyamoto, K. Iimura, M. Nakatsuji, Y. Miura, *J. Am. Soc. Chem.* **2000**, 122(5), 984–985.
- [96] M. K. T. Sano, J. Abe, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121(35), 8106–8107.
- [97] H. Kiyoe, M. Kenji, I. Tetsuji, I. Hiizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, 71(12), 2937–2943.

- [98] N. Tanifuji, M. Irie, K. Matsuda, *J. Am. Soc. Chem.* **2005**, *127*(38), 13344–13353, PMID: 16173768.
- [99] J. E. Huheey, B. Reuter, *Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, de Gruyter, **1988**.
- [100] 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*(3), 769–781.
- [101] T. Steenbock, A. Escribano, J. J. Heck, C. Herrmann, *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 1491–1501.
- [102] A. Escribano, T. Steenbock, C. Herrmann, J. Heck, *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 1881–1894.
- [103] A. Escribano, T. Steenbock, C. Stork, C. Herrmann, C. a. Heck, J. Why are dithienylethene-linked biscobaltocenes so hard to photoswitch?, *ChemPhysChem* **accepted**.
- [104] A. E. Sanvicente, Dissertation, Universität Hamburg, **2015**.
- [105] S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **1997**, *97*(3), 637–670.
- [106] P. Zanello, *Inorganic Electrochemistry*, The Royal Society of Chemistry, **2003**.
- [107] J. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*(11), 831–847.
- [108] J. C. Crano, R. J. Guglielmetti (Hrsg.:), *Organic Photochromic, Thermochromic Compounds*, Bd. 2, Plenum, New York, **1999**.
- [109] K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki, K. Aoki, *Langmuir* **1988**, *4*(5), 1214–1216.
- [110] T. Ikeda, T. Sasaki, K. Ichimura, *Nature* **1993**, *361*(6411), 428–430.
- [111] S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *Chem. Comm.* **1993**, 1439–1442.
- [112] S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*(5), 275–284.
- [113] K. Tsuyoshi, K. Tomokatsu, I. Masahiro, *Chem. Lett.* **1999**, *28*(9), 905–906.
- [114] J. Biteau, F. Chaput, K. Lahlil, J.-P. Boilot, G. M. Tsivgoulis, J.-M. Lehn, B. Darracq, C. Marois, Y. Levy, *Chem. Mater.* **1998**, *10*(7), 1945–1950.
- [115] S. L. Clark, P. T. Hammond, *Adv. Mater.* **1998**, *10*(18), 1515–1519.
- [116] K. Nakatani, J. A. Delaire, *Chem. Mater.* **1997**, *9*(12), 2682–2684.

- [117] Y. Atassi, J. A. Delaire, K. Nakatani, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*(44), 16320–16326.
- [118] N. S. Ovanesyan, V. D. Makhaev, S. M. Aldoshin, P. Gredin, K. Boubekour, C. Train, M. Gruselle, *Dalton Trans.* **2005**, 3101–3107.
- [119] S. M. Aldoshin, *Russ. Chem. Bull.* **2008**, *57*(4), 718–735.
- [120] M. Kurihara, T. Matsuda, A. Hirooka, T. Yutaka, , H. Nishihara, *J. A. Soc. Chem.* **2000**, *122*(49), 12373–12374.
- [121] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Bd. 4, Teubner Studienbücher Chemie, **2003**, S. 451.
- [122] J. Sheats, M. D. Rausch, *J. Org. Chem.* **1970**, *36*(10), 3245–3249.
- [123] S. Vanicek, H. Kopacka, K. Wurst, T. Müller, H. Schottenberger, B. Bildstein, *Organometallics* **2014**, *33*(5), 1152–1156.
- [124] S. Altmannshofer, E. Herdtweck, F. H. Köhler, R. Miller, R. Mölle, E.-W. Scheidt, W. Scherer, C. Train, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*(26), 8013–8024.
- [125] N. Pagels, M. H. Prosenc, J. Heck, *Organometallics* **2011**, *30*(7), 1968–1974.
- [126] E. E. Brunel, Dunel, L. Valle, J. M. Manriquez, *Organometallics* **1985**, *4*(9), 1680–1682.
- [127] W. P. Hart, D. Shihua, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *282*(1), 111 – 121.
- [128] A. Wolter-Steingrube, B. E. C. Bugenhagen, C. Herrmann, J. Heck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*(25), 4115–4122.
- [129] T. Curtius, *J. prakt. Chem.* **1894**, *50*(1), 275–294.
- [130] R. S. Glass, W. W. McConnell, S. W. Andruski, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*(26), 5123–5127.
- [131] J. Wang, Y.-L. Liang, J. Qu, *Chem. Comm.* **2009**, *0*, 5144–5146.
- [132] A. Defoin, *Synth.* **2004**, *5*, 706–710.
- [133] B. Priewisch, K. Rück-Braun, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*(6), 2350–2352.
- [134] C. Zhang, N. Jiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*(35), 6174–6177.
- [135] N. A. Noureldin, J. W. Bellegarde, *Synthesis* **1999**, *6*, 939–942.
- [136] H. J. Shine, H. Zmuda, H. Kwart, A. G. Horgan, M. Brechbiel, *J. Am. Soc. Chem.* **1982**, *104*(19), 5181–5184.

- [137] R. D. Chambers, M. Clark, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 11(32), 2741 – 2742.
- [138] M. H. Davey, V. Y. Lee, R. D. Miller, T. J. Marks, *J. Org. Chem.* **1999**, 64(13), 4976–4979.
- [139] L. Hu, X. Cao, L. Shi, F. Qi, Z. Guo, J. Lu, H. Gu, *Org. Lett.* **2011**, 13(20), 5640–5643.
- [140] R. O. Hutchins, D. W. Lamson, L. Rua, C. Milewski, B. Maryanoff, *J. Org. Chem.* **1971**, 36(6), 803–806.
- [141] E. Merino, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3835–3853.
- [142] T. F. Chung, Y. M. Wu, C. H. Cheng, *J. Org. Chem.* **1984**, 49(7), 1215–1217.
- [143] G. R. Srinivasa, K. Abiraj, D. C. Gowda, *Austr. J. Chem.* **2004/01/01**, 57(6), 609–610.
- [144] H. E. Bigelow, A. Palmer, *Org. Synth., Coll. Vol. 2* **1943**, 57.
- [145] P. S. Mukherjee, N. Das, Y. K. Kryshchenko, A. M. Arif, P. J. Stang, *J. Am. Soc. Chem.* **2004**, 126(8), 2464–2473, PMID: 14982455.
- [146] J. P. Tane, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1982**, 94(8), 642–643.
- [147] S. Vanicek, H. Kopacka, K. Wurst, T. Müller, C. Hassenrück, R. F. Winter, B. Bildstein, *Organometallics* **2016**, 35, 2101–2109.
- [148] M. R. Crampton, C. Greenhalgh, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 599–602.
- [149] A. L. Hunt, S. C. K. Yong, J. F. Alder, *Anal. Commun.* **1996**, 33, 323–325.
- [150] A. Wolter-Steingrube, K. Cordsen, J. Heck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017(10), 1314–1319.
- [151] T. R. Emerson, C. W. Rees, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1923–1927.
- [152] P. J. Bunyan, J. I. G. Cadogan, *J. Chem. Soc.* **1963**, 42–49.
- [153] R. Sanz, J. Escribano, Y. Fernández, R. Aguado, M. R. Pedrosa, F. J. Arnáiz, *Synlett* **2005**, 9, 1389–1392.
- [154] R. E. Banks, I. M. Farhat, R. Fields, R. G. Pritchard, M. M. Saleh, *J. Fluorine Chem* **1985**, 28(3), 325 – 340.
- [155] H. Huesmann, C. Förster, D. Siebler, T. Gasi, K. Heinze, *Organometallics* **2012**, 31(1), 413–427.

- [156] M. Hammerich, T. Rusch, N. R. Krekieh, A. Bloedorn, O. M. Magnussen, R. Herges, *ChemPhysChem* **2016**, *17*(12), 1870–1874.
- [157] D. J. A. Schedler, J. Li, B. Ganem, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4115–4119.
- [158] R. Abbel, H. Frey, D. Schollmeyer, A. F. M. Kilbinger, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*(7), 2170–2176.
- [159] M. Hesse, H. Meier, M. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.
- [160] S. Trtica, Dissertation, Universität Hamburg, **2011**.
- [161] W. E. Doering, C. H. DePuy, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 5955–5957.
- [162] L. McElwee-White, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3466–3474.
- [163] O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4055–4060.
- [164] M. Squillacote, J. De Felippis, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3564–3571.
- [165] K. Rüfenacht, *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*(3), 518–526.
- [166] F. Denonne, P. Seiler, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*(9), 3096–3117.
- [167] A. F. Neto, A. D. L. Borges, J. Miller, V. A. Darin, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1997**, *27*(9), 1299–1314.
- [168] B. G. Conway, M. D. Rausch, *Organometallics* **1985**, *4*, 688–693.
- [169] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, *2*, S1–S19.
- [170] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1982**.
- [171] E. H. Cordes, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2843–2847.
- [172] A. G. Lindsey, Dissertation, Durham University, **2010**.
- [173] R. S. Stojanovic, A. M. Bond, *Anal. Chem.* **1993**, *65*(1), 56–64.
- [174] D. Astruc, *Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry*, Wiley-VCH, **1998**.
- [175] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*(2), 877–910.
- [176] J. J. Guerard, J. S. Arey, *J. Chem. Theory and Comput.* **2013**, *9*(11), 5046–5058.

- [177] N. W. Duffy, J. Harper, P. Ramani, R. Ranatunge-Bandarage, B. H. Robinson, J. Simpson, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 564(12), 125 – 131.
- [178] Y. Toledano-Magana, R. Melendrez-Luevano, M. Navarro-Olivarria, J. C. Garcia-Ramos, M. Flores-Alamo, L. Ortiz-Frade, L. Ruiz-Azuara, B. M. Cabrera-Vivas, *Med. Chem. Commun.* **2014**, 5, 989–996.
- [179] M. Uchimiya, L. Gorb, O. Isayev, M. M. Qasim, J. Leszczynski, *Environ. Pollut.* **2010**, 158(10), 3048 – 3053.
- [180] E. d. S. Gil, C. H. Andrade, N. A. L. Barbosa, R. C. Braga, S. A.-I. H. P. Serrano, *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, 23, 565 – 572.
- [181] A. Adenier, M. Chehimi, I. Gallardo, J. Pinson, N. Vilà, *Langmuir* **2004**, 20, 8243–8253.
- [182] P. D. Beer, C. Hazlewood, D. Heseck, J. Hodacova, S. E. Stokes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1327–1332.
- [183] S. Vanicek, H. Kopacka, K. Wurst, T. Müller, C. Hassenrück, R. F. Winter, B. Bildstein, *Organometallics* **2016**, 35, 2101–2109.
- [184] O. Masao, T. Toshiki, M. Kōji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, 60(6), 2085–2090.
- [185] J. Otsuki, N. Omokawa, K. Yoshiba, I. Yoshikawa, T. Akasaka, T. Suenobu, T. Takido, K. Araki, S. Fukuzumi, *Inorg. Chem.* **2003**, 42(9), 3057–3066, pMID: 12716201.
- [186] K. Heinze, D. Siebler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2223–2233.
- [187] J. Shorter, *Chem. unserer Zeit* **1985**, 6, 197–208.
- [188] W. F. Little, C. N. Reilley, J. D. Johnson, A. P. Sanders, *J. A. Chem. Soc.* **1964**, 86(7), 1382–1386.
- [189] M. E. N. P. R. A. Silva, A. J. L. Pombeiro, J. J. R. Fraústo da Silva, R. Herrmann, N. Deus, T. J. Castilho, F. C. G. Silva, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 421(1), 75 – 90.
- [190] S. Lu, V. V. Strelets, M. F. Ryan, W. J. Pietro, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1996**, 35(4), 1013–1023, pMID: 11666279.
- [191] J. K. Pagano, E. C. Sylvester, E. P. Warnick, W. G. Dougherty, N. A. Piro, W. S. Kassel, C. Nataro, *J. Organomet. Chem.* **2014**, 750, 107 – 111.
- [192] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, 91(2), 165–195.
- [193] C. G. Swain, E. C. Lupton, *J. A. Chem. Soc.* **1968**, 90(16), 4328–4337.

- [194] H. Günzler, H. Heise, *IR-Spektroskopie*, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim, **1996**.
- [195] H. Becker, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, J. Faust, M. Fischer, F. Gentz, K. Gewalt, R. Gluch, R. Mayer, K. Müller, D. Pavel, H. Schmidt, K. Schollberg, K. Schwetlick, E. Seiler, G. Zeppenfeld, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft, **1971**, S. 97–100.
- [196] SAINT 6.02, Programm for data Reduction, Bruker Industrial Automation, **2000**.
- [197] SADBS, Program for Area Detector Absorption Corrections, Siemens Analytical X-Ray Instruments.
- [198] G. Sheldrick, SHELXTL-NT V5.1, Bruker Crystallographic Research System, Bruker Analytical X-Ray Instrument Inc., **1997**.
- [199] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42(2), 339–341.
- [200] G. Sheldrick, SHELXS-97, Program for crystal Structur Solution by Patterson and direct Methods, Universität Göttingen, **1997**.

NMR-Spektren der synthetisierten Verbindungen

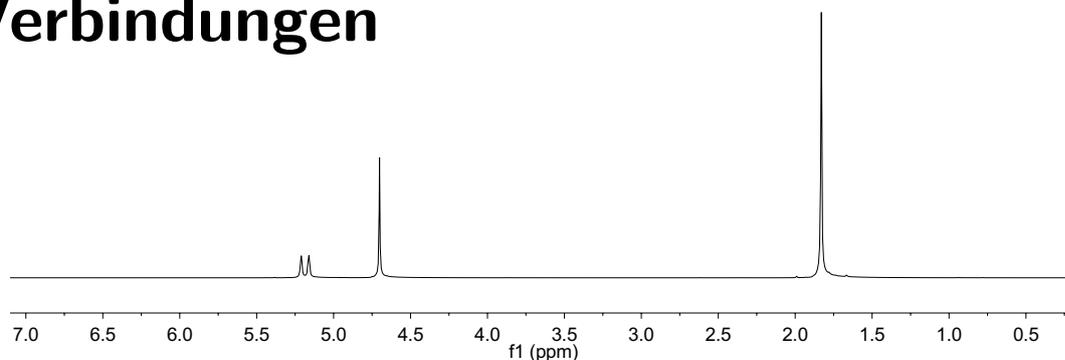


Abbildung 9.1 – $^1\text{H-NMR}$ der Verbindung 4 in D_2O .

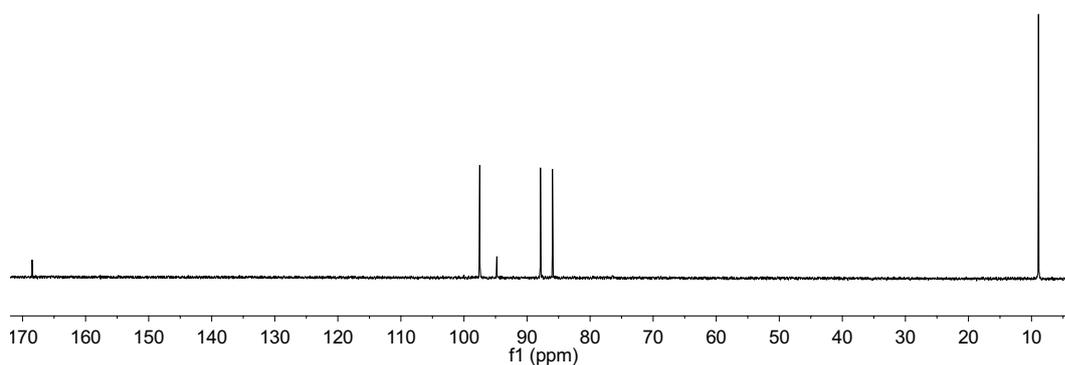


Abbildung 9.2 – $^{13}\text{C-NMR}$ der Verbindung 4 in D_2O .

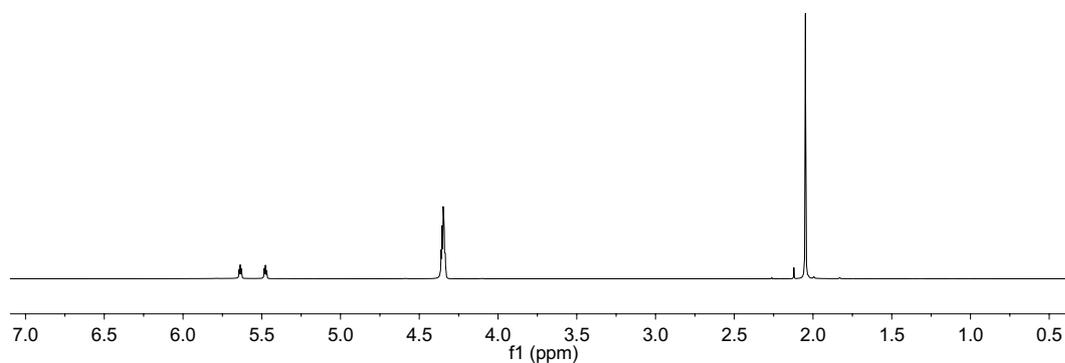


Abbildung 9.3 – $^1\text{H-NMR}$ der Verbindung 6 in CD_3NO_2 .

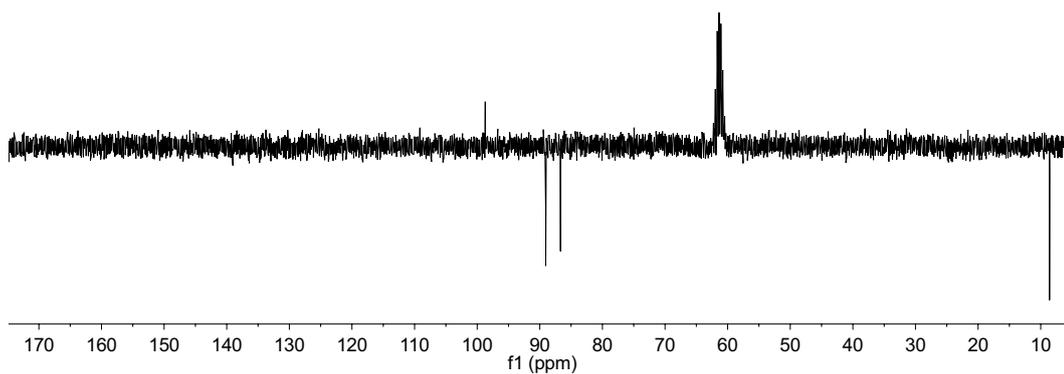


Abbildung 9.4 – ^{13}C -NMR der Verbindung **6** in CD_3NO_2 .

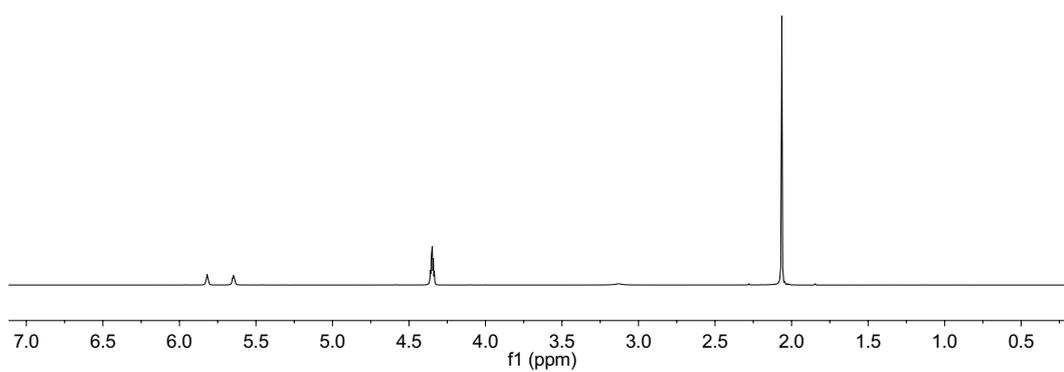


Abbildung 9.5 – ^1H -NMR der Verbindung **8** in CD_3NO_2 .

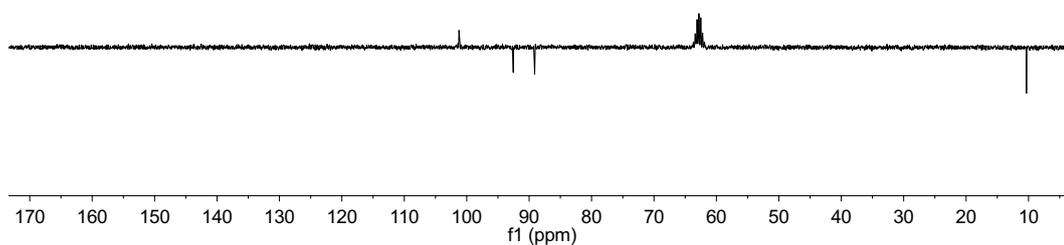


Abbildung 9.6 – ^{13}C -NMR der Verbindung **8** in CD_3NO_2 .

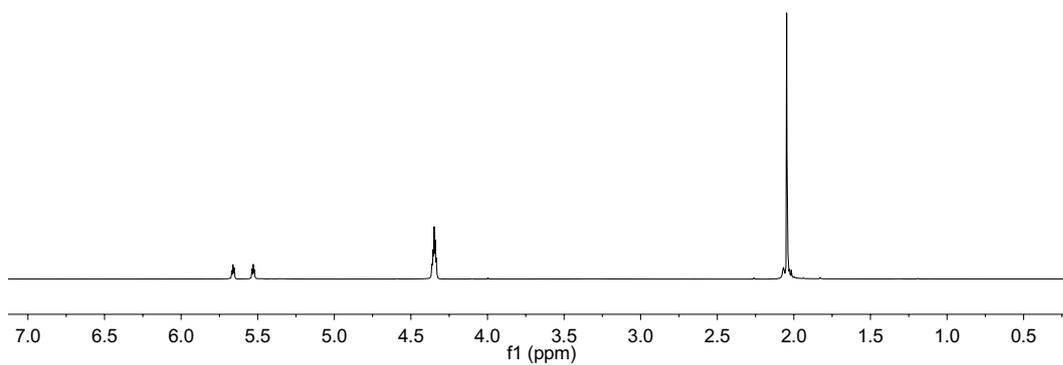


Abbildung 9.7 – ^1H -NMR der Verbindung **10** in CD_3NO_2 .

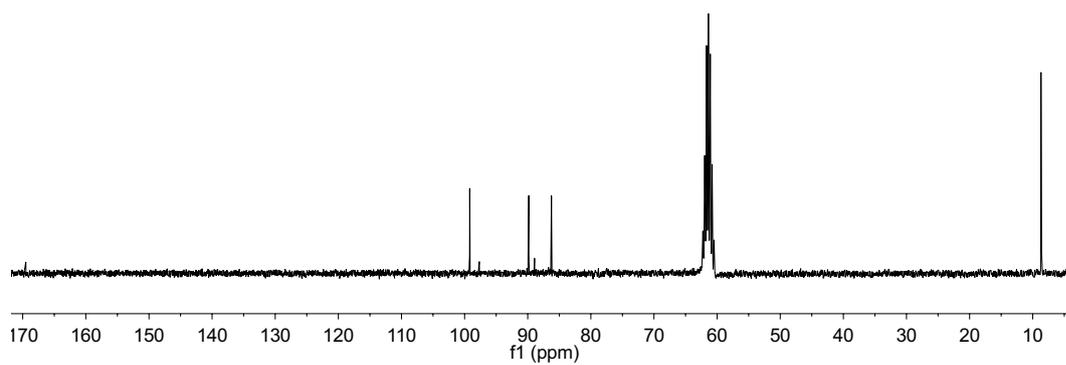


Abbildung 9.8 – ^{13}C -NMR der Verbindung **10** in CD_3NO_2 .

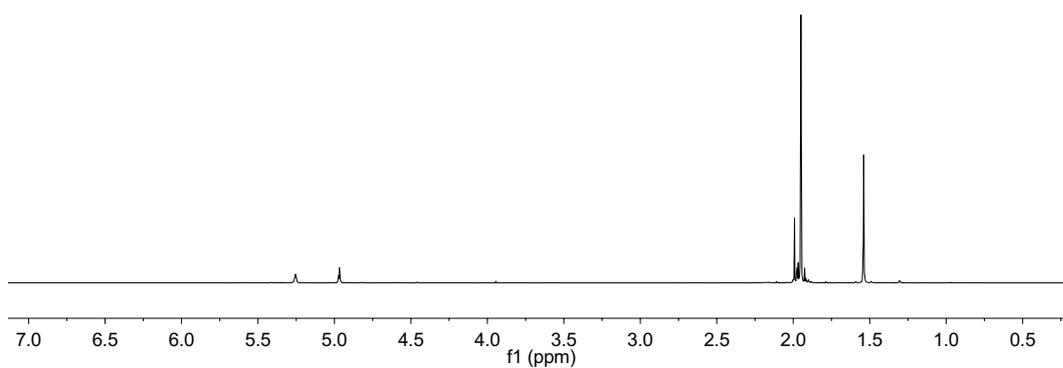


Abbildung 9.9 – ^1H -NMR der Verbindung **12** in CD_3CN .

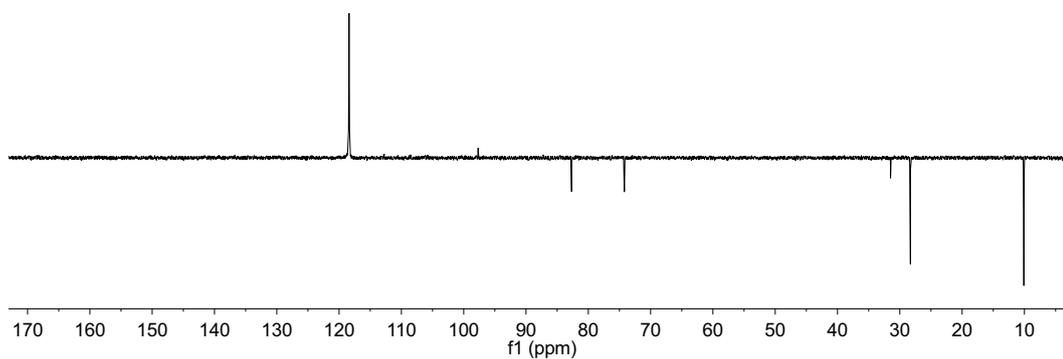


Abbildung 9.10 – ^{13}C -NMR der Verbindung **12** in CD_3CN .

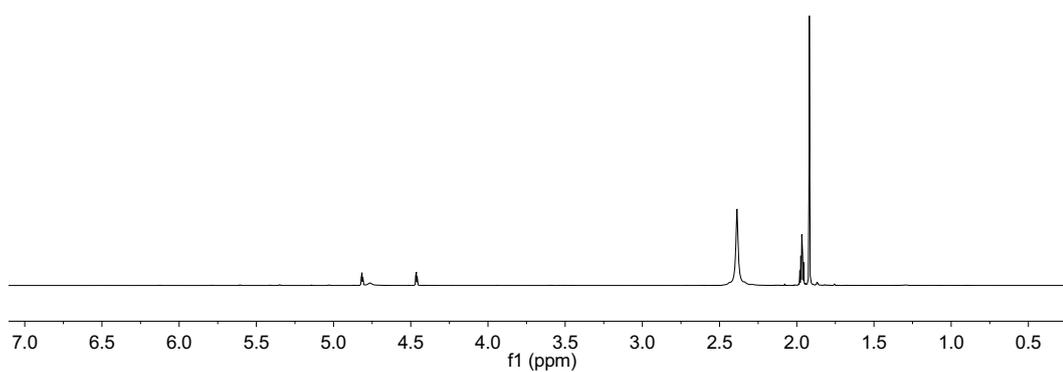


Abbildung 9.11 – ^1H -NMR der Verbindung **14** in CD_3CN .

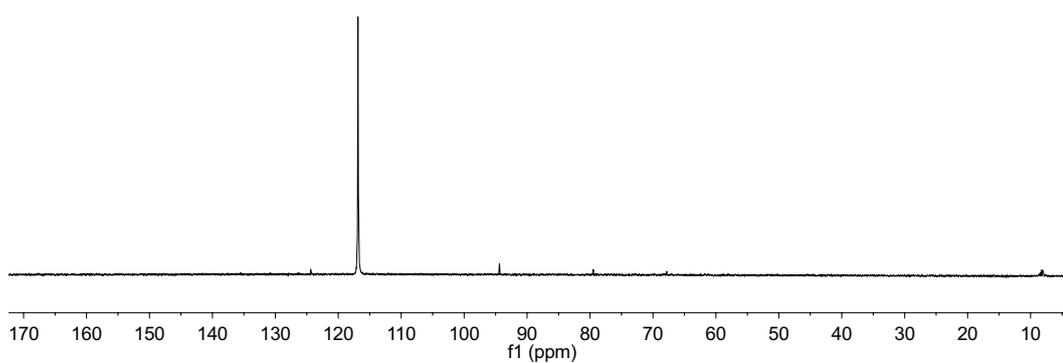


Abbildung 9.12 – ^{13}C -NMR der Verbindung **14** in CD_3CN .

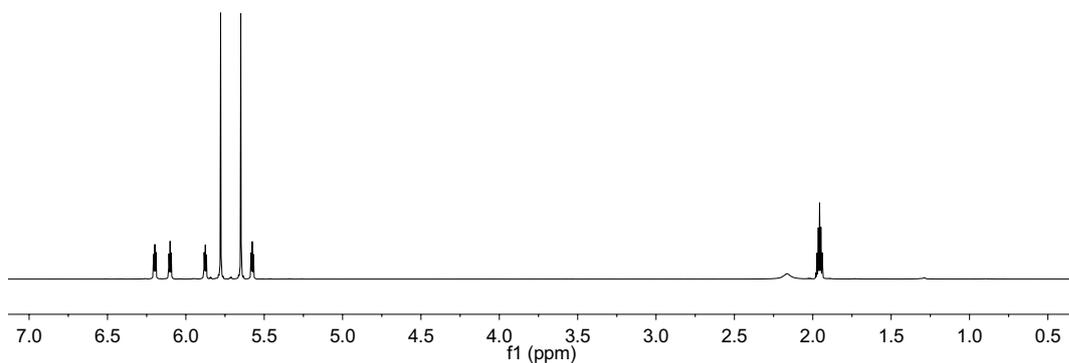


Abbildung 9.13 – ^1H -NMR der Verbindung **17** in CD_3CN .

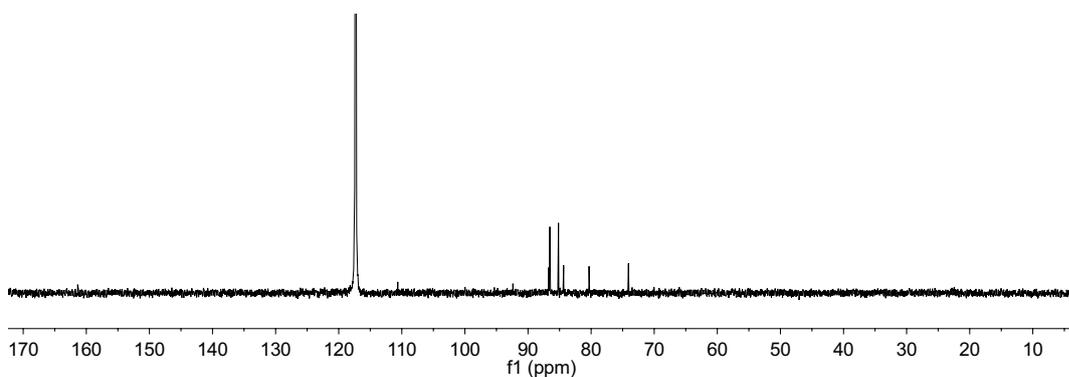


Abbildung 9.14 – ^{13}C -NMR der Verbindung **17** in CD_3CN .

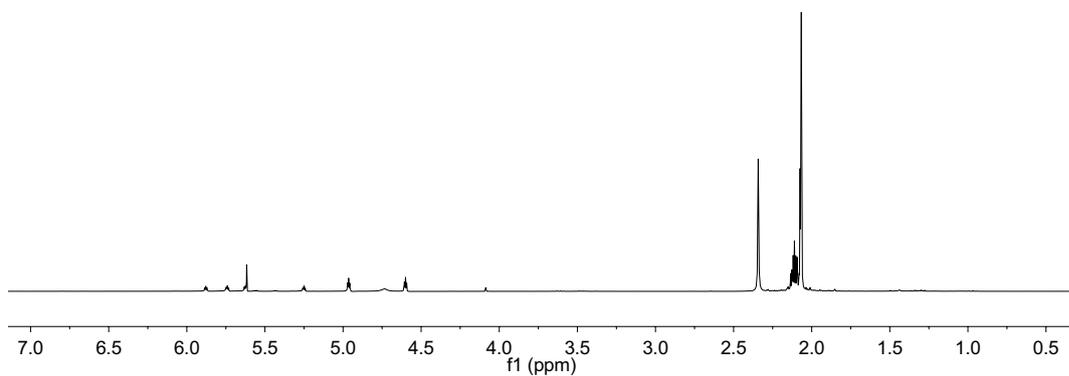


Abbildung 9.15 – ^1H -NMR der Verbindung **18** in CD_3CN , verunreinigt mit dem Aminocobalocinium Salz (**14**).

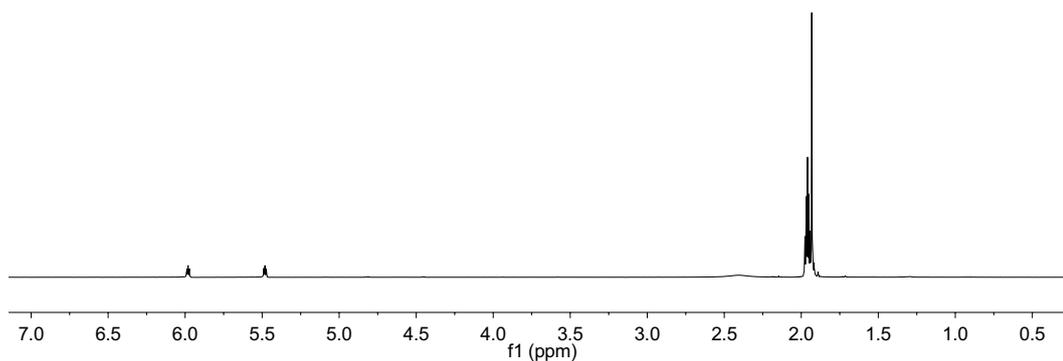


Abbildung 9.16 – ^1H -NMR der Verbindung **20** in CD_3CN .

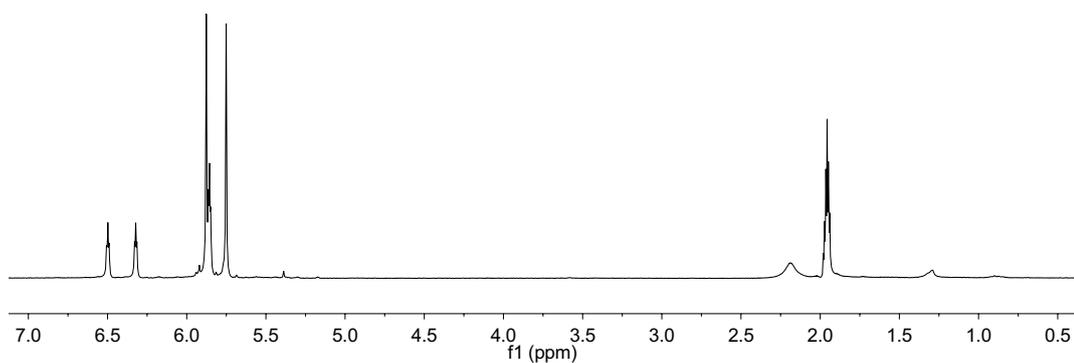


Abbildung 9.17 – ^1H -NMR der Verbindung **21** in CD_3CN .

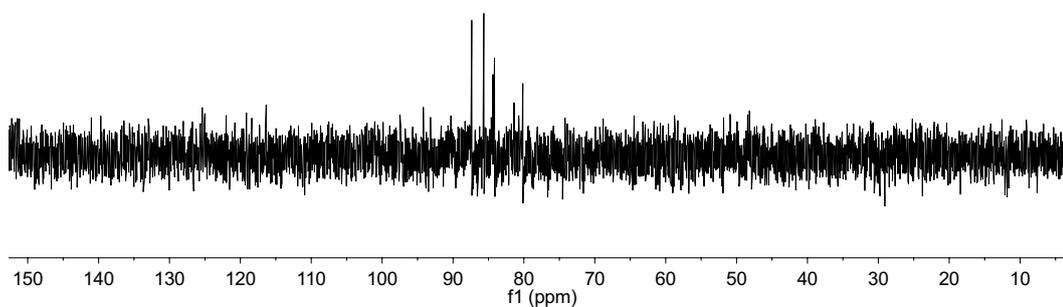


Abbildung 9.18 – ^{13}C -NMR der Verbindung **21** in D_2O .

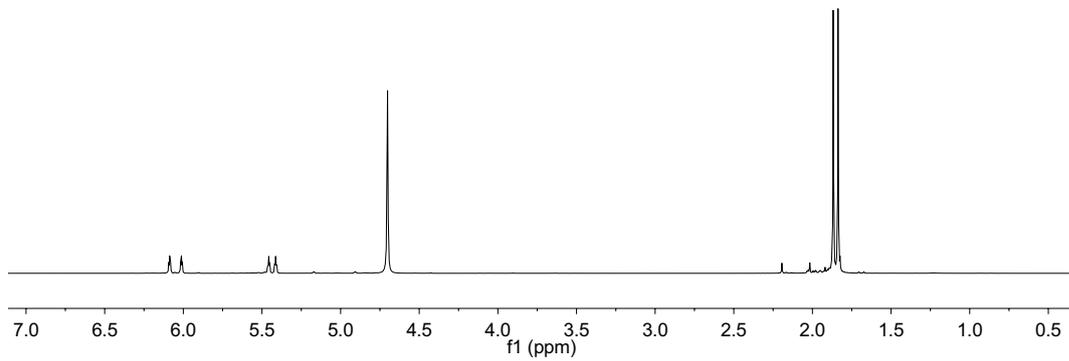


Abbildung 9.19 – ^1H -NMR der Verbindung **22** in D_2O .

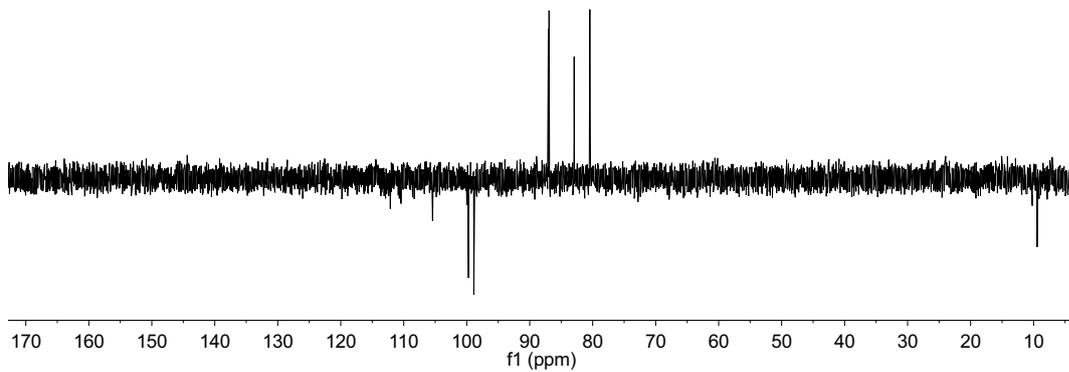


Abbildung 9.20 – ^{13}C -NMR der Verbindung **22** in D_2O .

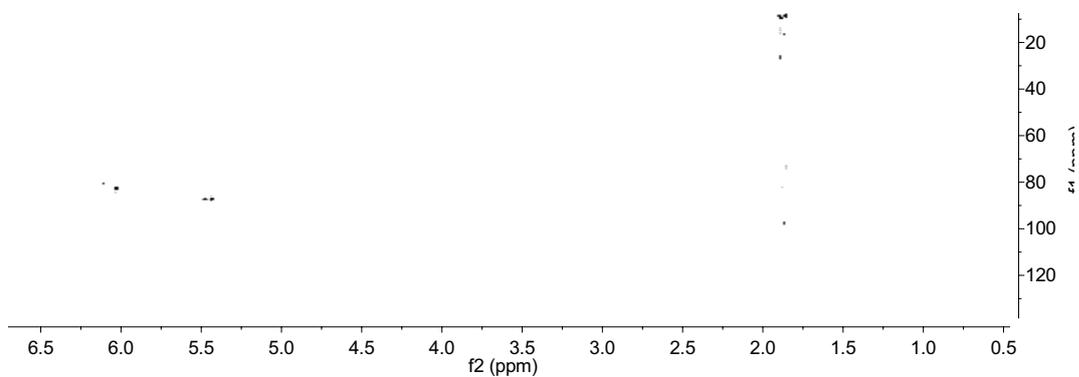


Abbildung 9.21 – 2D-NMR der Verbindung **22** in D_2O .

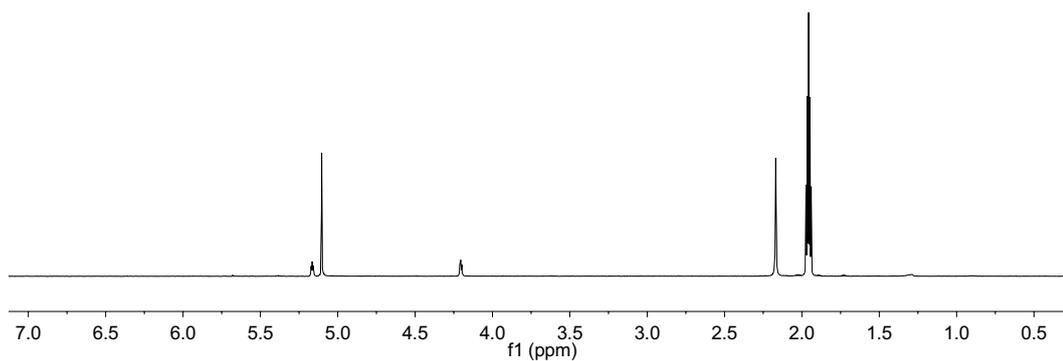


Abbildung 9.22 – ^1H -NMR der Verbindung **24** in CD_3CN .

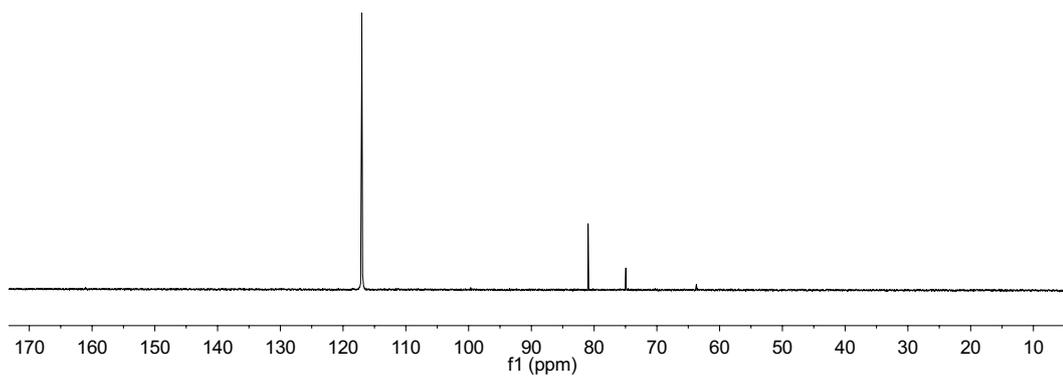


Abbildung 9.23 – ^{13}C -NMR der Verbindung **24** in CD_3CN .

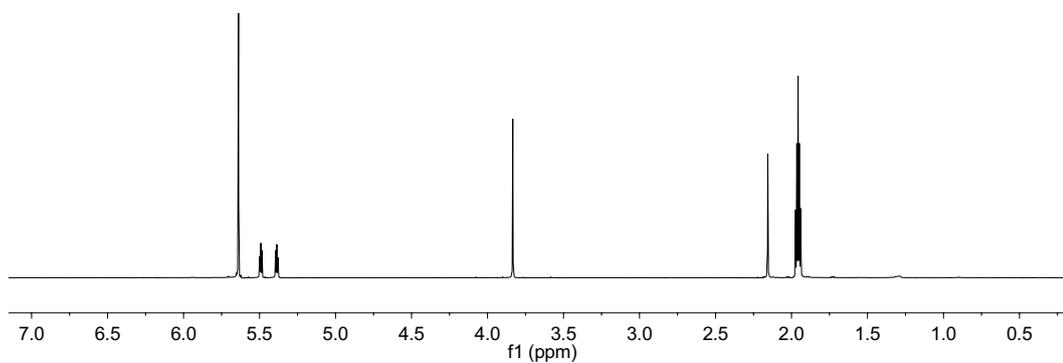


Abbildung 9.24 – ^1H -NMR der Verbindung **25** in CD_3CN .

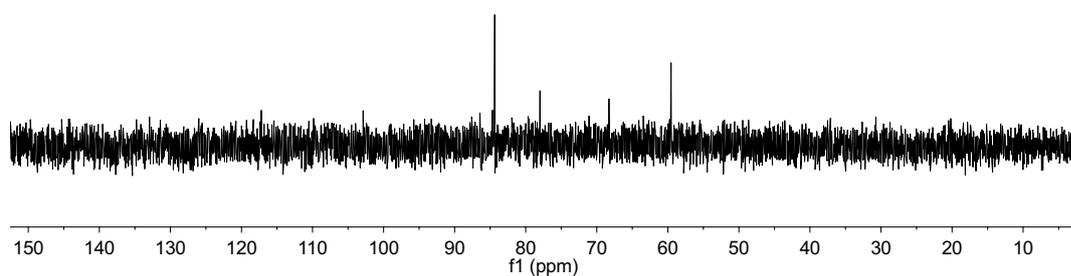


Abbildung 9.25 – ^{13}C -NMR der Verbindung **25** in CD_3CN .

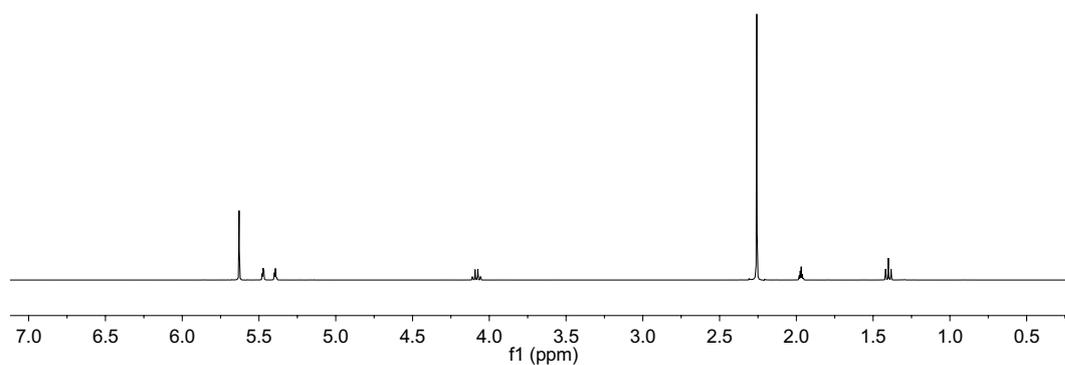


Abbildung 9.26 – ^1H -NMR der Verbindung **26** in CD_3CN .

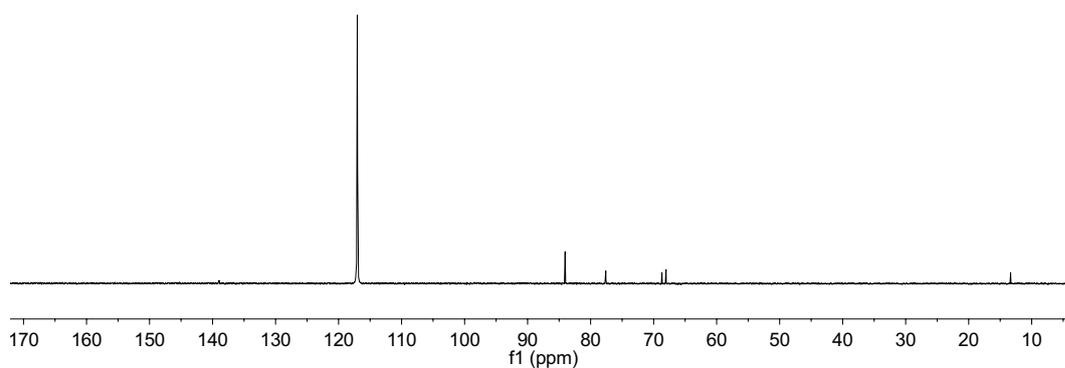


Abbildung 9.27 – ^{13}C -NMR der Verbindung **26** in CD_3CN .

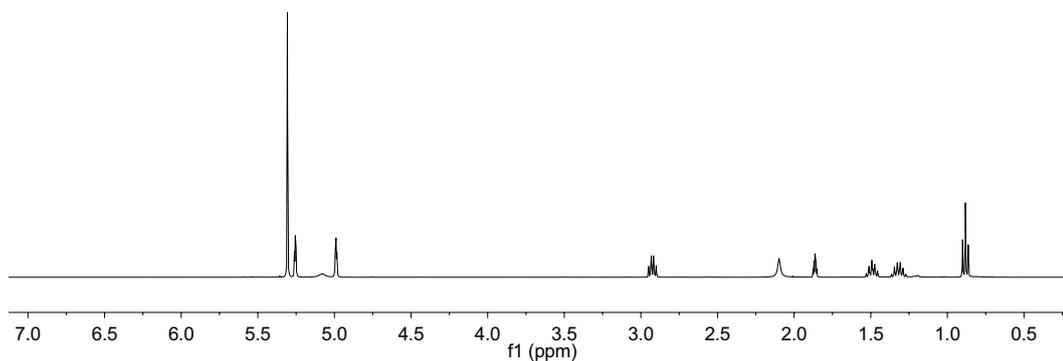


Abbildung 9.28 – ^1H -NMR der Verbindung **27** in CD_3CN .

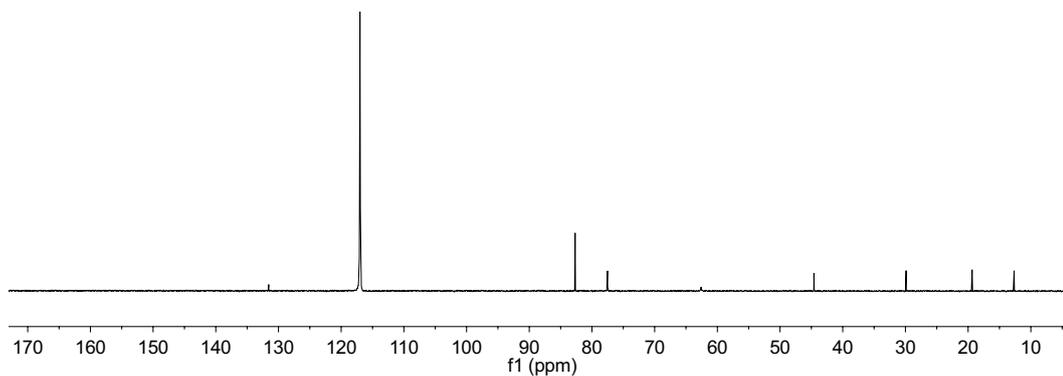


Abbildung 9.29 – ^{13}C -NMR der Verbindung **27** in CD_3CN .

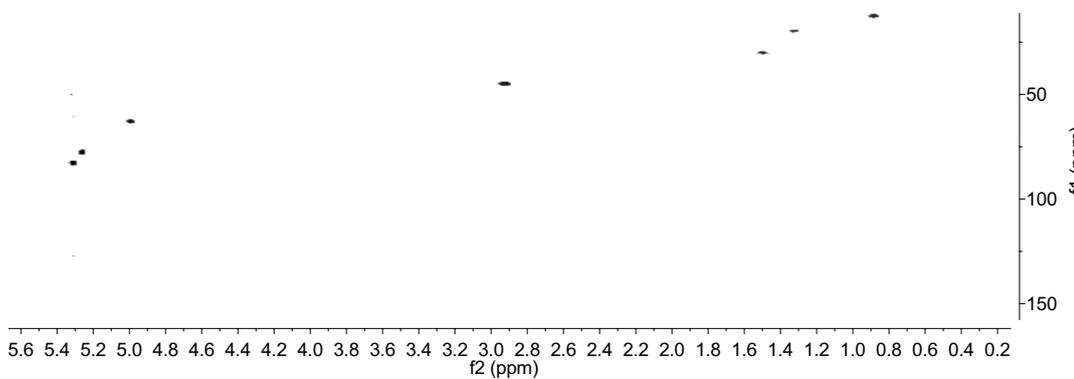


Abbildung 9.30 – 2D-NMR der Verbindung **27** in CD_3CN .

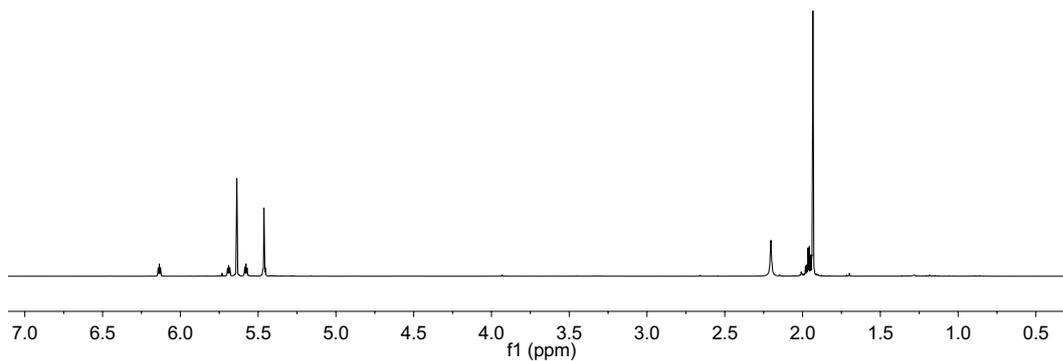


Abbildung 9.31 – ^1H -NMR der Verbindung **30** in CD_3CN .

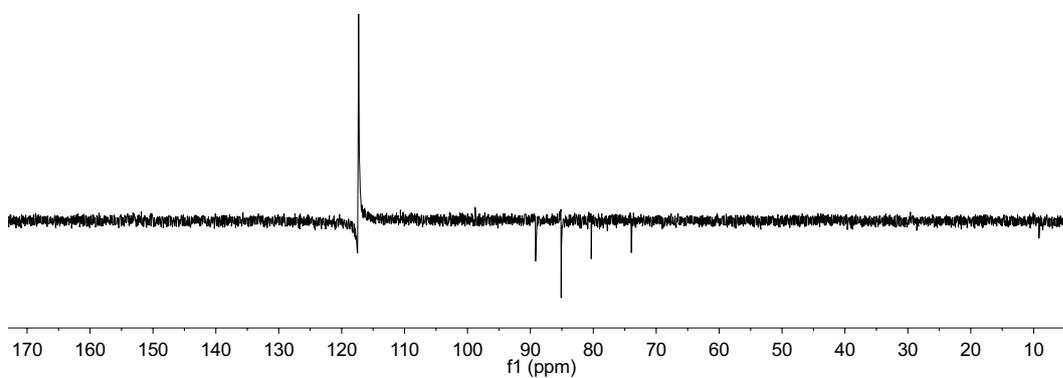


Abbildung 9.32 – ^{13}C -NMR der Verbindung **30** in CD_3CN .

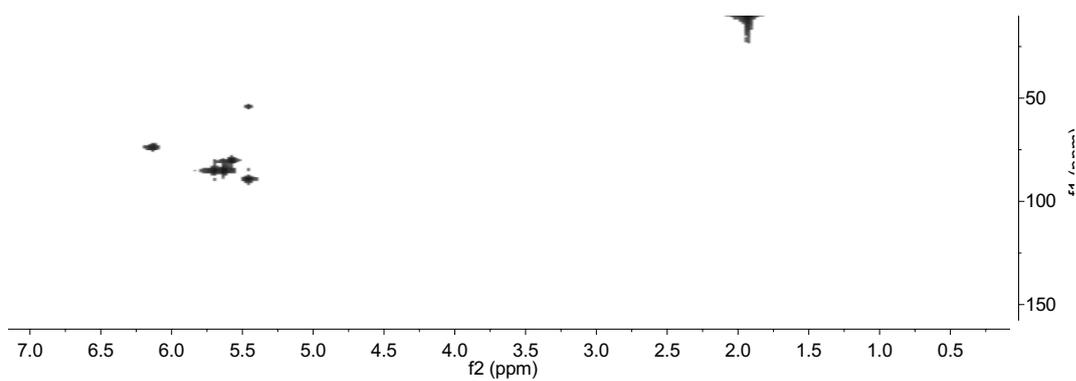


Abbildung 9.33 – 2D-NMR der Verbindung **30** in CD_3CN .

Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei allen bedanken, die zu dieser Arbeit durch ihre Unterstützung beigetragen haben. Insbesondere Dank geht an meinen Doktorvater Jürgen Heck für die Möglichkeit an einem spannenden Thema zu forschen, für die Unterstützung und guten Vorschläge, auch bei Rückschlägen und für die Ermöglichung die Ergebnisse auf Tagungen zu präsentieren.

Frau Herrmann danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens, den Prüfern danke ich für die Teilnahme am Dissertationskolloquium.

Für die gute Atmosphäre im Arbeitskreis und den gelungenen Kaffeepausen möchte ich mich bei allen jetzigen und ehemaligen Arbeitskreismitgliedern bedanken: Anne Ladisch, Elisabeth Ziemann, Alejandra Escribano, Christoph Lindstöm, Sarah Puhl, Anne-Katrin Baum, Sebastian Tschersich, Dirk Schwidom, Mathias Böge, Marie Wolff, Katrin Brüggemann, Sebastian Triller, Thomas Schuld und Christian Wittenburg.

Mit meinen wechselnden Bürokollegen habe ich eine Menge Spaß und auch Frust geteilt. Ohne euch wäre es nur halb so lustig gewesen, deshalb möchte ich mich bei euch besonders bedanken: Marie, Sebastian, Sarah, Stroh und Flo.

Hier müssen natürlich auch die schwer schuftenden Praktikanten erwähnt werden, hier danke ich für die gute Zusammenarbeit: Kristine Cordsen, Nils Jeschik, sowie Oliver Dabrowski und zahlreichen ISP-Praktikanten.

Ein dickes „Danke schön“ geht an die Serviceabteilungen: der Röntgen-Abteilung, insbesondere an Isabelle Nevoigt, der MS- und NMR-Abteilung. Herrn Dr. Ulrich Behrens möchte ich ganz herzlich für die Unterstützung beim Lösen von Molekülstrukturen danken. Auch den Glasbläsern Jens Köster und Thorsten Roth sei gedankt, ihr habt so manches Glasgerät gerettet.

Für die Korrektur dieser Arbeit danke ich, Sarah Puhl und Katrin Seelhorst.

Für die stetige und teilweise auch nötige Ablenkung von der Chemie danke ich meinen neuen und alten Freunden, erwähnt sei hier Sandra Könitz, meine Uni-girls und meine

Danksagung

Handballmädels.

Danke, Mama und Papa, für die jahrelange Unterstützung, sei es in dem ihr mir gut zugeredet und an mich geglaubt habt oder euch um die Kinder gekümmert habt, so dass ich Zeit hatte mich auf diese Arbeit zu konzentrieren. Danke, Tobi, für die schöne gemeinsame Zeit und dass du immer für mich da bist. Ich bin sehr froh, dass ich dich und unsere beiden tollen Jungs, Linus und Jannis, habe.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu habe. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Datum

Unterschrift