

**Bis([5]trovacenyl)alkine,  
Bis([5]trovacenyl)ethylene und  
Bis([5]trovacenyl)ethan – eine Studie  
intramolekularer Wechselwirkungen in  
metallorganischen Diradikalen**

DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

dem Fachbereich Chemie  
der  
Philipps-Universität Marburg

von

**Jörn Plackmeyer**

aus

Lübeck

Marburg/Lahn 2001

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg  
als Dissertation angenommen am: 17. Dez. 2001

Erstgutachter:	Prof. Dr. Ch. Elschenbroich
Zweitgutachter:	Prof. Dr. W. Petz
Tag der Disputation:	18. Dez. 2001

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 1997 bis Juli 2001 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg.

An dieser Stelle danke ich zunächst Herrn Prof. Dr. Ch. Elschenbroich für die Überlassung des interessanten Themas, für die Art der Betreuung, die ein selbständiges Forschen und freies Arbeiten ermöglichte, sowie für ungezählte Anregungen und seine von Beginn an wohlwollende Unterstützung.

Den ehemaligen und jetzigen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die angenehme und kollegiale Zusammenarbeit. Ausdrücklich danken möchte ich auch Frau Andrea Nagel, der durch ihre stete und freundschaftliche Hilfsbereitschaft eine Schlüsselposition bei der Bewältigung kleiner und großer Aufgaben sowie bei der Gewährleistung eines reibungslosen Laboralltags zukam.

Herrn Dr. Olaf Burghaus (EPR-Abteilung) bin ich für die zahlreichen Simulationen der EPR-Spektren, die Hilfestellungen bei der EPR-Spektroskopie und für die vielen interessanten und aufklärenden Diskussionen zum Fach dankbar.

Danken möchte ich auch Herrn Dr. K. Harms für die sorgfältige Durchführung der Kristallstrukturanalysen.

Besonderer Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. J. Pebler, der die magnetischen Messungen erledigte und immer für fachliche Diskussionen und Gespräche bereit war.

Weiterhin danke ich dem Personal der zentralen Serviceeinrichtungen des Fachbereichs für die erbrachten Leistungen und insbesondere den Herren K. Biehler, W. Kirch (Feinmechanische Werkstatt) und Herrn K. Stutz (Glastechnische Werkstatt) für die zuverlässige Erledigung meiner Anliegen.

## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	IV
Abkürzungen	VIII
Verzeichnis der nummerierten Verbindungen	XI
<b><u>1. Einleitung</u></b>	<b>1</b>
1.1 Zweikernige Komplexe mit BBV 1, TVC 2, und BBC 3	2
1.2 Problemstellung und Zielsetzung	4
1.3 Grundlagen	5
1.3.2 Magnetische Kopplungswege	11
1.3.3 Vertiefendes Modell der Austauschwechselwirkung	12
1.3.4 EPR-Spektroskopie	14
1.3.4.1 Linienbreiteneffekte	18
1.3.4.2 Anisotrope EPR-Spektren	19
1.3.5 Intramolekularer Elektronentransfer	21
<b><u>2. Carbonylsubstituierte Derivate des Trovacens und des Bis(<math>\eta^6</math>-benzol)vanadiums</u></b>	<b>23</b>
2.1 Formyl-[5]trovacen (Trovacen[5]aldehyd)	23
2.1.1 Synthese	23
2.1.2 Kristallstrukturanalyse von Trovacen[5]aldehyd	24
2.1.3 EPR-Spektroskopie an Trovacen[5]aldehyd	26
2.1.4 Cyclovoltammetrische Untersuchungen an Trovacen[5]aldehyd	27
2.2 Darstellung und Eigenschaften von N,N-Dimethylaminocarbonyl-[5]trovacen (Trovacenyl[5]carbonsäuredimethylamid)	31
2.2.1 Synthese	31
2.2.2 Kristallstruktur von N,N-Dimethylaminocarbonyl-[5]trovacen	31
2.2.3 EPR-Spektroskopie an N,N-Dimethylaminocarbonyl-[5]trovacen	34
2.2.4 Cyclovoltammetrie an N,N-Dimethylaminocarbonyl-[5]trovacen	35
2.3 Carbonylsubstituierte Derivate des Bis( $\eta^6$ -benzol)vanadiums	37
2.3.1 Synthese und Eigenschaften von Bis(formyl- $\eta^6$ -benzol)vanadium 18 und (Formyl- $\eta^6$ -benzol)( $\eta^6$ -benzol)vanadium	37
2.3.2 Kristallstruktur von Bis(formyl- $\eta^6$ -benzol)vanadium	38
2.3.3 EPR-Spektroskopie an Bis(formyl- $\eta^6$ -benzol)vanadium 18 und (Formyl- $\eta^6$ -benzol)( $\eta^6$ -benzol)vanadium	41

<b>3. Zweikernkomplexe mit sp-hybridisierten Brückenliganden</b>	<b>44</b>
3.1 Synthesen	45
3.1.1 Synthese von Ethinyl-[5]trovacen (Trovacenyl[5]acetylen) 22	45
3.1.2 Synthese von Bis([5]trovacenyl)acetylen 23	46
3.1.3 Synthese von 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin 24	47
3.1.4 Synthese von 1,4-Bis([5]trovacenylethinyl)benzol 25	49
3.2 Kristallstrukturen von Bis([5]trovacenyl)acetylen 23, 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin 24 und 1,4-Bis([5]trovacenylethinyl)benzol 25	50
3.3 Magnetische Untersuchungen	56
3.4 EPR-Spektroskopie	66
3.4.1 Ethinyl-[5]trovacen 22	66
3.4.2 Bis([5]trovacenyl)acetylen 23	67
3.4.3 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin 24	69
3.4.4 1,4-Bis([5]trovacenylethinyl)benzol 25	70
3.5 Cyclovoltammetrische Untersuchungen	72
3.5.1 Ethinyl-[5]trovacen 22	72
3.5.2 Bis([5]trovacenyl)acetylen 23	73
3.5.3 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin 24	75
3.5.4 1,4-Bis([5]trovacenylethinyl)benzol 25	77
<b>4. Zweikernkomplexe mit sp<sup>2</sup>-hybridisierten Brückenliganden</b>	<b>79</b>
4.1 Synthesen von Mono- und Bis([5]trovacenyl)ethylenen	79
4.1.1 Synthese von Vinyl-[5]trovacen 29	79
4.1.2 Synthese von E- und Z-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen E-30 und Z-30	80
4.1.3 Synthese von 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen 31	81
4.1.4 Synthese von Bis([5]trovacenyl)keton 32	82
4.2 Kristallstrukturen der Verbindungen E- und Z-1,2-Dimethyl-1,2- bis([5]trovacenyl)ethylen E-30 und Z-30, 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen 31 und Bis([5]trovacenyl)keton 32	83
4.3 Magnetische Untersuchungen an E- und Z-1,2-Dimethyl-1,2- bis([5]trovacenyl)ethylen E-30 und Z-30, 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen 31 und Bis([5]trovacenyl)keton 32	94
4.4 EPR-Spektroskopie an Vinyl-[5]trovacen 29, E- und Z-1,2-Dimethyl-1,2- bis([5]trovacenyl)ethylen E-30 und Z-30, 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen 31 und Bis([5]trovacenyl)keton 32	100

4.4.1 Vinyl-[5]trovacen 29	100
4.4.2 Z-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen Z-30	102
4.4.3 E-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen E-30	105
4.4.4 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen 31 und Bis([5]trovacenyl)keton 32	107
4.5 Cyclovoltammetrische Untersuchungen	114
4.5.1 Vinyl-[5]trovacen	114
4.5.2 Z- und E-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen, 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen und Bis([5]trovacenyl)keton	115
<b>5. Ein Zweikernkomplex mit <math>sp^3</math>-hybridisiertem Brückenligand: 1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan 37</b>	<b>125</b>
5.1 Synthese von 1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan 37	126
5.2 Kristallstruktur von 1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan 37	126
5.3 Magnetische Untersuchung an 1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan 37	129
5.4 EPR-Spektroskopie an 1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan 37	130
5.5 Cyclovoltammetrie an 1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan 37	134
5.6 Synthese von Hydroxymethyl-[5]trovacen (Trovacenylmethanol) 38 und Diphenylhydroxymethyl-[5]trovacen (1,1-Diphenyl-1-trovacenylmethanol) 39	135
5.6.1 Kristallstruktur von Diphenylhydroxymethyl-[5]trovacen 39	136
5.6.2 EPR-Spektroskopie an Hydroxymethyl-[5]trovacen 38 und Diphenylhydroxymethyl-[5]trovacen 39	138
5.6.3 Cyclovoltammetrie an Hydroxymethyl-[5]trovacen 38 und Diphenylhydroxymethyl-[5]trovacen 39	140
<b>6. [7-7]Bitrovacen 40</b>	<b>142</b>
6.1 Synthese von [7-7]Bitrovacen 40	143
6.2 Magnetische Untersuchungen an [7-7]Bitrovacen 40	145
6.3 EPR-Spektroskopie an [7-7]Bitrovacen 40	148
6.4 Cyclovoltammetrische Untersuchung an [7-7]Bitrovacen 40	151
<b>7. Triradikale des Trovacens</b>	<b>156</b>
7.1 Einleitung	156
7.2 Synthese des dreikernigen Trovacenderivates 50	158
7.3 Kristallstruktur des Triradikals 50	159

7.4 Magnetische Untersuchungen an 50	164
7.5 EPR-Spektroskopie an 50	165
7.6 Cyclovoltammetrische Untersuchung	167
<b>8. Zusammenfassung</b>	<b>170</b>
<b>9. Experimenteller Teil</b>	<b>176</b>
9.1 Methodisches	176
9.2 Physikalische Untersuchungsmethoden	177
9.3 Literaturpräparate	178
9.4 Arbeitsvorschriften	180
Anhang	197
Literaturverzeichnis	233

**Abkürzungen**

A, a	anisotrope, isotrope Hyperfeinkopplungskonstante
a	Gitterkonstante
$\alpha$	Winkel
Abb.	Abbildung
AO	Atomorbital
Å	Angström
b	Gitterkonstante
BBC	Bis(benzol)chrom
BBV	Bis(benzol)vanadium
$\beta$	Winkel
Bu	Butyl
C	Curie-Konstante
c	Gitterkonstante
ca.	circa
Cp	Cyclopentadienyl
CT	Charge Transfer
CV	Cyclovoltammetrie
D	Nullfeldaufspaltung(stensor)
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
E	Nullfeldaufspaltung
E	Energie
EI	Elektronenstoßionisation
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
$E_{pc}$ , $E_{pa}$	anodisches, kathodisches Halbstufenpotential
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
ESI	Elektronensprayionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
f	Frequenz
Fa.	Firma
G	Gauss
GHz	Gigahertz
$G^*$	freie Aktivierungsenthalpie
g	g-Wert
g	Gramm



H	Magnetfeldstärke
H <sub>ab</sub>	Resonanzintegral
h	Stunde
h	Planksches Wirkungsquantum
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
HV	Hochvakuum
I	Kernspin
i <sub>par</sub> , i <sub>pc</sub>	anodischer, kathodischer Peakstrom
IR	Infrarot(spektroskopie)
IT	Intervalenz-Transfer
J	Austauschwechselwirkung
K	Kelvin
K	Gleichgewichtskonstante
k	Geschwindigkeitskonstante
k	Boltzmann-Konstante
k	Austauschintegral
l	Liter
λ	Spin-Bahn-Kopplungskonstante, Reorganisationsterm
LCAO	Linearkombination von Atomorbitalen
Lit.	Literatur
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
M	Metall(atom)
M	Magnetisierung
M	mol/l
M	molare Masse
Me	Methyl
mg	Milligramm
m <sub>I</sub>	Kernspinquantenzahl
MS	Massenspektroskopie
M <sub>s</sub>	magnetische Elektronspinquantenzahl
MO	Molekülorbital
mT	Millitesla
mV	Millivolt
μ	magnetisches Moment
μ <sub>B</sub>	Bohrsches Magneton
N	Avogadrokonstante
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
v	Vorschubgeschwindigkeit

$\nu$	Streckschwingung
o.	oben
p	Druck
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
pm	Picometer
$\Psi, \Phi, \varphi$	Wellenfunktion
R	Gaskonstante
r	Abstand, Radius
S	(Gesamt)elektronenspin
S	Überlappungsintegral
s	Sekunde
s.	siehe
SCE	gesättigte Kalomelektrode
SOMO	einfach besetztes Molekülorbital
T	Temperatur
<sup>t</sup> Bu	tertiär-Butyl, 2-Methyl-Propyl
TBAP	Tetrabutylammoniumperchlorat
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	1,2-Bis(dimethylamino)ethan
Tr	Tropylium
TVC	Trovacen
$\theta$	Weiss-Konstante
u.	unten
V	Volt
vs.	Versus
$\chi$	Suszeptibilität

## Verzeichnis der numerierten Verbindungen

- 1** Bis( $\eta^6$ -benzol)vanadium
- 2** ( $\eta^7$ -Cycloheptatrienyl)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)vanadium, Trovacen
- 3** Bis( $\eta^6$ -benzol)chrom
- 4** Bis[ $\mu$ -( $\eta^6$ : $\eta^6$ -biphenyl)dichrom
- 5**  $\mu$ -( $\eta^6$ : $\eta^6$ -Biphenyl)bis[( $\eta^6$ -benzol)chrom]
- 6**  $\mu$ -( $\eta^6$ : $\eta^6$ -Biphenyl)bis[( $\eta^6$ -benzol)vanadium]
- 7**  $\mu$ -[1,2-Di( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)benzol]bis[( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)vanadium],  
1,2-Bis([5]trovacenyl)benzol
- 8**  $\mu$ -[1,3-Di( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)benzol]bis[( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)vanadium],  
1,3-Bis([5]trovacenyl)benzol
- 9**  $\mu$ -[1,4-Di( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)benzol]bis[( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)vanadium],  
1,4-Bis([5]trovacenyl)benzol
- 10** trans- $\mu$ -( $\eta^5$ : $\eta^5$ -Fulvalendiyl)bis[( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)vanadium], [5-5]Bitrovacen
- 11**  $\mu$ -[4,4'-Di( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)biphenyl]bis[( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)vanadium],  
4,4'-Bis([5]trovacenyl)biphenyl
- 12** (Formyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)vanadium, Formyl-[5]trovacen,  
Trovacen[5]aldehyd
- 13** (Acetyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)vanadium, Acetyl-[5]trovacen
- 14** Trovacenyl[5]carbonsäuremethylester
- 15** (N,N-Dimethylaminocarbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)vanadium,  
N,N-Dimethylcarbamoyl-[5]trovacen, Trovacen[5]carbonsäuredimethylamid
- 16** Bis(formyl- $\eta^6$ -benzol)chrom
- 17** (Formyl- $\eta^6$ -benzol)( $\eta^6$ -benzol)chrom
- 18** Bis(formyl- $\eta^6$ -benzol)vanadium
- 19** (Formyl- $\eta^6$ -benzol)( $\eta^6$ -benzol)vanadium
- 20**  $\mu$ -[1,2-Di( $\eta^6$ -phenyl)ethylen]bis[( $\eta^6$ -benzol)vanadium]
- 21** ansa-(Vinylen)-ferrocen
- 22** (Ethinyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)vanadium, Ethinyl-[5]trovacen,  
Trovacenylacetylen
- 23**  $\mu$ -[1,2-Di( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)ethin]bis[( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)vanadium],  
1,2-Bis([5]trovacenyl)acetylen
- 24**  $\mu$ -[1,4-Di( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)butadiin]bis[( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)vanadium],  
1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin
- 25**  $\mu$ -[1,4-Di(ethinyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)benzol]bis[( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)vanadium],  
1,4-Bis([5]trovacenylethinyl)benzol
- 26** (Iod- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)vanadium, Iod-[5]trovacen
- 27** ( $\eta^7$ -Cycloheptatrienyl)(acetoneitril)molybdän-diiodid

- 28** 1,4-Bis(ferrocenyl)butadiin
- 29** (Vinyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)vanadium, Vinyl-[5]trovacen
- 30**  $\mu$ -[trans-1,2-Di( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-1,2-Dimethyl-ethylen]bis[( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)vanadium], E-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen,  $\mu$ -[cis-1,2-Di( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-1,2-Dimethyl-ethylen]bis[( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)vanadium], Z-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen
- 31**  $\mu$ -[1,1-Di( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)ethylen]bis[( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)vanadium], 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen
- 32**  $\mu$ -[1,1-Di( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)oxocarbonyl]bis[( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)vanadium], Bis([5]trovacenyl)keton
- 33**  $\mu$ -[1,1,2,2-Tetra( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)ethylen]tetrakis[( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)vanadium], Tetra([5]trovacenyl)ethylen
- 34** (Chlorcarbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)vanadium], Trovacenyl[5]carbonsäurechlorid
- 35** Vinylferrocen
- 36** Bis(ferrocenyl)keton
- 37**  $\mu$ -[1,2-Di( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)ethan]bis[( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)vanadium], 1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan
- 38** (Hydroxymethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)vanadium, Trovacenyl[5]methanol
- 39** (Diphenylhydroxymethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)vanadium, Diphenylhydroxymethyl-[5]trovacen
- 40**  $\mu$ -( $\eta^7$ : $\eta^7$ -Heptafulvalendiyl)bis[( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)vanadium], [7-7]Bitrovacen
- 41**  $\mu$ -( $\eta^5$ : $\eta^7$ -Sesquifulvalendiyl)[( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)-divanadium], [5-7]Bitrovacen
- 42** ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(tetracarbonyl)vanadium
- 43** Hexa(carbonyl)vanadium
- 44** 7,7-Bi(cycloheptatrien), Ditropyl
- 45** Heptafulvalen
- 46** Bi(cycloheptatrienylium)di-tetrafluoroborat, Bi(tropylium)-difluoroborat
- 47** endo/endo-( $\mu$ -[ $\eta^7$ : $\eta^7$ -Bi(cyclooctatrienyl)]bis[( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)vanadium]
- 48** exo/exo-( $\mu$ -[ $\eta^7$ : $\eta^7$ -Bi(cyclooctatrienyl)]bis[( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)vanadium]
- 49** (Trimethylstannyl- $\eta^7$ -cyclopentadienyl)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)vanadium, Trimethylstannyl-[7]trovacen
- 50**  $\mu$ -[(Cyclopentadienyl)(*cycloheptatrienyl*)-(1- $\mu$ -2-oxy-cyclopentadienyl*vanadium*)hydroxymethyl]bis[(cycloheptatrienyl)vanadium],  $\mu$ -[1-(2- $\mu$ -oxycyclopentadienyl*vanadium*)-(cyclopentadienyl)(*cycloheptatrienyl*)hydroxymethyl-cyclopentadienyl]bis[(cycloheptatrienyl)vanadium]

- 51**  $\mu$ -cyanourato-tris[bis(methyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan(III)]
- 52**  $\mu$ -[1,3,5-Tri( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)benzol]tris[( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)vanadium],  
1,3,5-Tris([5]trovacenyl)benzol
- 53**  $\mu$ -[Tri( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)bor]tris[( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)vanadium],  
Tris([5]trovacenyl)boran

## 1. Einleitung

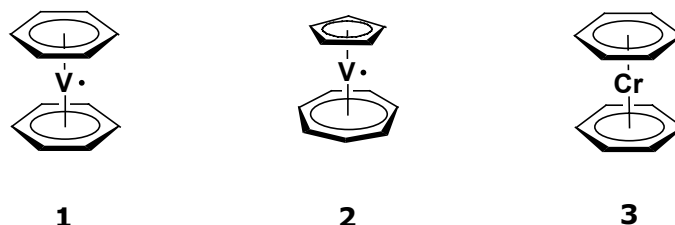
Die Suche nach neuartigen magnetischen Materialien auf der Basis molekularer Bausteine stellt eines der interessantesten Gebiete der Chemie dar <sup>1</sup>. Magnete haben sich durch die Vielfalt ihrer Anwendungsmöglichkeiten zu untrennbaren Bestandteilen des täglichen Lebens entwickelt. Allen heute gebräuchlichen Anwendungen gemeinsam ist die Nutzung konventioneller magnetischer Materialien, d.h. anorganischer Festkörper (Metalle, Legierungen, Oxide). Gleichwohl sind viele Aspekte magnetischen Verhaltens noch immer ungeklärt.

Das Studium der Faktoren, die den Magnetismus auf molekularer Ebene bedingen, ist nicht nur von Bedeutung für dessen theoretische Behandlung; es können hierdurch auch Erkenntnisse über die Wirkungsweise der aktiven Zentren gewisser Metalloenzyme von biologischer Relevanz gewonnen werden. Darüberhinaus ist das Verständnis dieser Mechanismen Grundlage für die Konstruktion neuer magnetischer Materialien, deren Eigenschaften im günstigsten Fall nicht nur vorhersagbar, sondern auch mit anderen interessanten Materialeigenschaften optischer oder elektrochemischer Art gekoppelt sind. In diesem Zusammenhang konnten an Molekülverbindungen, in denen zwei oder mehr ungepaarte Elektronen miteinander wechselwirken und dadurch maßgeblich die magnetischen Eigenschaften bestimmen die meisten Erkenntnisse gewonnen werden.

Die Wechselwirkung zweier ungepaarter Elektronen führt bekanntlich <sup>2</sup> dazu, dass die Entartung der beiden Dublettzustände aufgehoben wird, so dass ein dreifach entarteter Tripletzustand und ein einfach entarteter Singulettzustand resultieren. Der energetische Unterschied zwischen den beiden Zuständen wird als Austauschwechselwirkung  $J$  bezeichnet. Eine antiferromagnetische Wechselwirkung führt dazu, dass der diamagnetische Singulettzustand energetisch niedriger liegt, während im Fall einer ferromagnetischen Kopplung der Tripletzustand den Grundzustand bildet. Im ersten Fall wird  $J$  ein negatives Vorzeichen zugeordnet, im zweiten dagegen ein positives.

Es ist von besonderem Interesse, zu untersuchen, welche Faktoren die Größe der Austauschwechselwirkung beeinflussen und auf welche Weise die parallele oder antiparallele Einstellung der beiden ungepaarten Elektronen bedingt wird. In diesem Zusammenhang wird der Blick auch auf das Medium gelenkt, welches geeignet ist, diese Wechselwirkung zu vermitteln. Hier bieten Verbindungen der Organometallchemie die Möglichkeit, die Variationsbreite strukturell unterschiedlicher organischer Liganden vor allem auch unter Berücksichtigung ihrer Fähigkeit, polymere Strukturen zu bilden mit den Vorteilen zu verbinden, die übergangsmetallzentrierte Spinsysteme beim Studium magnetischer und elektrochemischer Eigenschaften auszeichnen.

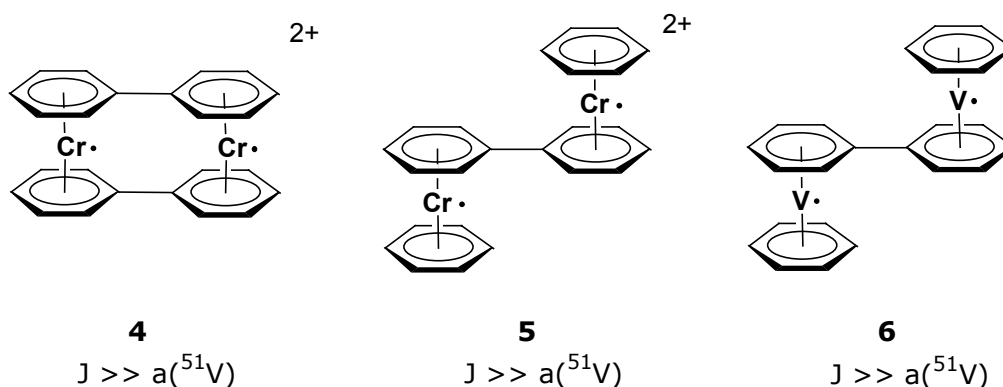
Mit Vorteil werden solche Systeme genutzt, die auf der Neutralstufe eine hinreichende Stabilität aufweisen. In erster Linie sind in diesem Zusammenhang die paramagnetischen Komplexverbindungen Bis( $\eta^6$ -benzol)vanadium (BBV) **1** und ( $\eta^7$ -Tropylium)vanadium-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl) „Trovacen“ (TVC) **2** sowie der als Kation paramagnetische Komplex Bis( $\eta^6$ -benzol)chrom (BBC) **3** zu nennen.

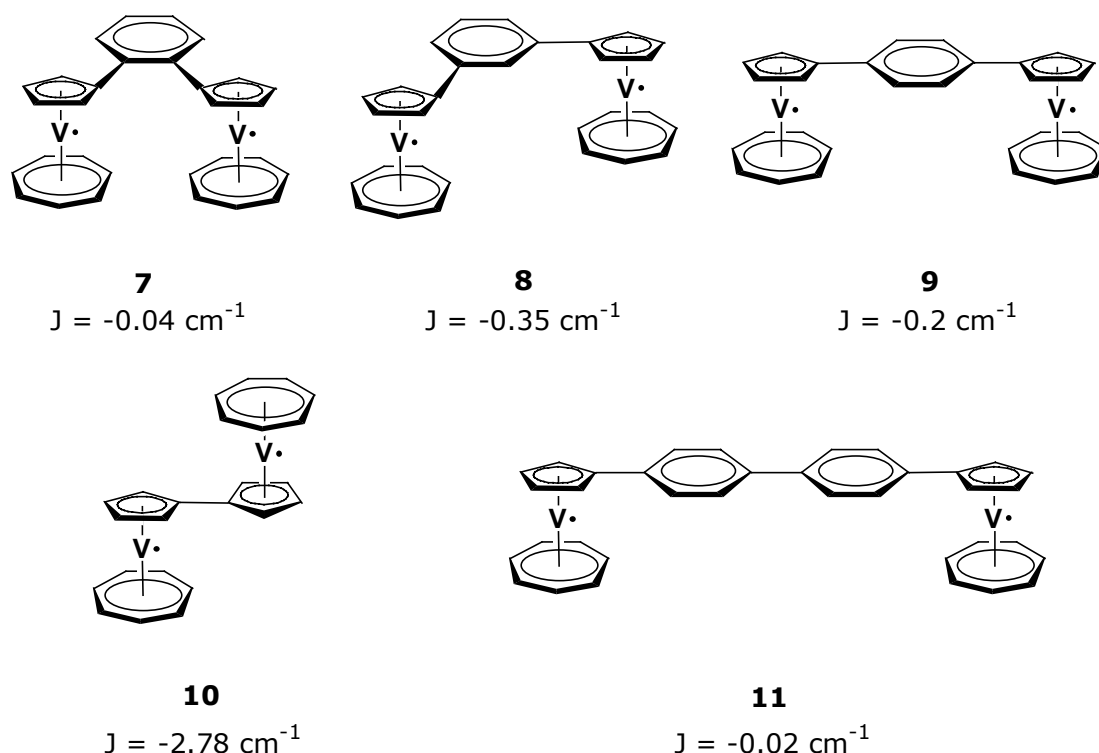


Werden diese paramagnetischen Komplexe durch einen Brückenliganden zu einem zweikernigen Komplex verbunden, so können in Abhängigkeit von der Natur der Trenngruppe intermetallische Wechselwirkungen zwischen den beiden spintragenden Zentren beobachtet werden. Die Verwendung dieser metallzentrierten Spinsysteme bietet insbesondere im Fall des Trovacens zusätzlich die Möglichkeit, das elektrochemische Verhalten der zweikernigen Komplexe zu untersuchen, und so weitere Informationen über die intermetallischen Wechselwirkungen zu erhalten. Dabei interessiert besonders, welche Faktoren magnetischem Austausch und intramolekularem Elektronentransfer gemeinsam sind <sup>3</sup>.

### 1.1 Zweikernige Komplexe mit BBV **1**, TVC **2**, und BBC **3**

Neben zweikernigen Derivaten des Bis( $\eta^6$ -benzol)vanadiums **1** und des Bis( $\eta^6$ -benzol)chroms **3** sind bisher eine ungleich höhere Zahl von dimeren und oligomeren Komplexen des Trovacens mit unterschiedlichen Brückenliganden dargestellt und untersucht worden <sup>4,5,6,7</sup>, von denen einige ausgewählte Beispiele in Abb. 1 zusammengestellt sind <sup>8,9</sup>.





**Abb. 1:** Ausgewählte zweikernige Metallkomplexe der Organometallchemie

Trovacen **2** zeichnet sich gegenüber Bis( $\eta^6$ -benzol)vanadium **1** durch eine geringere Oxidationsempfindlichkeit aus, denn das Potential der Oxidation zur Kationstufe ist um 610 mV anodisch verschoben <sup>10</sup>. Einen weiteren wesentlichen Vorteil bietet die Möglichkeit, Trovacen via Lithiierung selektiv am Cyclopentadienyling zu substituieren <sup>11</sup>. Alle gezeigten Verbindungen weisen in Abhängigkeit von dem verbrückenden Liganden unterschiedlich starke intermetallische Wechselwirkungen auf, die zum einen vom Metall-Metall-Abstand, zum anderen mittelbar durch das Substitutionsmuster und die Art des Brückenliganden bestimmt werden. Als geeignete Untersuchungsmethoden sind die EPR-Spektroskopie, die Messung der magnetischen Suszeptibilität und die Cyclovoltammetrie zu nennen. In allen Fällen ist die Austauschwechselwirkung antiferromagnetischer Natur. Besonders systematisch wurden die zweikernigen Trovacenylderivate untersucht, deren Trenngruppen durch aromatische  $\pi$ -Systeme gebildet werden. Als Referenzsubstanz im Hinblick auf die Größe der Austauschwechselwirkung in zweikernigen Trovacenderivaten, welche am Cyclopentadienyling durch einen Brückenliganden verknüpft sind, ist das direkt verbundene [5-5]Bitrovacen **10** zu sehen, welches offensichtlich die ausgeprägtesten intermetallischen Wechselwirkungen zeigt <sup>5</sup>. Gleichwohl erscheint die für **10** gefundene Austauschwechselwirkung trotz der Abwesenheit einer Trenngruppe vergleichsweise gering. Die Ursache hierfür ist im Spin-Transfer-Mechanismus zwischen Metall und Ligand zu finden, welcher aufgrund der Lokalisation des ungepaarten Elektrons in einem nichtbindenden Molekülorbital mit geringem Ligandenanteil nur wenig



effizient ist im Vergleich mit anderen Systemen, bei denen die spintragenden Orbitale eine geeignete Symmetrie für eine ausgeprägte  $d(\pi)$ - $p(\pi)$ -Überlappung aufweisen<sup>3</sup>. Die geringe Spindichte in an den  $\alpha$ -H-Atomen des Cyclopentadienylliganden des Trovacens von nur  $\rho_{1s}(^1\text{H}) = 0.035$  spiegelt sich in der kleinen Hyperfeinkopplungskonstanten  $a(^1\text{H}_{\text{Cp}}) = 1.8 \text{ G}$  wieder<sup>28</sup>, so dass die kleinen J-Werte plausibel erscheinen. Die geringe Größe der Austauschwechselwirkung ermöglicht jedoch zusätzlich deren Untersuchung durch die EPR-Spektroskopie.

## 1.2 Problemstellung und Zielsetzung

Werden zwei paramagnetische Zentren über eine Trenngruppe miteinander verbunden, so können häufig Metall-Metall-Wechselwirkungen beobachtet werden, die aus der Anwesenheit der beiden ungepaarten Elektronen resultieren. Der Mechanismus dieser interelektronischen Wechselwirkungen zwischen nicht direkt miteinander verbundenen Zentralmetallen, insbesondere die Frage, auf welche Weise die Elektronenkonfiguration und die geometrische Anordnung der Liganden der wechselwirkenden Teilsysteme die parallele oder antiparallele Ausrichtung der Elektronenspins bedingen, und welchen Einfluß Natur und Geometrie der Brückenliganden dabei ausüben, ist von Bedeutung für das Verständnis der magnetischen Eigenschaften solcher Systeme.

In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob die Faktoren, die einen Einfluss auf die Geschwindigkeit intramolekularer Elektronentransferreaktionen haben, die gleichen sind, die eine Modulation der Austauschwechselwirkung bewirken. Kann die Austauschwechselwirkung J als vergleichsweise leicht zugängliches Testkriterium für die Eignung verschiedener Brückenliganden als Vermittler des intramolekularen Elektronentransfers dienen?

In der vorliegenden Arbeit wird der Frage nachgegangen, auf welche Weise die chemische Natur und die Geometrie verschiedener organischer Brückenliganden die Austauschwechselwirkung J und die Redoxeeigenschaften zweikerniger Trovacenderivate beeinflussen. Dies bezieht sich im einzelnen auf die Synthese und Untersuchung von Trovacenderivaten, welche durch Brückenliganden mit unterschiedlicher Anzahl von Kohlenstoffatomen und Hybridisierung ( $sp^3$ ,  $sp^2$  und  $sp$ ) an den Cyclopentadienylringen verknüpft sind. Die Untersuchung erfolgt durch EPR-Spektroskopie, Cyclovoltammetrie und Messung der magnetischen Suszeptibilität. Dabei ist von besonderem Interesse:

Welchen Einfluß hat das Substitutionsmuster einer verbrückenden C-C-Doppelbindung (cis, trans, geminal) auf die Austauschwechselwirkung?

Wie unterscheiden sich C-C-Dreifachbindungen, C-C-Doppelbindungen und C-C-Einfachbindungen in ihrer Fähigkeit, eine Austauschwechselwirkung zu vermitteln?

Welchen Einfluss übt der Wechsel vom Cyclopentadienyling zum Tropyliumring als Ort der Verknüpfung auf die Austauschwechselwirkung aus?

Können die bezüglich J erhaltenen Befunde mit den elektrochemisch konstatierten intermetallischen Wechselwirkungen korreliert werden, wobei die Redoxaufspaltung  $\delta E_{1/2}$  als diagnostisches Kriterium dient?

## 1.3 Grundlagen

### 1.3.1 Grundlagen magnetischen Verhaltens<sup>1,12</sup>

Jede Substanz, die in ein Magnetfeld gebracht wird, zeigt mit diesem eine bestimmte Art von Wechselwirkung, aufgrund derer sich die Möglichkeit einer Klassifizierung nach verschiedenen Typen magnetischen Verhaltens bietet. Innerhalb einer Probensubstanz, die in ein äußeres Magnetfeld der Stärke  $H_0$  gebracht wird, ist die Feldstärke (Flußdichte  $B$ ) entweder größer oder geringer als die des äußeren Feldes, wobei die Differenz als Magnetisierung bezeichnet wird. Ist die molare Magnetisierung positiv, so bezeichnet man die Probe als paramagnetisch; im umgekehrten Fall dagegen als diamagnetisch. Die Abhängigkeit der molaren Magnetisierung vom äußeren Magnetfeld wird als molare magnetische Suszeptibilität bezeichnet und durch

$$\chi = \partial M / \partial H$$

definiert. Die Suszeptibilität setzt sich aus der Summe der Beiträge zweier unterschiedlicher Phänomene zusammen, denn sie enthält einen (positiven) paramagnetischen und einen (negativen) diamagnetischen Anteil, welcher immer wirksam ist, auch wenn er durch einen dominierenden Paramagnetismus überdeckt sein sollte.

$$\chi_m = \chi_D + \chi_P$$

Die Magnetisierung stellt aus quantenmechanischer Sicht die Wechselwirkung eines äußeren Magnetfeldes mit den Gesamtdrehimpulsen der thermisch besetzten Zustände und den damit verknüpften magnetischen Momenten dar. Die klassische physikalische Beschreibung der Gesamtenergie des Systems

$$M = -\partial E / \partial H$$

geht damit über in

$$\mu_n = -\partial E_n / \partial H .$$

Damit wird die makroskopische molare Magnetisierung M durch die nach der Boltzmann-Verteilung gewichtete Summe der molekularen Magnetisierungen erhalten zu

$$M = \frac{N \sum_n (\partial E_n / \partial H) \exp(-E_n / kT)}{\sum_n \exp(-E_n / kT)} .$$

Diese sehr allgemeine Gleichung ist natürlich nur sehr schwierig anzuwenden, da sie die Kenntnis der Abhängigkeit der Zustandsenergien von der Stärke des Magnetfeldes fordert. Eine praktische Vereinfachung besteht in der Annahme, dass die Energien  $E_n$  in einem Störungsansatz als Potenzreihe von H entwickelt werden können, so dass

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}H + E_n^{(2)}H^2 + \dots$$

erhalten wird. Hier stellt  $E_n^{(0)}$  die Energie des Zustands n im Nullfeld dar,  $E_n^{(1)}$  und  $E_n^{(2)}$  werden dagegen als Zeeman-Koeffizienten erster und zweiter Ordnung bezeichnet. Somit ergibt sich

$$\mu_n = -E_n^{(1)} - 2E_n^{(2)}H + \dots .$$

Das wichtigste Ergebnis dieses Störungsansatzes ist die von Van Vleck aufgestellte Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität <sup>13</sup>:

$$\chi = \frac{N \sum_n (E_n^{(1)2} / kT - 2E_n^{(2)}) \exp(-E_n^{(0)} / kT)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)} / kT)} .$$

Die Bedeutung der Van-Vleck-Gleichung besteht darin, dass sie die Grundlage für die Berechnung der magnetischen Suszeptibilität molekularer Substanzen bietet, denn hierfür werden jetzt nur die Energie-Eigenwerte  $E_n^{(0)}$  und die Eigenfunktionen des jeweiligen Systems bei Abwesenheit des äußeren Magnetfeldes, sowie die Zeeman-Koeffizienten  $E_n^{(1)}$  und  $E_n^{(2)}$ , die aus einer Störungsrechnung erster und zweiter Ordnung mit dem Zeeman-Operator erhalten werden, benötigt.

Im einfachsten Fall von molekularem Magnetismus liegt ein Molekül vor, das keinerlei Bahnmomente erster Ordnung aufweist und dessen angeregte Zustände vom Grundzustand hinreichend energetisch separiert sind, so dass keine Kopplung von Grundzustand und angeregten Zuständen zu berücksichtigen ist. Bei der Betrachtung der magnetischen Suszeptibilität dieses spin-only-Falls muss daher nur die Aufhebung der  $2S+1$ -fachen Spinentartung des Spinmultipletts berücksichtigt werden. In der Van-Vleck-Gleichung sind nur die Energien der durch den Zeeman-Effekt erster Ordnung aufgespaltenen Zustände nötig. Die Energien der  $2S+1$  Zeeman-Niveaus ist gegeben durch  $E_n = M_s g \mu_B H$ , mit  $M_s = -S, -S+1, \dots, S-1, S$ . Für  $E_n^{(0)} = 0$  und  $E_n^{(1)} = M_s g \mu_B H$  wird durch Einsetzen in die Van-Vleck-Gleichung

$$\chi = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{kT} \frac{\sum_{M_s=-S}^{+S} M_s^2}{2S+1}$$

und mithin

$$\chi = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{3kT} S(S+1)$$

erhalten. Auf diese Weise gelangt man zu dem empirisch abgeleiteten Gesetz von Curie, welches in der Form  $\chi = C/T$  die magnetische Suszeptibilität beschreibt. Nach dem Gesetz von Curie hängt die Suszeptibilität folglich invers von der Temperatur sowie von der Anzahl der ungepaarten Elektronen im Molekül ab. Eine Auftragung von  $1/\chi$  gegen die Temperatur ergibt entsprechend eine Gerade durch den Ursprung und der Steigung  $1/C$ . Da nach dem Curie-Gesetz das Produkt  $\chi T$  temperaturunabhängig sein sollte, definiert man ein effektives magnetisches Moment

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k}{N\mu_B^2}} \sqrt{\chi T} = 2.83\sqrt{C},$$

so dass für den spin-only-Fall die einfache Beziehung  $\mu_{\text{eff}} = (g^2 S(S+1))^{1/2}$  gilt.

Gelegentlich wirkt auf die Spins infolge von kooperativen Wechselwirkungen mit benachbarten Spins ein effektives paralleles oder antiparalleles Austauschfeld ein, wodurch die gemessene Suszeptibilität größer oder kleiner erhalten wird, als nach dem Curie-Gesetz für unabhängige Spins zu erwarten wäre. Der Verlauf der Suszeptibilität bei hoher Temperatur läßt sich häufig durch das Curie-Weiss-Gesetz beschreiben:

$$\chi = C/(T - \Theta_w).$$

Das Weiss-Feld  $\Theta_w$  fasst intermolekulare Wechselwirkungen ferromagnetischer ( $\Theta_w > 0$ ) oder antiferromagnetischer ( $\Theta_w < 0$ ) Natur zusammen und kann aus dem Abszissenabschnitt ( $1/\chi = 0$ ) abgelesen werden.

Ein Komplex, der zwei oder mehr paramagnetische Übergangsmetalle enthält, kann völlig andere magnetische Eigenschaften haben als die Einkernkomplexe dieser Metalle. Die Eigenschaften von Zweikernkomplexen hängen von der Art und Stärke der Metall-Metall-Wechselwirkungen über die verbrückenden Liganden ab. Weisen beide Metalle je ein ungepaartes Elektron auf, so spricht man bei Abwesenheit einer Elektron-Elektron Spin-Spin-Austauschwechselwirkung von einem Doppelradikal im engeren Sinn, das heißt, die beiden Spinzentren sind als unabhängige Dubletttradikale zu betrachten<sup>14</sup>. Ist jedoch eine Elektron-Elektron Spin-Spin-Austauschwechselwirkung vorhanden, dann mischen die lokalen Dublettspinfunktionen miteinander, so dass drei Spinfunktionen mit dem Gesamtspin  $\mathbf{S} = 1$  (Spin-Triplett) und eine Spinfunktion mit dem Gesamtspin  $\mathbf{S} = 0$  (Spin-Singulett) resultieren. Der energetische Abstand zwischen Singulett- und Triplettzustand beträgt  $J$  und wird als Austauschwechselwirkung bezeichnet. Sie ist eine rein quantenmechanische Größe, die sich aus der Abhängigkeit des Coulombintegrals von der Spinorientierung ergibt. Definitionsgemäß ist  $J$  im Falle einer ferromagnetischen Wechselwirkung positiv ( $J > 0$ ), und der Triplettzustand bildet den Grundzustand; bei einer antiferromagnetischen Wechselwirkung ist  $J$  negativ ( $J < 0$ ), hier ist der Singulettzustand der Grundzustand.

Die isotrope Austauschwechselwirkung  $J$  kann auf einfache Weise durch einen effektiven Hamiltonoperator berücksichtigt werden, der als „Heisenberg-Dirac-Van-Vleck-Operator“ bezeichnet wird.

$$\mathbf{H} = -J\mathbf{S}_A\mathbf{S}_B$$

$\mathbf{S}_A$  und  $\mathbf{S}_B$  bezeichnen die lokalen Spinoperatoren. Die Eigenenergien und damit die energetische Aufspaltung der Gesamtspin-Zustände werden auf einfache Weise erhalten. Es gilt

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_A + \mathbf{S}_B \text{ bzw. } \mathbf{S}^2 = \mathbf{S}_A^2 + \mathbf{S}_B^2 + 2\mathbf{S}_A\mathbf{S}_B,$$

und somit

$$\mathbf{H} = -J/2(\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_A^2 - \mathbf{S}_B^2).$$

Die Energie-Eigenwerte ergeben sich damit direkt als

$$E(S, S_A, S_B) = -J/2[S(S + 1) - S_A(S_A + 1) - S_B(S_B + 1)].$$

Setzt man den Energieursprung so, dass  $E(S = 0) = 0$ , so wird die Beziehung

$$E(S) = -J/2[S(S + 1)]$$

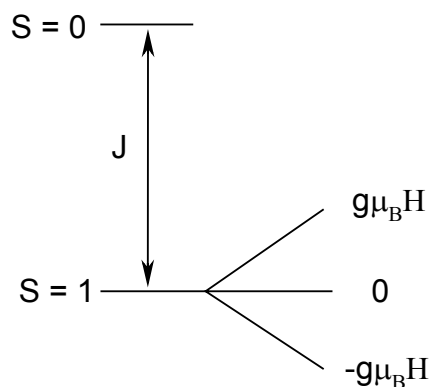
erhalten. Die Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplett-Zustand ist damit

$$E(S = 0) - E(S = 1) = J.$$

Der Verlauf der magnetischen Suszeptibilität ergibt sich nun auf einfache Weise unter der Annahme, dass keine Orbitalbeiträge, dipolare oder anisotrope Wechselwirkungen zu berücksichtigen sind, und dass nur der Zeeman-Effekt erster Ordnung wirksam ist. Dieser führt zur symmetrischen Aufspaltung des Triplett-Niveaus um jeweils  $M_s g \mu_B H$ . Die für die Anwendung der Van-Vleck-Gleichung nötigen Zeeman-Koeffizienten  $E_n^{(0)}$  und  $E_n^{(1)}$  ergeben sich bei Festsetzung des Triplett-niveaus als Energieursprung zu den in Tab. 1 zusammengestellten Werten.

**Tab. 1:** Zeeman-Koeffizienten

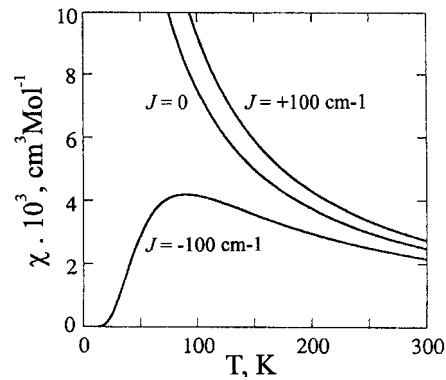
<b>n</b>	<b><math>E_n^{(0)}</math></b>	<b><math>E_n^{(1)}</math></b>
1	0	$-g\mu_B$
2	0	0
3	0	$+g\mu_B$
4	J	0



Hiermit ergibt sich aus der Van-Vleck-Gleichung die Suszeptibilität zu

$$\chi_m = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{kT \left( 3 + \exp\left(-\frac{J}{kT}\right) \right)}.$$

Anhand dieser wichtigen Beziehung, die erstmals von *Bleaney* und *Bowers* <sup>15</sup> 1952 aufgestellt wurde, kann der Kurvenverlauf der molaren magnetischen Suszeptibilität mit der Temperatur mittels Abb. 2 veranschaulicht werden.



**Abb. 2:** Berechnete  $\chi(T)$ -Kurven für  $J = 0$  und  $J = \pm 100 \text{ cm}^{-1}$

Im Fall einer antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung durchläuft die Suszeptibilität mit abnehmender Temperatur ein Maximum und tendiert gegen Null für weiter sinkende Temperatur, da bei tiefer Temperatur nur der Singulett-Zustand populiert ist. Das Maximum der Suszeptibilität ist charakteristisch für eine antiferromagnetische Wechselwirkung und erfüllt näherungsweise die Beziehung

$$|J|/kT_{\text{max}} = 1.599.$$

Hieraus ist sofort zu erkennen, dass die Möglichkeit, die Größe der Austauschwechselwirkung in schwach gekoppelten Systemen mit hinreichender Genauigkeit durch die Messung der magnetischen Suszeptibilität zu bestimmen, durch die tiefste erreichbare Messtemperatur limitiert wird. In diesem Fall kann der Betrag von  $J$  durch die ergänzende Methode der EPR-Spektroskopie ermittelt werden, worauf an anderer Stelle noch einzugehen ist.

Bei einer ferromagnetischen Austauschkopplung ist ein steilerer Anstieg der Suszeptibilität zu beobachten, als dies bei einem entkoppelten System der Fall ist. Hierbei muß darauf hingewiesen werden, dass der Unterschied zwischen den beiden letzten Fälle weniger stark ausgeprägt ist, d. h., der Kurvenverlauf reagiert im Fall einer ferromagnetischen Kopplung der Spins relativ unsensibel auf Änderungen in  $J$ . Allerdings beträgt  $\chi T$  für  $J = 0$  nur  $\frac{3}{4}$  des für ein unendlich großes  $J$  zu erhaltenen Wertes, da sich für  $J = 0$  ein viertel aller Moleküle im Singulettzustand befinden <sup>16</sup>.

Da die *Bleaney-Bowers*-Funktion für  $J = 0$  in das Curie-Gesetz übergeht, ist es gängige Praxis, experimentelle Suszeptibilitäten durch eine modifizierte Gleichung zu beschreiben, die durch die Einführung einer „effektiven“ Temperatur  $T/(T - \Theta)$  intermolekulare Wechselwirkungen in der Art eines Weiss-Feldes berücksichtigt <sup>17</sup>.

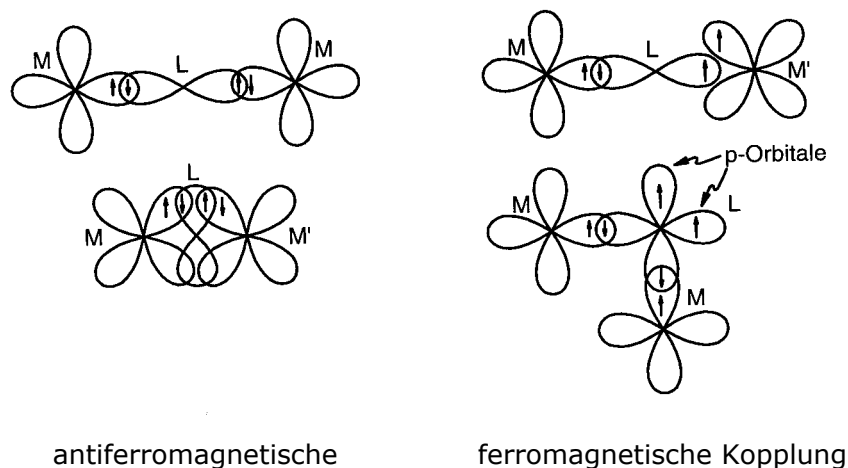
$$\chi_m = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{k(T - \Theta) \left( 3 + \exp\left(-\frac{J}{kT}\right) \right)}$$

Dieses Verfahren ist strenggenommen physikalisch nicht ganz korrekt, denn einerseits hat das Weiss-Feld nur im Curie-Weiss-Gesetz Gültigkeit, andererseits müssen intermolekulare Wechselwirkungen, wenn sie denn auftreten, explizit im Spin-Hamiltonoperator berücksichtigt werden <sup>98</sup>. Jedoch hat die Verwendung der durch die effektive Temperatur korrigierte *Bleaney-Bowers-Funktion* auch Eingang in die Lehrbücher der Magnetochemie gefunden <sup>12</sup> und wird auch in dieser Arbeit zur Anpassung der experimentellen Daten benutzt, da es sich bei den hier beobachteten Kopplungen um sehr geringe Austauschwechselwirkungen handelt.

### 1.3.2 Magnetische Kopplungswege

Die Kenntnis des Spin-Hamiltonoperators und die Art der Austauschwechselwirkung liefert noch keine Aussage über den Mechanismus, durch den diese vermittelt wird. Die Austauschmechanismen lassen sich im allgemeinsten Fall in zwei Klassen unterteilen: Wird die magnetische Wechselwirkung nicht über einen Brückenliganden vermittelt, so spricht man von direktem Austausch, im umgekehrten Fall von Superaustausch. Im Rahmen einer qualitativen Betrachtung ist es ausreichend, sich auf die spintragenden Orbitale, sogenannte magnetische Orbitale, zu beschränken und nur deren Wechselwirkung mit den Ligandenorbitalen zu betrachten <sup>1,18</sup>. Abb. 3 veranschaulicht den hier behandelten Zusammenhang. Werden zwei Metalle, deren d-Orbitale einfach besetzt sind, durch ein doppelt besetztes p-Orbital verbunden, so resultiert aus der bindenden Wechselwirkung mit dem linken Metallorbital (Abb. 3 links), dessen ungepaartes Elektron beispielsweise  $\alpha$ -Spin aufweist, und dem Liganden-p-Orbital eine partielle Spin-Paarung im Überlappungsbereich. Dies erzeugt einen Überschuss an  $\alpha$ -Spindichte auf dem gegenüberliegenden Orbitallappen. Die bindende Wechselwirkung mit dem rechten Metallzentrum führt entsprechend zum  $\beta$ -Spin im magnetischen Orbital des rechten Metalls. Insgesamt resultiert eine antiferromagnetische Wechselwirkung. Befinden sich dagegen die ungepaarte Elektronen in d-Orbitalen unterschiedlicher Symmetrie, kann, wie in Abb. 3 rechts gezeigt, eine ferromagnetische Wechselwirkung auftreten, weil das Überlappungsintegral des rechten p-Orbitallappens mit  $\alpha$ -Spin gleich Null ist. Das ungepaarte Elektron nimmt aufgrund der Austauschwechselwirkung mit dem  $\alpha$ -Spin des Liganden-Orbitals ebenfalls  $\alpha$ -Spin an. Ferner kann eine ferromagnetische Wechselwirkung resultieren, wenn die die Zentralmetalle verbrückenden Orbitale des Liganden zueinander orthogonal sind.





**Abb. 3:** Veranschaulichung der Austauschmechanismen (Lit.<sup>19</sup> entnommen)

### 1.3.3 Vertiefendes Modell der Austauschwechselwirkung

Eine eingehendere Betrachtung der Wechselwirkung zwischen magnetischen Orbitalen stammt von *Kahn* und *Briat*<sup>20,21</sup> und soll an dieser Stelle nur kurz skizziert werden. Für weitergehende Informationen sei auf die Literatur verwiesen<sup>1,22,23</sup>.

Man betrachte einen zweikernigen Metallkomplex A-B, in dem die beiden Zentralmetalle einige Liganden gemeinsam haben, welche so eine Brücke bilden, und in dem jedes Metallfragment ein ungepaartes Elektron in einem teilweise lokalisierten Orbital besitzt. Diese Orbitale werden durch die Elektronen 1, Spin  $S_1$ , und 2, Spin  $S_2$ , besetzt, welche durch die Wellenfunktionen a und b beschrieben werden. Die Orbitalanteile der Singulett- und Triplett-Wellenfunktionen sind dann in erster Näherung durch

$$\Psi_{S/T} = [2(1 \pm S^2)]^{-1/2} [a(1)b(2) \pm a(2)b(1)]$$

zu beschreiben, wobei das negative Vorzeichen für den Singulett- und das positive für den Triplettzustand gilt.  $S$  ist das Überlappungsintegral zwischen den magnetischen Orbitalen. Oberhalb der Grundzustandskonfiguration (GC) ab gibt es Metall-Metall-charge-transfer-Konfigurationen (CTC) aa und bb mit beiden Elektronen in demselben Metallfragment. Diese bilden zwei angeregte Spin-Singulettzustände, die im Prinzip mit dem Singulettgrundzustand koppeln und diesen stabilisieren können. Der elektrostatische Hamilton-Operator für dieses Problem lautet

$$\mathbf{H} = \mathbf{h}(1) + \mathbf{h}(2) + 1/r_{12},$$

wobei nur die zwei ungepaarten Elektronen berücksichtigt werden.  $\mathbf{h}(i)$  ist der Einelektronenoperator mit der kinetischen Energie des Elektrons  $i$  und dessen von den Kernen und übrigen Elektronen ausgeübten potentiellen Energie. Der Abstand der beiden Elektronen wird durch  $r_{12}$  berücksichtigt. Mit den folgenden Integralen

$$\begin{aligned}\alpha &= \langle a(1) | \mathbf{h}(1) | a(1) \rangle \\ \beta &= \langle a(1) | \mathbf{h}(1) | b(1) \rangle \\ j^0 &= \langle a(1)a(2) | r_{12}^{-1} | a(1)a(2) \rangle \\ j &= \langle a(1)b(2) | r_{12}^{-1} | a(1)b(2) \rangle \\ k &= \langle a(1)a(2) | r_{12}^{-1} | a(2)b(1) \rangle \\ l &= \langle a(1)b(2) | r_{12}^{-1} | b(1)b(2) \rangle \\ S &= \langle a(1) | b(1) \rangle\end{aligned}$$

und den Orbitalanteilen der Wellenfunktionen der Grundzustände

$$\begin{aligned}{}^1\Gamma_g(\text{GC}) &= [2(1 + S^2)]^{-1/2} [a(1)b(2) + a(2)b(1)] \\ {}^3\Gamma_u(\text{GC}) &= [2(1 - S^2)]^{-1/2} [a(1)b(2) - a(2)b(1)]\end{aligned}$$

und der angeregten Zustände

$$\begin{aligned}{}^1\Gamma_g(\text{CTC}) &= [2(1 + S^2)]^{-1/2} [a(1)a(2) + b(1)b(2)] \\ {}^1\Gamma_u(\text{CTC}) &= [2(1 - S^2)]^{-1/2} [a(1)a(2) - b(1)b(2)]\end{aligned}$$

werden die Energien von Singulett und Triplett zu

$$\begin{aligned}E[{}^1\Gamma_g(\text{GC})] &= [2(\alpha + \beta S) + j + k]/(1 + S^2) \text{ und} \\ E[{}^3\Gamma_u(\text{GC})] &= [2(\alpha - \beta S) + j - k]/(1 - S^2)\end{aligned}$$

erhalten. In erster Näherung wird damit der energetische Abstand  $J$  zwischen Singulett- und Triplettzustand zu

$$J = 2k + 4\beta S - 2S^2(2\alpha + j)$$

bestimmt. Ein noch weiter vereinfachter Ausdruck

$$J = 2k + 4\beta S$$

zeigt, dass  $J$  sich aus einem ferromagnetischen  $J_F$  ( $> 0$ ) und einem antiferromagnetischen Anteil  $J_{AF}$  ( $< 0$ ) zusammensetzt, da der erste Term  $2k$  mit dem Austauschintegral immer positiv, der zweite dagegen mit dem Resonanz- und dem Überlappungsintegral, die

entgegengesetztes Vorzeichen besitzen, negativ ist und damit eine antiferromagnetische Wechselwirkung begünstigt.

$$J = J_F + J_{AF}$$

Anders ausgedrückt bedeutet dies, dass im Fall orthogonaler Orbitale die ferromagnetische Wechselwirkung überwiegt und damit den Triplettzustand als Grundzustand begünstigt. Da die Austauschwechselwirkung also aus der Konkurrenz zweier entgegengesetzter Terme resultiert, kann  $J$  somit durch die Variation der Molekülgeometrie bzw. des Brückenliganden moduliert werden, da dies zu Änderungen des Überlappungsintegrals führt. Gelegentlich ist dementsprechend für  $J$  eine exponentielle Winkel- und Abstandsabhängigkeit beschrieben worden<sup>24,25</sup>.

### 1.3.4 EPR-Spektroskopie

Trovacen **2** besitzt wie sein symmetrisches Isomer Bis( $\eta^6$ -benzol)vanadium **1** die Grenzorbinale-Konfiguration  $(e_2^4)(a_1^1)(e_1^0)$ , was einem  ${}^1A_{1g}$ -Zustand entspricht. Durch quantenchemische Rechnungen konnte gezeigt werden, dass der Anteil des Vanadium- $3d_z^2$ -Atomorbitals am  $a_1$ -Molekülorbital über 90% beträgt<sup>26,27,58</sup>. Das EPR-Spektrum entspricht daher dem eines axialsymmetrischen Radikals<sup>28</sup>.

Die in flüssiger Lösung erhaltenen isotropen Spektren für **2** werden durch die Hyperfeinwechselwirkung mit dem  ${}^{51}\text{V}$ -Kern ( $I = 7/2$ ) dominiert, so dass die Zeeman-Niveaus  $+1/2$  und  $-1/2$  in jeweils acht  $m_I$ -Niveaus aufgespalten werden. Entsprechend sind acht Absorptionslinien zu beobachten. In der Regel ist eine  $m_I$ -Abhängigkeit der Linienbreiten festzustellen, die ihre Ursache in der unvollständigen Ausmittelung der anisotropen  $g$ - und  $A$ -Tensoren durch die langsame Molekularbewegung in Lösung hat<sup>29</sup>. Die Größe der Hyperfeinkopplungskonstanten  $a({}^{51}\text{V})$  lässt sich zu 6.98 mT bestimmen; ihr ist ein negatives Vorzeichen zuzuordnen, da sie durch die Spinpolarisation der inneren  $s$ -Orbitale entsteht<sup>30,31</sup>. Die Superhyperfeinkopplung mit den Ringprotonen ist in der Regel aufgrund von Überlagerungen nicht aufgelöst und nur mit speziellen Methoden beobachtbar. Der isotrope  $g$ -Wert beträgt  $g_{\text{iso}} = \langle g \rangle = 1.987$ .

Trovacen ergibt in glasartig erstarrter Lösung anisotrope Spektren, aus denen ein axialer  $g$ -Tensor mit  $g_{\parallel} = 2.0030$  und  $g_{\perp} = 1.978$  erhalten wird. Der Wert von  $g_{\perp}$  ist gegenüber dem Wert des freien Elektrons  $g_e$  durch Spin-Bahn-Kopplung mit dem unbesetzten  $e_1$ -Niveau erniedrigt<sup>30</sup>.

Besitzt ein Molekül zwei Trovaceneinheiten und tritt zwischen den beiden Elektronen keine Austauschwechselwirkung auf, so handelt es sich um ein doppeltes Monoradikal, welches sich in seinem EPR-Spektrum von dem eines Monoradikals nur durch die doppelte Signalintensität unterscheidet<sup>32,33</sup>. Liegt jedoch eine Austauschwechselwirkung

zwischen den beiden ungepaarten Elektronen vor, so werden die EPR-Spektren zusätzlich zum Zeeman-Effekt und der Vanadium-Hyperfeinkopplung in ihrem Habitus durch das Verhältnis der Beträge von  $J$  und  $a(^{51}\text{V})$  geprägt. In flüssiger Lösung sind anisotrope Wechselwirkungen wie die Dipol-Dipol-Kopplung ausgemittelt, so dass ein für die Beschreibung eines solchen Systems geeigneter Hamiltonoperator durch  $H_{\text{iso}}$  gegeben ist:

$$H_{\text{iso}} = g\mu_B B[S(1) + S(2)] + a[I(1)S(1) + I(2)S(2)] + [JS(1)S(2)]$$

Mit:  $B$  Magnetfeld in  $z$ -Richtung;  $I$  = Kernspinoperator;  $S$  = Elektronenspinoperator;  $a$  = Hyperfeinkopplungskonstante ;  $J$  = skalare Austauschwechselwirkung.

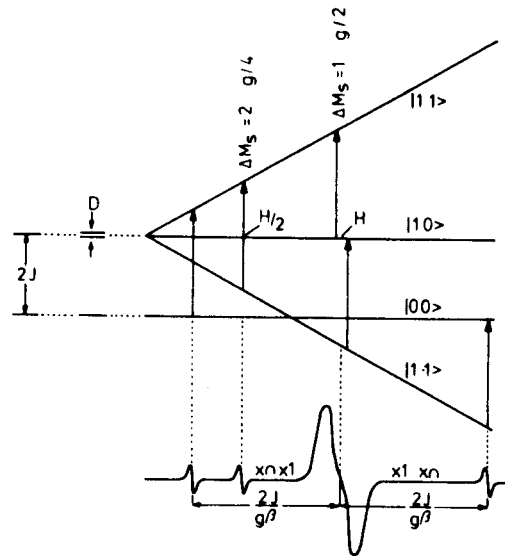
Dieser Hamiltonoperator wird ebenfalls für die Simulation der EPR-Spektren benutzt <sup>34</sup>. Es ergeben sich vier Resonanzmagnetfelder  $B_n$ :

$$\begin{array}{ll} B_1 = B_0 + [J + R - a(m_I(1) + m_I(2))]/2g\mu_B & S \\ B_2 = B_0 + [J - R - a(m_I(1) + m_I(2))]/2g\mu_B & T \\ B_3 = B_0 - [J + R + a(m_I(1) + m_I(2))]/2g\mu_B & S \\ B_4 = B_0 - [J - R + a(m_I(1) + m_I(2))]/2g\mu_B & T \end{array}$$

$$\text{Mit } R = [J^2 + a^2(m_I(1) - m_I(2))]^{1/2}$$

$S$  und  $T$  geben jeweils an, ob der Singulett- oder der Triplettterm den größeren Anteil an den Spinfunktionen hat.

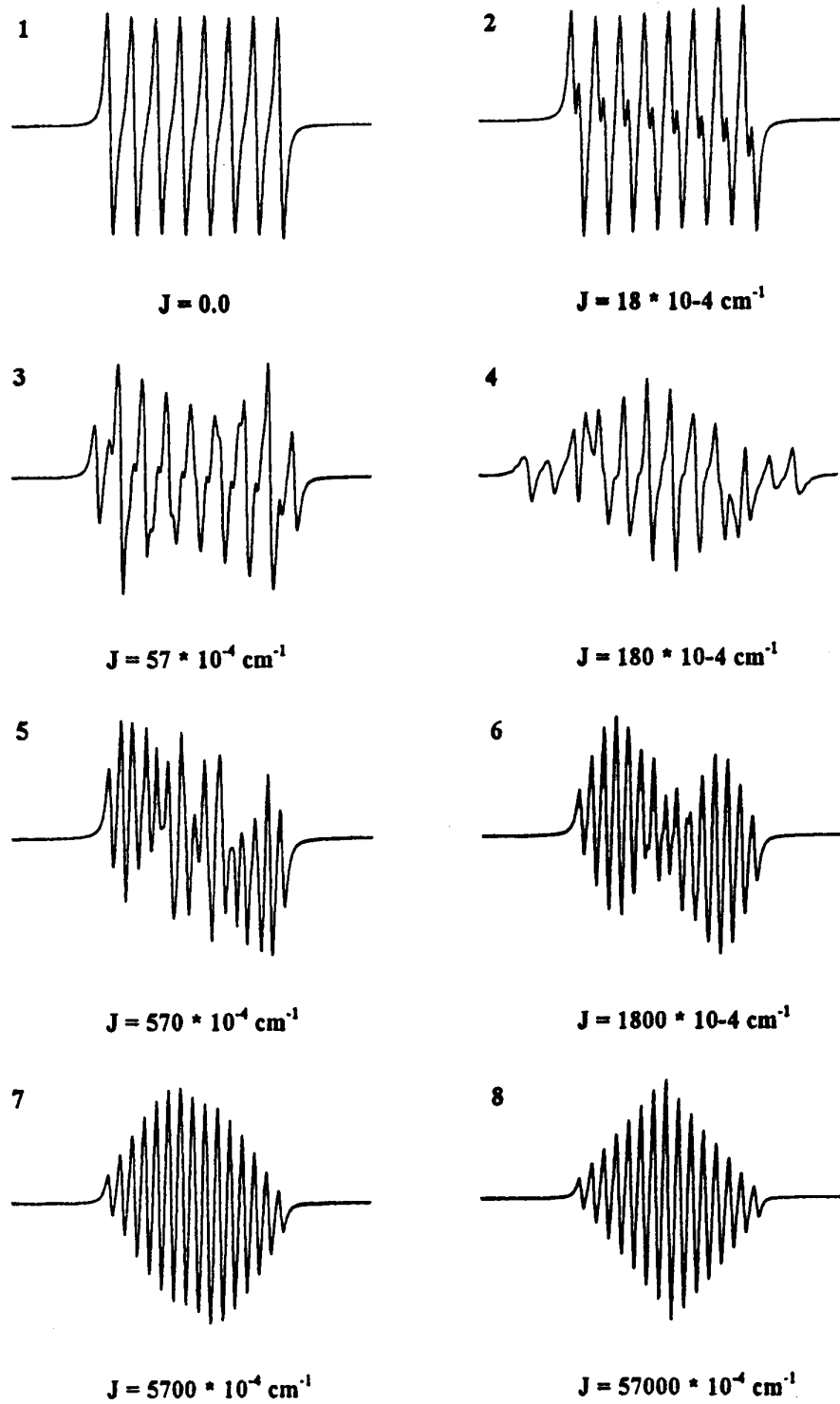
In flüssiger Lösung liefern die Fälle  $J \ll a$  und  $J \gg a$  bei idealer Ausmittlung der winkelabhängigen Anteile des Spin-Hamiltonoperators einfache Kopplungsmuster, dagegen sind die Spektren bei einer betragsmäßigen Ähnlichkeit von  $J$  und  $a$  komplizierter. In diesem Fall führt die Elektron-Kern-Wechselwirkung dazu, dass die Funktionen  $|1, 0\rangle$  und  $|0, 0\rangle$  mischen, so dass zusätzlich zu den erlaubten Übergängen zwischen  $T_0$  und  $T_{\pm}$  auch verbotene Übergänge zwischen  $S_0$  und  $T_{\pm}$  auftreten können. Diese spin-verbotenen Übergänge, die auch als Singulett-Resonanzen bezeichnet werden, gestatten eine sehr genaue Bestimmung der Größe der Austauschwechselwirkung <sup>35</sup>. Da die Feldpositionen und die Intensitäten dieser Übergänge empfindlich von dem Verhältnis  $a/J$  abhängen, ist ihre Beobachtung ein vergleichsweise seltenes Ereignis. Mit zunehmendem  $J$  verschieben sich die Feldpositionen der Singulettresonanzen in Richtung Hoch- und Tieffeld und ihre Intensität nimmt stark ab. Abb. 4 gibt ein idealisiertes Energieniveauschema und das erwartete Spektrum eines solchen austauschgekoppelten Zweispinsystems wieder <sup>32</sup>. Zusätzlich sind hier dipolare Wechselwirkungen berücksichtigt, so dass auch der verbotene  $\Delta m_s = 2$  Übergang dargestellt ist.



**Abb. 4:** Darstellung der EPR-Übergänge für ähnliche Größenordnungen von  $J$  und  $a$

Für  $J \gg a$  werden bei gleichberechtigt koppelnden Kernen  $2 \cdot 2I + 1$  Resonanzmagnetfelder erhalten, die im Fall zweier Vanadiumkerne 15 Absorptionssignale im Intensitätsverhältnis  $1:2:\dots:(2I + 1):\dots:2:1$  ergeben. Der Linienabstand beträgt die Hälfte der Hyperfeinkopplungskonstanten.

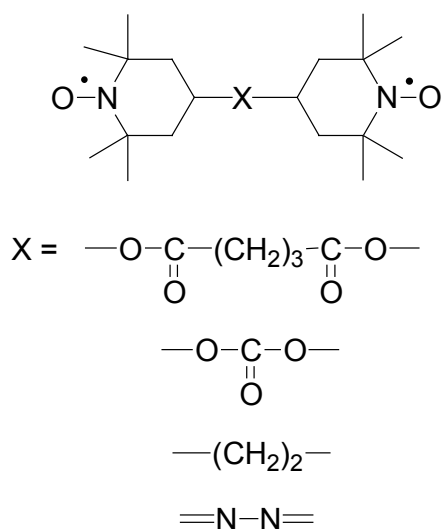
Abb. 5 gibt eine Serie von simulierten EPR-Spektren für verschiedene  $J/a$ -Verhältnisse wieder. Die Simulation der experimentellen Spektren erfolgt mittels einer Simplex-Fitroutine, bei der die Parameter  $a$ ,  $g$  und  $J$  variiert werden<sup>34</sup>. Die Berechnung der Hyperfeinkopplung und der Austauschwechselwirkung wurde bis zur Störungsrechnung zweiter Ordnung durchgeführt. Es ist festzustellen, dass die Spektren für große Verhältnisse  $J/a$  unempfindlich werden gegen Änderungen von  $J$ , so dass ab einem gemessenen Wert von  $|J| \approx 1.5 \text{ cm}^{-1}$  dieser Betrag nur eine untere Grenze der tatsächlich vorliegenden Austauschkopplung darstellt. Das Vorzeichen von  $J$  im Sinne einer antiferromagnetischen oder ferromagnetischen Austauschwechselwirkung kann durch die Simulationen nicht erhalten werden, hiermit ist man auf Suszeptibilitätsmessungen angewiesen. Beide Methoden ergänzen sich also gegenseitig durch die Informationen, die beim Studium der intermetallischen Wechselwirkungen an zweikernigen Trovacenderivaten durch sie erhalten werden können.



**Abb. 5:** Simulierte EPR-Spektren für zweikernige Vanadiumkomplexe in Abhängigkeit von  $J/a$  ( $a = 57 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ; Linienbreite  $\Delta B = 30 \text{ G}$ ; 1. Ordnung)

### 1.3.4.1 Linienbreiteneffekte

Neben der bereits erwähnten  $m_I$ -Abhängigkeit der Linienbreite, die auf die Anisotropie des  $g$ -Wertes und der Hyperfeinkopplung zurückzuführen ist und auch mittelbar von der Viskosität des Lösungsmittels abhängt, in erster Linie jedoch von der Spin-Gitter-Relaxationszeit und der transversalen Relaxationszeit abhängig ist (weitere Linienverbreiterungen können durch chemische Mechanismen oder Magnetfeld-inhomogenitäten verursacht werden), existiert noch ein weiterer Effekt, der zu einer Änderung des dominierenden Relaxationsprozesses führt. Dieser tritt auf, wenn das Austauschintegral kein fester Parameter ist, sondern um einen bestimmten Durchschnittswert  $\langle J \rangle$  fluktuiert. In Abhängigkeit der Unwandelgeschwindigkeit verschiedener Konformerer wird also ein zeitlich gemittelter  $J$ -Wert beobachtet. Ein solches Verhalten wird bei Diradikalen gefunden, die in Lösung Konformationen einnehmen können, in denen sich die paramagnetischen Zentren in unterschiedlicher Entfernung voneinander befinden, und äußert sich in einer mehr oder weniger ausgeprägten Linienbreitenalternanz<sup>36</sup>. Dieses Phänomen wurde vor allem bei Bisnitroxiden des in Abb. 6 dargestellten Typs beobachtet<sup>37</sup>.



**Abb. 6:** Nitroxid-Diradikale

Durch die Relaxations-Matrix-Theorie nach *Redfield*<sup>38</sup> wird ein Ausdruck für den Beitrag der Linienbreitenalternanz zur gesamten Linienbreite erhalten:

$$\Delta B = d[m_I(1) - m_I(2)]^2.$$

Der Parameter  $d$  ist abhängig von den Extremwerten, die  $J$  in den verschiedenen Konformationen des Moleküls annehmen kann, sowie vom zeitlich gemittelten  $J$ -Wert und

der Lebensdauer der einzelnen Konformere. Wie aus der Beziehung hervorgeht, werden durch die Fluktuation von  $J$  nur die Breiten derjenigen Linien beeinflusst, die zu unterschiedlichen  $m_I(1)$ - und  $m_I(2)$ -Werten gehören. In den Simulationen der EPR-Spektren wird die Linienbreitenalternanz durch einen zusätzlichen Term berücksichtigt:

$$\Delta B = a + b[m_I(1) + m_I(2)] + c[m_I(1) + m_I(2)]^2 + d[m_I(1) - m_I(2)]^2$$

Hierin berücksichtigen  $a$ ,  $b$  und  $c$  die oben genannten Linienbreiteneffekte, während durch  $d$  der Effekt der Linienbreitenalternanz simuliert werden kann. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass bei ausgeprägter Linienbreitenalternanz die Unschärfe in der Bestimmung von  $J$  beträchtlich ist.

### 1.3.4.2 Anisotrope EPR-Spektren

In glasartig erstarrter Lösung werden für austauschgekoppelte zweikernige Tocacenderivate stark anisotrope Spektren erhalten, da hier die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der beiden ungepaarten Elektronen nicht mehr durch die Molekularbewegung herausgemittelt wird. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung wird klassisch beschrieben durch

$$\mathbf{H}_{\text{dip}} = \mu_1\mu_2/r^3 - 3[(\mu_1\mathbf{r})(\mu_2\mathbf{r})/r^5],$$

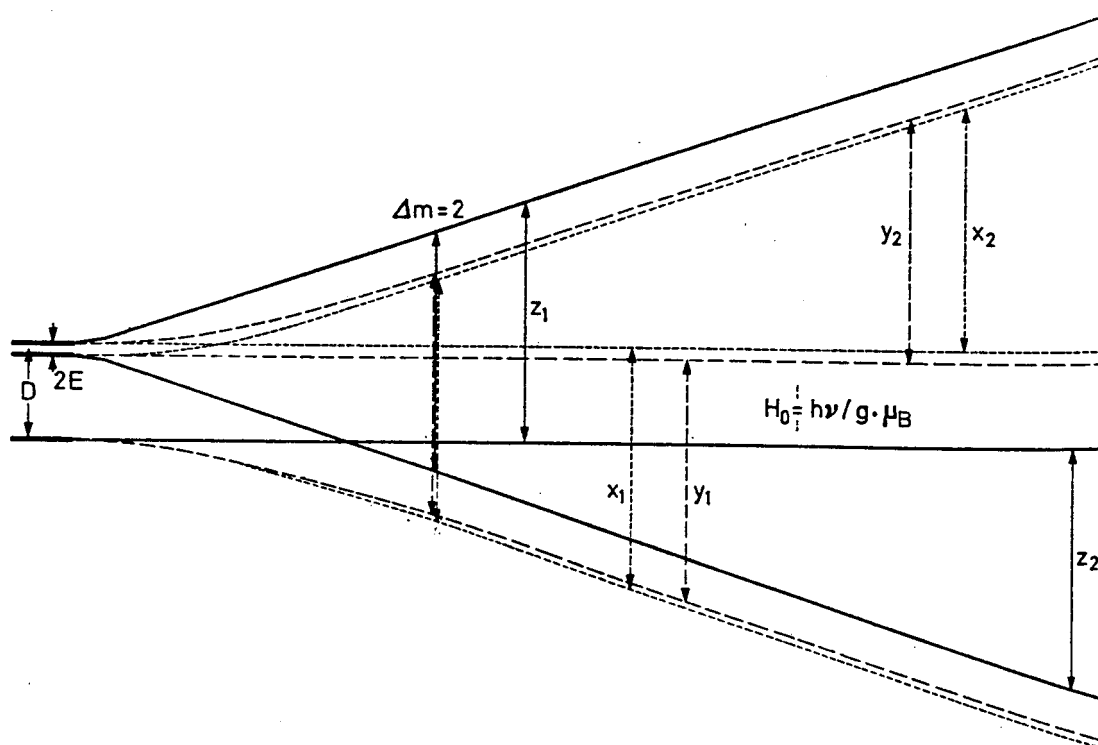
worin  $\mu_1$  und  $\mu_2$  die magnetischen Dipolmomente,  $r$  den Interspinabstand und  $\mathbf{r}$  den Abstandsvektor definiert. Die magnetischen Dipole der Elektronenspins werden durch  $\mu_e = -\mu_B g\mathbf{S}$  angegeben, wobei  $g$  für die lokalen  $g$ -Tensoren steht. Der Übergang auf den Spin-Hamiltonoperator ist im allgemeinen recht kompliziert<sup>32</sup>, so dass in diesem Zusammenhang auf die Literatur verwiesen wird<sup>39,40,41</sup>, jedoch kann eine Beschreibung durch einen symmetrischen Tensor  $\mathbf{S}_1\mathbf{D}\mathbf{S}_2$  erfolgen, unter der Voraussetzung, dass eine symmetrische Beziehung zwischen  $\mathbf{S}_1$  und  $\mathbf{S}_2$  vorliegt.  $\mathbf{D}$  repräsentiert sowohl die dipolaren als auch die anisotropen oder pseudodipolaren Wechselwirkungen, die aus der Kombination der lokalen Spin-Bahn-Wechselwirkung und der magnetischen Austauschwechselwirkung mit angeregten Zuständen resultieren. Letztere können für nicht zu große Werte von  $J$  ( $J < 30 \text{ cm}^{-1}$ ) in der Regel vernachlässigt werden<sup>40</sup>. Der allgemeine Spin-Hamiltonoperator ist unter der Berücksichtigung der dipolaren Wechselwirkung gegeben durch

$$\mathbf{H}_{\text{aniso}} = \mathbf{H}_{\text{iso}} + \mathbf{S}_1\mathbf{D}_{\text{dip}}\mathbf{S}_2.$$



Die dipolare Wechselwirkung führt auch in Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes zu einer Aufhebung der Entartung der Funktionen  $|1, 0\rangle$  und  $|1, \pm 1\rangle$  innerhalb des Triplett-niveaus und wird daher auch als Nullfeldaufspaltung bezeichnet (bei Abweichung von axialer Symmetrie wird auch die Entartung von  $|1, \pm 1\rangle$  aufgehoben). Abb. 7 zeigt die Aufspaltung der Energieniveaus für ein Tripletttr radikal ohne Hyperfeinaufspaltung und die für jede Feldrichtung zu erwartenden Übergänge <sup>42</sup>. Durch die dipolare und die Hyperfeinwechselwirkung werden die Zustände des Triplett-Zustandes bei schwachem Feld gemischt und das Übergangsverbot für  $\Delta m_s = 2$  aufgehoben. Die Beobachtung eines solchen Halbfeldsignals gilt als eindeutiger Nachweis für einen Triplettzustand, seine Intensität ist im Rahmen der Punkt-Dipol-Näherung proportional zu  $1/r^6$  <sup>43</sup>.

Die für zweikernige Trovacenderivate zu erhaltenden Glasspektren sind nicht durch Simulation auszuwerten, da die vergleichbare Anisotropie der g- und A-Tensoren zusammen mit der Nullfeldaufspaltung häufig zu komplexen Überlagerungen führt.



**Abb. 7:** Energieniveauschema eines Tripletttr radikals in glasartig erstarrter Lösung; Übergänge für H parallel der magnetischen Hauptachsen des Moleküls

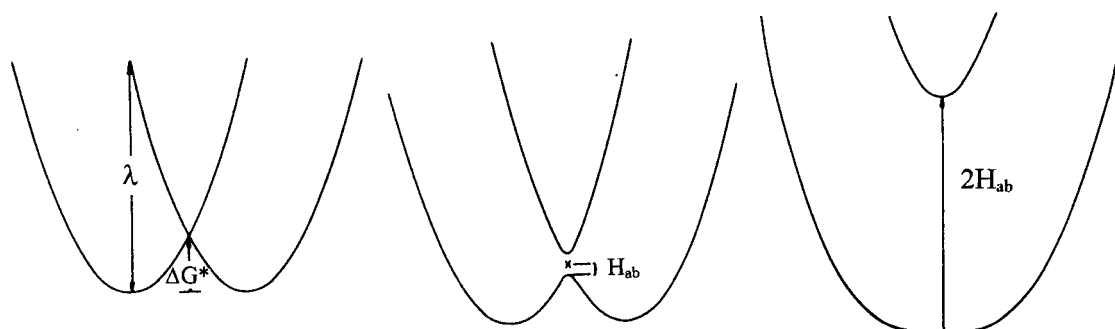
### 1.3.5 Intramolekularer Elektronentransfer <sup>44</sup>

Sind zwei Metalle über eine Trenngruppe miteinander verbunden, so können intramolekulare Elektronentransferprozesse stattfinden. Liegen in einer Verbindung zwei oder mehr Metalle in verschiedenen Oxidationsstufen aber sonst gleicher chemischer Umgebung vor, so spricht man von einer gemischt-valenten Verbindung. Das wohl am besten untersuchte Beispiel einer gemischt-valenten Verbindung ist  $\{(\mu\text{-Pyrazin})\text{bis}[(\text{pentammin})\text{ruthenium}]\}^{5+}$ , das sogenannte „Creutz-Taube-Ion“ <sup>45,46,47</sup>. Verbindungen dieser Art zeichnen sich im Gegensatz zu den separaten Redoxzentren durch veränderte Eigenschaften in Bezug auf Farbigkeit, Leitfähigkeit und Magnetismus aus <sup>48</sup>. Die veränderten Eigenschaften gehen auf eine Wechselwirkung der Redoxzentren zurück. Häufig ist allerdings umstritten, ob eine Beschreibung durch lokalisierte oder eher durch delokalisierte Valenzen angebracht ist.

Charakteristisch für diese Prozesse ist ein Übergang im langwelligen, infraroten Bereich der Elektronenspektren dieser Verbindungen <sup>46,49</sup>. Diese typische Absorptionsbande wird gewöhnlich einem Metall-Metall-charge-transfer zugeordnet und als intervalence transition (IT) bezeichnet. Sie bietet die Möglichkeit, das elektronische Kopplungs-Matrix-Element  $H_{ab}$  zu bestimmen, welches eine Resonanzenergie zwischen den zwei aus der elektronischen und vibronischen Kopplung der beiden Redoxzentren resultierenden Zuständen darstellt. Die Größe von  $H_{ab}$  ist abhängig von der Überlappung der Donor- und Akzeptorwellenfunktion  $\Psi_A$  und  $\Psi_B$ . Sind diese sehr verschieden, dann ist  $H_{ab} = 0$  und die freie Aktivierungsenergie  $\Delta G^*$  groß (s. Abb. 8). In diesem Fall kann kein Intervallenz-Elektronentransfer stattfinden. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn die Redoxzentren sehr weit voneinander entfernt sind, das heißt, die Überlappung der am Elektronentransfer beteiligten Orbitale ist aus geometrischen Gründen nicht möglich. In Abhängigkeit vom Verhältnis  $\Delta G^*$  zu  $RT$  stammt von *Robin* und *Day* eine Einteilung gemischt-valenter Verbindungen in drei Klassen <sup>50</sup>. Klasse I entspricht dem eben beschriebenen Fall, dagegen repräsentiert Klasse III den entgegengesetzten Fall, bei dem die Wechselwirkung so stark ist, dass das Elektron ohne Aktivierungsenergie über beide Zentren delokalisiert ist (streng adiabatischer Elektronentransfer). Klasse II nimmt alle die Verbindungen auf, in denen ein Elektronentransfer durch thermische Anregung erfolgt, so dass man hier eine Unterteilung in adiabatische und nichtadiabatische Prozesse vornehmen muss. Die Zuordnung gemischt-valenter Verbindungen zu den drei Klassen durch spektroskopische Methoden gelingt nur unter Berücksichtigung des Verhältnisses der Aufnahmezeit gegenüber der reziproken Elektronentransferrate. Geeignete spektroskopische Methoden mit unterschiedlicher Zeitskala sind z. B. EPR, NMR, Mößbauer, IR, sowie voltammetrische Methoden. Dennoch ist es häufig schwierig, eindeutige Aussagen zu treffen.

**Tab. 2:** Klasseneinteilung gemischt-valenter Verbindungen nach *Robin* und *Day*

<b>Klasse I</b>	<b>Klasse II</b>	<b>Klasse III</b>
$\Delta G^* \gg RT$	$\Delta G^* \cong RT$	$\Delta G^* \ll RT$
Keine Metall-Metall-Wechselwirkungen	Schwache Metall-Metall-Wechselwirkungen	Starke Metall-Metall-Wechselwirkungen
Lokalisierte Orbitale	Nicht vollständig lokalisierte Orbitale	Deokalisierte Orbitale
Elektronenspektren der Einzelkomponenten erkennbar	Modifizierte Elektronenspektren der Einzelkomponenten erkennbar	Elektronenspektren der Einzelkomponenten nicht unterscheidbar
IT-Banden bei hoher Energie	IT im sichtbaren oder nahen IR	Banden im sichtbaren oder nahen IR
Isolator	Halbleiter	i. a. metallischer Leiter

**Abb. 8:** Potentielle Energie gegenüber der Kernkonfiguration für einen symmetrischen gemischt-valenten Komplex

Metallorganische Sandwich-Komplexe wie Bis( $\eta^6$ -benzol)chrom **3** oder Trovacen **2** stellen sowohl unter praktischen wie auch theoretischen Aspekten geeignete Grundkörper zum Studium intermetallischer Wechselwirkungen dar<sup>51</sup>. Hierfür sind im Hinblick auf einen intramolekularen Elektronentransfer die Stabilität der einkernigen Komplexe in mindestens zwei Oxidationsstufen, die Substitutionsmöglichkeit an den ringförmigen Liganden und die strukturelle Ähnlichkeit des Redoxzentrums in verschiedenen Oxidationsstufen Anforderungen grundsätzlicher Natur, die von den genannten Systemen erfüllt werden.

## 2. Carbonylsubstituierte Derivate des Trovacens und des Bis( $\eta^6$ -benzol)vanadiums

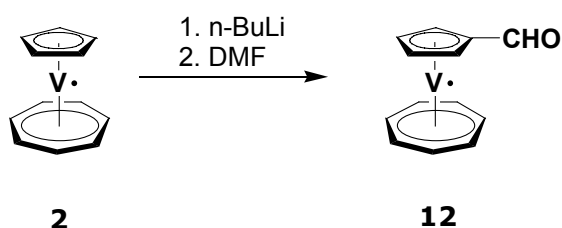
### 2.1 Formyl-[5]trovacen (Trovacen[5]aldehyd) **12**

Die Darstellung von Trovacen[5]aldehyd **12** erfolgt mit der Absicht, ein Trovacenderivat zu erhalten, welches durch eine elektrophile funktionelle Gruppe den Zugang zu weiteren Verbindungen ermöglicht.

Entsprechend hat sich Trovacen[5]aldehyd **12** im Verlauf der Arbeit als wichtiges Zwischenprodukt bei der Synthese weiterer Trovacenderivate erwiesen.

#### 2.1.1 Synthese

Trovacen[5]aldehyd **12** wird in guter Ausbeute durch Lithiierung von Trovacen **2** in Diethylether und anschließender Umsetzung mit Dimethylformamid (DMF) als dunkelgrüner, amorpher, in polaren und unpolaren Lösungsmitteln sehr gut löslicher Feststoff erhalten. Die Ausbeuten übersteigen zwar aufgrund der unvollständigen Lithiierung von Trovacen niemals 50%, jedoch ist es ohne weiteres möglich 1-2 g der Verbindung in einem Reaktionsansatz darzustellen, wobei nicht umgesetztes Trovacen zurückgewonnen werden kann. Trovacen[5]aldehyd **12** kann aus einer konzentrierten THF-Lösung als dunkle Plättchen kristallisiert werden. Die Kristalle wiesen eine starke Fehlordnung auf, trotzdem war eine Strukturlösung möglich.

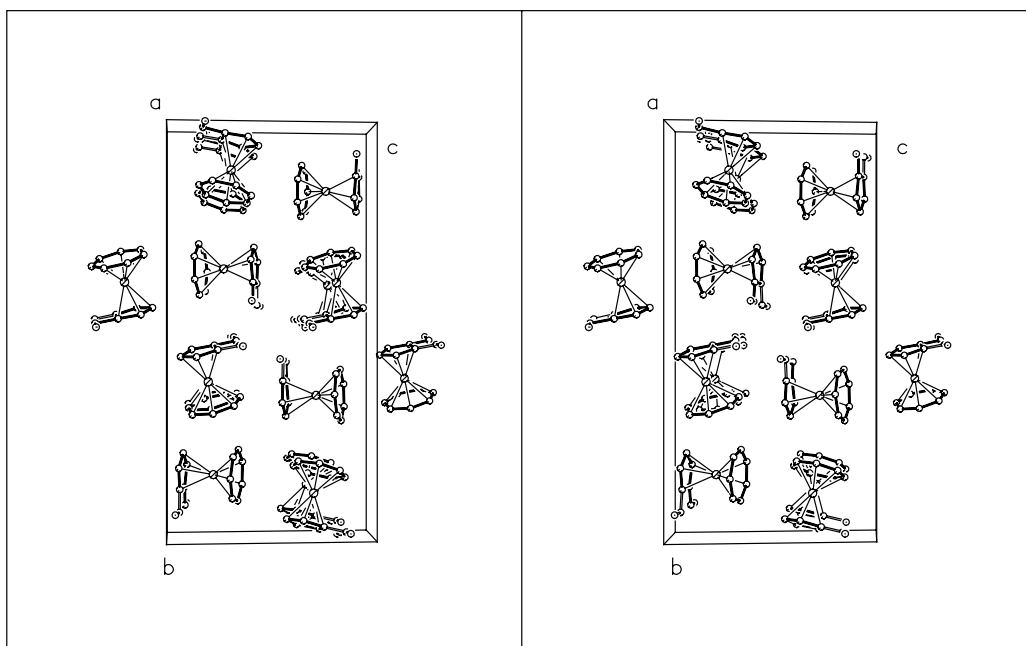
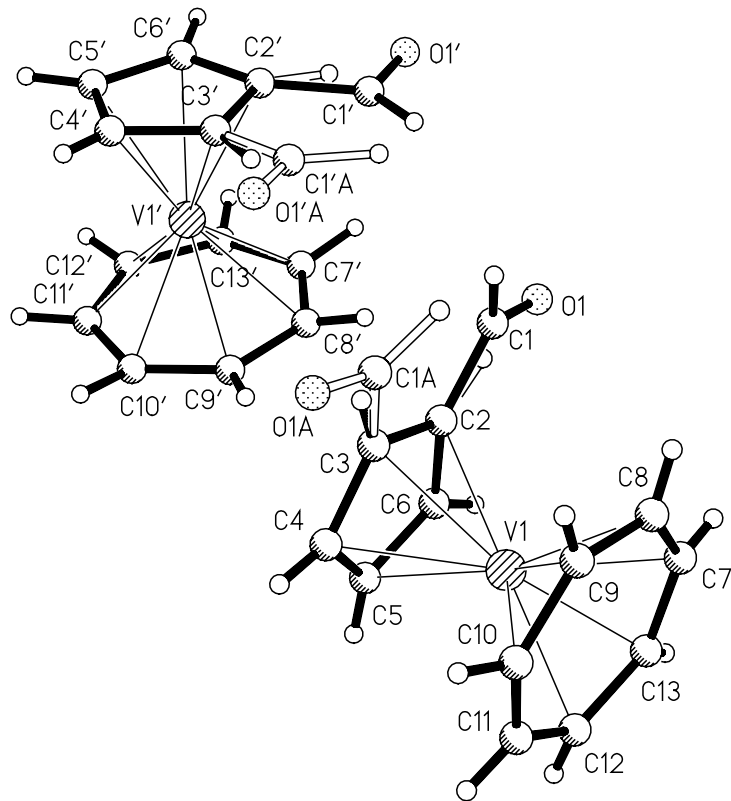


### 2.1.2 Kristallstrukturanalyse von Trovacen[5]aldehyd **12**

Trovacen[5]aldehyd **12** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle und den Zellparametern  $a = 6.601(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 25.142(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.686(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.272(11)^\circ$ . Das Zellvolumen beträgt  $2092.7(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ .

**Tab. 3:** Ausgewählte Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) in Trovacen[5]aldehyd **12**

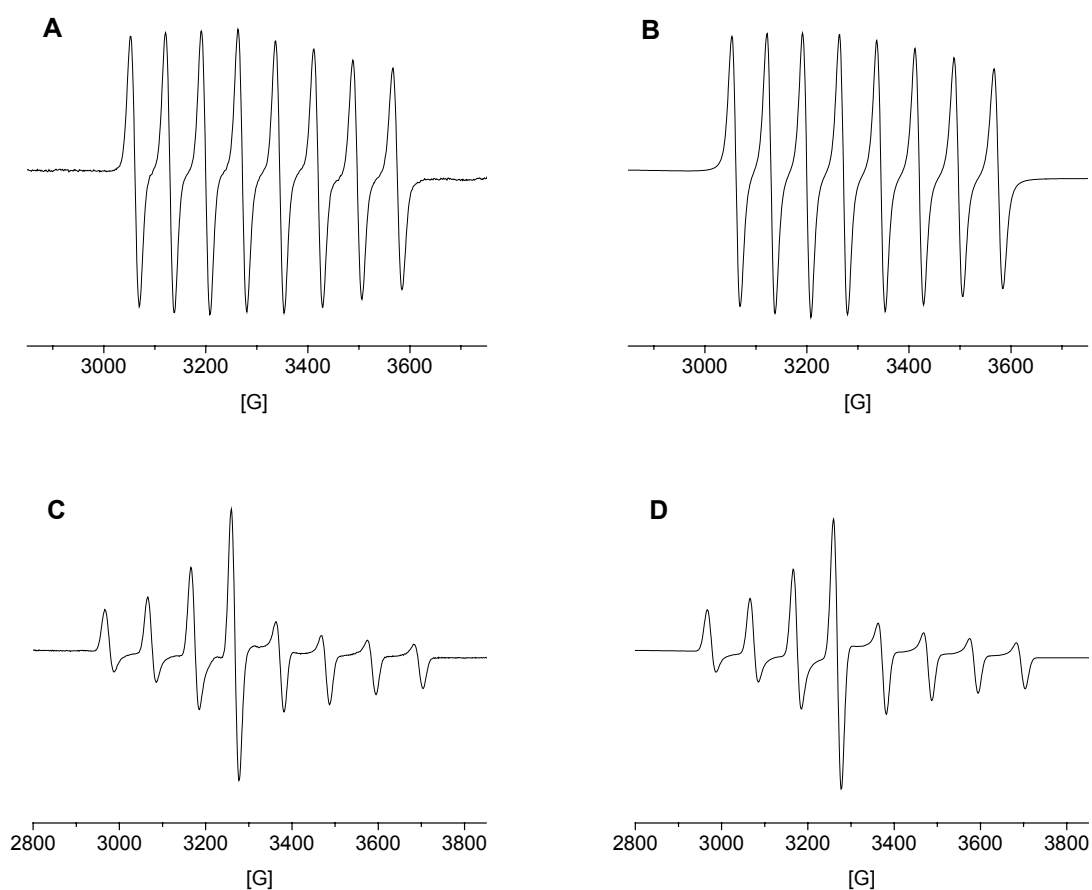
V(1)-C(2)	2.251(2)	V(1)-C(7)	2.168(3)
V(1)-C(3)	2.249(2)	V(1)-C(8)	2.174(3)
V(1)-C(4)	2.261(2)	V(1)-C(9)	2.177(3)
V(1)-C(5)	2.275(2)	V(1)-C(10)	2.168(2)
V(1)-C(6)	2.270(2)	V(1)-C(11)	2.170(3)
<u>V(1)-C(Cp) gemittelt</u>	<u>2.261(2)</u>	V(1)-C(12)	2.169(3)
C(2)-C(6)	1.416(3)	V(1)-C(13)	2.173(3)
C(2)-C(3)	1.421(3)	<u>V(1)-C(Tr) gemittelt</u>	<u>2.171(3)</u>
C(3)-C(4)	1.403(4)	C(7)-C(13)	1.393(5)
C(4)-C(5)	1.399(4)	C(7)-C(8)	1.401(5)
C(5)-C(6)	1.402(4)	C(8)-C(9)	1.394(5)
<u>C-C Cp gemittelt</u>	<u>1.408(4)</u>	C(9)-C(10)	1.389(4)
O(1)-C(1)	1.214(6)	C(10)-C(11)	1.396(4)
C(1)-C(2)	1.407(6)	C(11)-C(12)	1.387(4)
C(1A)-O(1A)	1.208(6)	C(12)-C(13)	1.396(5)
C(1A)-C(3)	1.489(6)	<u>C-C Tr gemittelt</u>	<u>1.393(5)</u>
V(1')-C(2')	2.226(3)	V(1')-C(7')	2.170(3)
V(1')-C(3')	2.234(3)	V(1')-C(8')	2.178(3)
V(1')-C(4')	2.254(3)	V(1')-C(9')	2.185(2)
V(1')-C(5')	2.274(3)	V(1')-C(10')	2.184(3)
V(1')-C(6')	2.252(3)	V(1')-C(11')	2.184(3)
<u>V(1')-C(Cp) gemittelt</u>	<u>2.248(3)</u>	V(1')-C(12')	2.172(3)
C(2')-C(6')	1.404(5)	V(1')-C(13')	2.158(3)
C(2')-C(3')	1.410(5)	<u>V(1')-C(Tr) gemittelt</u>	<u>2.175(3)</u>
C(3')-C(4')	1.405(5)	C(7')-C(8')	1.407(4)
C(4')-C(5')	1.395(5)	C(7')-C(13')	1.423(5)
C(5')-C(6')	1.385(5)	C(8')-C(9')	1.393(4)
<u>C-C Cp gemittelt</u>	<u>1.399(5)</u>	C(9')-C(10')	1.388(4)
C(1')-O(1')	1.214(8)	C(10')-C(11')	1.406(4)
C(1')-C(2')	1.492(8)	C(11')-C(12')	1.392(4)
C(1'A)-O(1'A)	1.226(7)	C(12')-C(13')	1.402(5)
C(1'A)-C(3')	1.376(7)	<u>C-C Tr gemittelt</u>	<u>1.401(5)</u>



**Abb. 9:** Molekülstruktur und stereobildliche Darstellung der Elementarzelle von **12**

### 2.1.3 EPR-Spektroskopie an Trovacen[5]aldehyd **12**

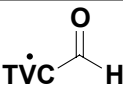
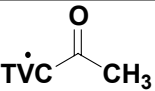
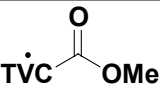
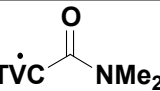

Von Trovacen[5]aldehyd wurden in Toluol EPR-Spektren in flüssiger und glasartig erstarrter Lösung aufgenommen. Diese sind in Abb. 10 dargestellt. Die Auswertung der Spektren erfolgte durch Simulationen, welche ebenfalls in Abb. 10 gezeigt sind.



**Abb. 10:** Experimentelles EPR-Spektrum von Trovacen[5]aldehyd **12** in flüssiger Lösung (Toluol) bei 298 K ( $f = 9.2145$  GHz), B) Simulation für Spektrum A), C) Experimentelles EPR-Spektrum in glasartig erstarrter Lösung (Toluol) bei 113 K ( $f = 9.2179$  GHz), D) Simulation für Spektrum C)

Für Trovacen[5]aldehyd wird ebenso wie für Trovacen selbst ein Spektrum axialer Symmetrie mit  $g_{\perp} < g_{\parallel} \approx g_e$  gefunden. Die aus den EPR-Spektren erhaltenen Parameter (isotrope Hyperfeinkopplungskonstante  $a(^{51}\text{V})$ ,  $g_{\text{iso}} = \langle g \rangle$ , Hauptwerte  $g_{\perp}$ ,  $g_{\parallel}$  des  $g$ -Tensors sowie  $A_{\parallel}$  und  $A_{\perp}$ ) sind in Tab. 4 denen für Acetyl-[5]trovacen **13**<sup>212</sup>, Trovacen[5]carbonsäuredimethylamid **15**, Trovacen[5]carbonsäuremethylester **14**<sup>52</sup> und Trovacen **2** gegenübergestellt (alle Hyperfeinkopplungskonstanten in mT).

**Tab. 4:** EPR-Parameter

					
	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>2</b>
$\langle g \rangle$	<b>1.9817</b>	1.9865	1.9868	1.9828	1.9876
$a(^{51}\text{V})$ [mT]	<b>-7.34</b>	-7.3	-7.31	-7.3	-6.98
$g_{\perp}$	<b>1.9723</b>	1.9780	1.9754	1.9732	1.987
$g_{\parallel}^a$	<b>2.0005</b>	2.0027	2.0096	2.0019	2.005
$A_{\perp}$ [mT]	<b>-10.37</b>	-10.32	-10.20	-10.33	-9.61
$A_{\parallel}^b$ [mT]	<b>-1.28</b>	-1.26	-1.53	-1.24	-1.39

<sup>a</sup> berechnet nach  $g_{\parallel} = (3\langle g \rangle - 2g_{\perp})$ ; <sup>b</sup> berechnet nach  $A_{\parallel} = (3\langle a \rangle - 2A_{\perp})$

Auffällig beim Vergleich der EPR-Parameter ist die Abnahme des  $g$ -Wertes und die Zunahme der Hyperfeinkopplungskonstante  $a(^{51}\text{V})$  gegenüber TVC **2**. Dies lässt sich auf eine geringfügige Kontraktion des nichtbindenden SOMO  $a_1$  zurückführen, was durch den elektronenziehenden Charakter der Substituenten am Cyclopentadienylring bewirkt wird. Diese ziehen zwar Elektronendichte aus den  $e_2$ -Molekülorbitalen, jedoch nicht aus dem metalldominierten  $a_1$ -Orbital ( $> 90\%$   $V(3d_{z^2})$ ), was die effektive positive Kernladung des Vanadiums erhöht und zur Kontraktion des  $a_1$ -Orbitals führt, welches dadurch insgesamt eine Stabilisierung erfährt. Als Folge der Verkleinerung der räumlichen Ausdehnung steigt die Spindichte im  $a_1$ -Orbital an. Den stärksten Effekt auf den Betrag der Hyperfeinwechselwirkung übt die Kontraktion der inneren  $s$ -Orbitale aus, da die Hyperfeinwechselwirkung durch die Spinpolarisation der inneren  $s$ -Orbitale entsteht<sup>30,31</sup>. Die Abnahme von  $g_{\perp}$  lässt sich (im Rahmen der Ligandenfeldtheorie) folgendermaßen begründen: Im allgemeinen wird Trovacen eine  $C_{\infty v}$ -Symmetrie zugeschrieben. Durch die Substitution des Cyclopentadienylringes mit einer Carbonylgruppe wird die Symmetrie des Komplexes erniedrigt und die Entartung der  $e_1$ -Molekülorbitale aufgehoben. Nach  $g_{\perp} = g_e - 6\lambda/\Delta E$  (mit  $\Delta E = E(b_2) - E(a_1)$ ) sollte  $g_{\perp}$  abnehmen, wenn  $\Delta E$  kleiner wird, das heißt, ein durch die Symmetrierniedrigung aus  $e_1$  resultierender Folgeterm  $b_2$  befindet sich aufgrund der Termwechselwirkung energetisch unterhalb der ursprünglichen Lage von  $e_1$ , was am Beispiel von Trovacen[5]carbonsäure gezeigt werden konnte<sup>52</sup>. Auf die Ähnlichkeit von Trovacen[5]aldehyd **12** und Acetyl-[5]trovacen **13** in Bezug auf  $A_{\parallel}$  und  $A_{\perp}$  sei besonders hingewiesen.

#### 2.1.4 Cyclovoltammetrische Untersuchungen<sup>53</sup> an Trovacen[5]aldehyd<sup>54</sup> **12**

Der 17-VE-Komplex Trovacen **2** zeichnet sich im kristallinen Zustand durch seine Stabilität aus, denn er ist einige Minuten an der Luft haltbar. Diese Eigenschaft



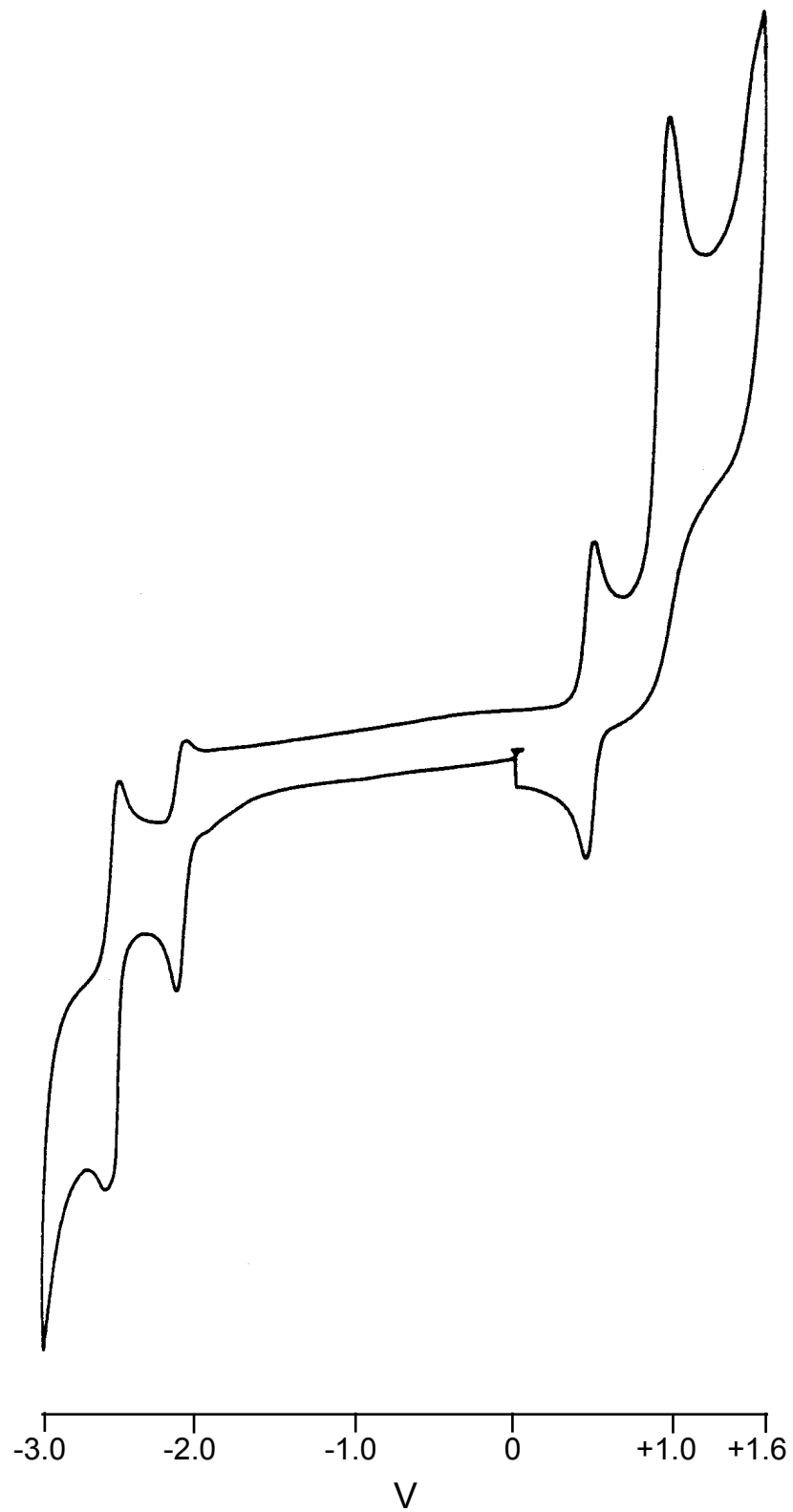
dokumentiert sich in seinem Redoxpotential  $E_{1/2}^{(+/0)}$  von 0.26 V, das verglichen mit dem symmetrischen Isomer Bis( $\eta^6$ -benzol)vanadium BBV **1** um 610 mV in die anodische Richtung verschoben ist <sup>10</sup>. Man bezeichnet die am Redoxschritt beteiligten Grenzorbitale auch als „Redoxorbitale“ <sup>55</sup>, da anhand der gemessenen Redoxpotentiale  $E_{1/2}^{(+/0)}$  und  $E_{1/2}^{(0/-1)}$  qualitative Aussagen über die Orbitalenergien möglich sind.

Betrachtet man die jeweiligen Eigenschaften der verschiedenen ringförmigen Liganden symmetrischer und unsymmetrischer Sandwich-Komplexe miteinander genauer, so kann die höhere Oxidationsstabilität von Trovacen **2** leicht erklärt werden. Beim Vergleich der Elektronenaffinitäten der cyclischen Perimeter  $C_nH_n$  als Funktion der Ringgrößen wurden von *Fischer* <sup>56</sup> auf der Basis experimenteller Ionisierungsenergien Werte für die Coulombintegrale verschiedener  $C_nH_n$ - $\pi$ -Orbitale abgeleitet und eine bessere energetische Anpassung der  $C_7H_7$ - und  $e_2(\delta)$ -Metall-Orbitale als im Fall der kleineren Ringe gefunden. Eine systematische Untersuchung der Spezies  $[M(\eta^m-C_mH_m)(\eta^n-C_nH_n)]$  ( $M = Ti, Cr, V$ ;  $m, n = 5, 6, 7, 8$ ) mittels Photoelektronenspektroskopie gelangt ebenfalls zu dem Ergebnis, dass der Ringbeitrag zu den  $e_2$ -MO's der Sandwichkomplexe mit zunehmender Ringgröße zunimmt, jedoch mit höherer Ordnungszahl des Übergangsmetalls abnimmt <sup>57,58</sup>. Im Vergleich zu Benzol ist für den Cycloheptatrienylliganden eine deutliche energetische Absenkung des LUMO festzustellen, so dass letzterer als guter Akzeptor anzusehen ist. Entsprechend wird durch die  $e_2$ -Molekülorbitale, welche bezüglich der Sandwichachse  $\delta$ -Symmetrie aufweisen, zum grössten Teil die Metall-Kohlenstoff-Rückbindung realisiert, so dass der Metallcharakter dieser Molekülorbitale zu 60 – 80 % angenommen wird <sup>59</sup>. Der höhere Beitrag des Ringliganden zum  $e_2$ -MO bedeutet eine Verminderung von Elektronendichte am Zentralmetall, wodurch aufgrund der erhöhten effektiven Kernladung des Zentralmetalls eine Kontraktion des  $a_1$ -Molekülorbitals erfolgt, die gleichzeitig die Oxidation erschwert. Während im neutralen Grundzustand die beiden Verbindungen BBV und TVC die gleiche Elektronenkonfiguration  $[(e_2)^4(a_1)^1(e_1)^0]$  aufweisen, sind beim BBV-Kation <sup>60,61</sup> die Konfiguration  $[(e_2)^3(a_1)^1(e_1)^0]$  (Abweichung vom Koopmans Theorem) und beim TVC-Kation die Konfiguration  $[(e_2)^4(a_1)^0(e_1)^0]$  die energetisch begünstigten Zustände. Der Gewinn an Austauschenergie und die Abnahme der interelektronischen Abstoßung begünstigt die Ionisierung von BBV **1**, während im unsymmetrischen TVC **2** die  $e_2$ -Orbitale energetisch so tief liegend sind, dass die Konfiguration  $[(e_2)^4]$  auch in ionisiertem Zustand die günstigste Elektronenanordnung darstellt.

Bei Einführung elektronenziehender Substituenten am Cyclopentadienylring von TVC **2** wird durch die Verminderung der Elektronendichte am Zentralmetall eine Kontraktion des  $a_1$ -Molekülorbitals bewirkt. Es ist daher eine anodische Verschiebung der Redoxpotentiale zu erwarten.

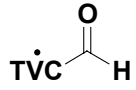
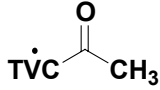

Trovacen[5]aldehyd **12** wurde bei 25 °C und bei -40 °C cyclovoltammetrisch untersucht. Die bei -40 °C ermittelten Ergebnisse sind in Tab. 5 den elektrochemischen Daten von

Trovacen **1** und Acetyl-[5]trovacen **13** gegenübergestellt. Die nachfolgende Abb. 11 gibt das bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhaltene Cyclovoltammogramm von Trovacen[5]aldehyd **12** wieder.



**Abb. 11:** Cyclovoltammogramm für Trovacen[5]aldehyd **12**

**Tab. 5:** Elektrochemische Daten (Redoxpotentiale  $E_{1/2}$  [V], Peakseparationen  $\Delta E_p$  [mV] und Peakstromverhältnisse  $r = i_{pa}/i_{pc}$ ) der Verbindungen Trovacen[5]aldehyd **12**, Acetyl-[5]trovacen **13** und Trovacen **2** in DME/0.1 M TBAP, vs. SCE,  $v = 0.1$  V/s,  $T = -40$  °C ( $-35$  °C bei **13** und **2**)

	 <b>12</b>	 <b>13</b>	 <b>2</b>
$E_{1/2}^{(+/0)}$ [V]	0.457	0.432	0.260
$\Delta E_p^a$ [mV]	90	53	64
$r = i_{pa}/i_{pc}$	1	1	0.93
$E_{pa}^b$ [V]	1.100	1.131	1.03
$E_{1/2}^{(0/-)}$ [V]	-2.088	-2.205	-2.55
$\Delta E_p^a$ [mV]	96	55	66
$r = i_{pa}/i_{pc}$	0.41	0.72	1
$E_{1/2}^{(-/2-)}$ [V]	-2.499	-2.737 <sup>c</sup>	---
$\Delta E_p^a$ [mV]	136	---	---
$r = i_{pa}/i_{pc}$	0.30	---	---

<sup>a</sup>  $\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc})$     <sup>b</sup> irreversible Zweitoxidation    <sup>c</sup> irreversible Reduktion

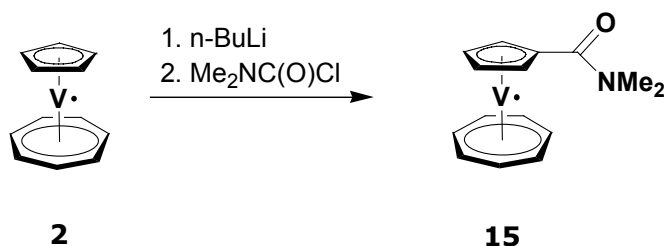
Alle Verbindungen in Tab. 5 zeigen bei tiefen Temperaturen sowohl Oxidationen als auch Reduktionen; die Kriterien für Reversibilität sind jedoch nicht in allen Fällen in idealer Weise erfüllt. Alle Komplexe zeigen eine reversible Oxidationswelle, die bei **12** und **13** mit zunehmend elektronenziehendem Charakter der Substituenten an den Cyclopentadienylringen gegenüber TVC **2** anodisch verschoben ist, was mit der Erwartung übereinstimmt. Trovacen **2** wird bei  $E_{1/2} = -2.55$  V reversibel zum Monoanion reduziert<sup>10</sup>, wobei das übertragene Elektron das metalldominierte  $a_1$ -Orbital besetzt. Die Derivate Acetyl-[5]trovacen **13** und Trovacen[5]aldehyd **12** werden ebenfalls (allerdings nicht ideal reversibel) zum Monoanion reduziert; die Reduktion ist jedoch gegenüber TVC um 350 mV resp. 460 mV erleichtert. Dies lässt sich mit der zunehmenden Stabilisierung des  $a_1$ -Orbitals durch die elektronenziehenden Substituenten erklären, wodurch die Elektronenaffinität der Spezies erhöht wird. Es fällt allerdings auf, dass im Falle von **13** und **12** die anodische Verschiebung der Erstoxidationen geringer ausfällt als die der Reduktionen. Möglich wäre daher auch die Elektronenübertragung in ein ligandenzentriertes LUMO, was die Bildung einer paramagnetischen Triplettspezies zur Folge hätte. Dies könnte jedoch auch für die bei **13** und **12** beobachteten Zweitreaktionen gelten. Die  $\pi$ -gebundenen Cp-Ringe besitzen durch die Carbonylsubstituenten Möglichkeiten zur Delokalisierung eines in ein ligandenzentriertes LUMO übertragenes Elektrons. Ist dieses LUMO energetisch tiefliegend, so kann durch die

erhöhte Elektronenaffinität eine weitere Reduktion des zuvor gebildeten Anions ermöglicht werden.

## 2.2 Darstellung und Eigenschaften von N,N-Dimethylaminocarbonyl-[5]trovacen (Trovacenyl[5]carbonsäuredimethylamid) **15**

### 2.2.1 Synthese

N,N-Dimethylaminocarbonyl-[5]trovacen **15** wurde im Zuge der Versuche, eine effizientere Syntheseroute für das Bis([5]trovacenyl)keton **32** zu entwickeln, dargestellt. Die Verbindung wird in guter Ausbeute durch die Zugabe von lithiiertem TVC zu einer auf  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von N,N-Dimethylcarbamoylchlorid in THF erhalten. Sie fällt als blauviolette Nadeln an, die in PE so gut wie unlöslich sind; dagegen lösen sie sich gut in polaren oder aromatischen Lösungsmitteln.

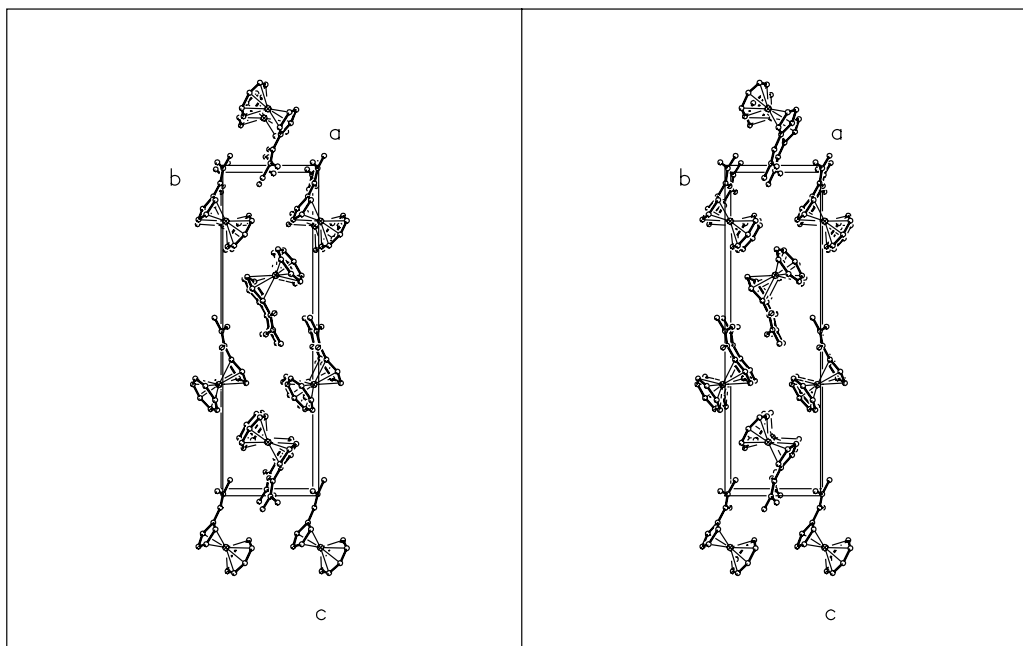
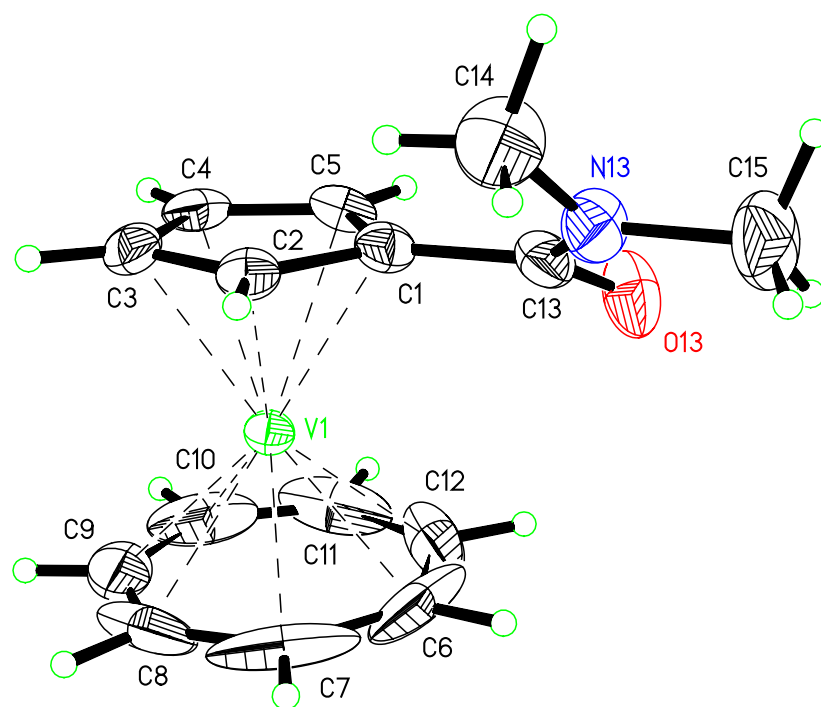


Eine Verwendbarkeit von Trovacenyl[5]carbonsäuredimethylamid **15** zur Synthese von Bis([5]trovacenyl)keton **32** durch die Umsetzung mit lithiiertem Trovacen ist allerdings nicht gegeben. Hierbei wird ein recht schwierig aufzureinigendes Gemisch verschiedener Produkte erhalten, aus dem nur sehr wenig Bis([5]trovacenyl)keton **32** isoliert werden kann. Aus Toluol konnten für eine Kristallstrukturanalyse geeignete, violette Kristalle von **15** in Form langer Plättchen erhalten werden.

### 2.2.2 Kristallstruktur von N,N-Dimethylaminocarbonyl-[5]trovacen **15**

Trovacen[5]carbonsäuredimethylamid **15** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und den Zellparametern  $a = 6.332(1)\text{ \AA}$ ,  $b = 7.711(1)\text{ \AA}$ ,  $c = 26.615(2)\text{ \AA}$ . Das Zellvolumen

beträgt  $1299.4(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ . Tab. 6 fasst ausgewählte Bindungslängen zusammen, einige Bindungswinkel und Torsionswinkel sind in Tab. 7 und Tab. 8 wiedergegeben.



**Abb. 12:** Molekülstruktur und Stereobild der Elementarzelle von N,N-Dimethylaminocarbonyl-[5]trovacen **15**

**Tab. 6:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) für N,N-Dimethylaminocarbonyl-[5]trovacen **15**

V(1)-C(1)	2.273(2)	V(1)-C(6)	2.139(4)
V(1)-C(2)	2.274(2)	V(1)-C(7)	2.160(3)
V(1)-C(3)	2.271(3)	V(1)-C(8)	2.169(4)
V(1)-C(4)	2.260(2)	V(1)-C(9)	2.174(3)
V(1)-C(5)	2.253(3)	V(1)-C(10)	2.166(3)
<u>V(1)-Cp gemittelt</u>	<u>2.266(3)</u>	V(1)-C(11)	2.153(3)
C(1)-C(2)	1.431(4)	V(1)-C(12)	2.144(3)
C(1)-C(5)	1.427(4)	<u>V(1)-Tr gemittelt</u>	<u>2.158(4)</u>
C(2)-C(3)	1.413(4)	C(6)-C(7)	1.412(9)
C(3)-C(4)	1.407(4)	C(6)-C(12)	1.417(9)
C(4)-C(5)	1.400(4)	C(7)-C(8)	1.397(8)
<u>C-C Cp gemittelt</u>	<u>1.416(4)</u>	C(8)-C(9)	1.344(8)
		C(9)-C(10)	1.330(8)
C(1)-C(13)	1.489(4)	C(10)-C(11)	1.344(7)
O(13)-C(13)	1.232(3)	C(11)-C(12)	1.378(8)
N(13)-C(13)	1.356(3)	<u>C-C Tr gemittelt</u>	<u>1.375(9)</u>
N(13)-C(14)	1.455(4)		
N(13)-C(15)	1.458(4)		

**Tab. 7:** Ausgewählte Bindungswinkel (deg) für N,N-Dimethylaminocarbonyl-[5]trovacen **15**

C(13)-N(13)-C(15)	117.8(3)	C(13)-N(13)-C(14)	125.8(3)
O(13)-C(13)-N(13)	121.2(2)	O(13)-N(13)-C(15)	115.3(3)
N(13)-C(13)-C(1)	118.9(2)	O(13)-C(13)-C(1)	119.9(2)

**Tab. 8:** Ausgewählte Torsionswinkel (deg) für N,N-Dimethylaminocarbonyl-[5]trovacen **15**

C(15)-N(13)-C(13)-O(13)	-1.9(4)	C(14)-N(13)-C(13)-O(13)	165.7(3)
C(15)-N(13)-C(13)-C(1)	179.3(3)	C(14)-N(13)-C(13)-C(1)	-13.1(5)
C(2)-C(1)-C(13)-O(13)	148.0(3)	C(5)-C(1)-C(13)-O(13)	-30.4(4)
C(5)-C(1)-C(13)-N(13)	148.4(3)	C(2)-C(1)-C(13)-N(13)	-33.2(4)

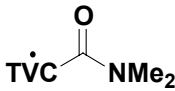
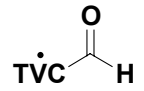
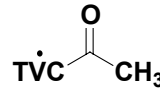
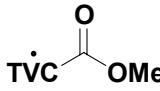

Abb. 12 zeigt die Molekülstruktur von N,N-Dimethylaminocarbonyl-[5]trovacen **15** sowie eine stereobildliche Darstellung der Elementarzelle. Die strukturellen Eigenschaften der Trovacenyleinheit zeigen innerhalb der Fehlergrenzen keine unüblichen Abweichungen. Die Carboxamid-Gruppe zeigt nur eine geringe Abweichung von der Coplanarität mit dem Cyclopentadienylring, was vermutlich auf Packungseffekte zurückzuführen ist. Die Länge der Bindung zwischen dem Carbonyl-Kohlenstoff und Stickstoff der Dimethylamid-Gruppe

zeigt mit 135.6 pm erwartungsgemäß partiellen Doppelbindungscharakter<sup>62,63</sup>, entsprechend ist die Carboxamid-Gruppe annähernd planar, denn die Winkelsumme beträgt 359°. In beiden Befunden manifestiert sich die Möglichkeit des freien Elektronenpaares am Stickstoff, mit der Carbonylgruppe in Resonanz zu treten.

### 2.2.3 EPR-Spektroskopie an N,N-Dimethylaminocarbonyl-[5]trovacen **15**

N,N-Dimethylaminocarbonyl-[5]trovacen **15** wurde in flüssiger und glasartig erstarrter Lösung EPR-spektroskopisch untersucht, wodurch typische Spektren erhalten wurden, die von der <sup>51</sup>V-Hyperfeinkopplung geprägt sind. Die acht Hyperfeinlinien zeigen keine Protonenhyperfeinaufspaltung. Die Auswertung der Spektren erfolgte durch Simulationen, durch die die Werte für  $g_{\text{iso}} = \langle g \rangle$ ,  $a(^{51}\text{V})$ , sowie für  $g_{\perp}$ ,  $g_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}(^{51}\text{V})$  und  $A_{\parallel}(^{51}\text{V})$  erhalten wurden. Die Ergebnisse sind in Tab. 9 den jeweiligen Werten von Acetyl-[5]trovacen **13**, Trovacen[5]aldehyd **12**, Trovacen[5]carbonsäuremethylester **14** und Trovacen **2** zum Vergleich gegenübergestellt und wurden schon in Kap. 2.1.3 erwähnt.

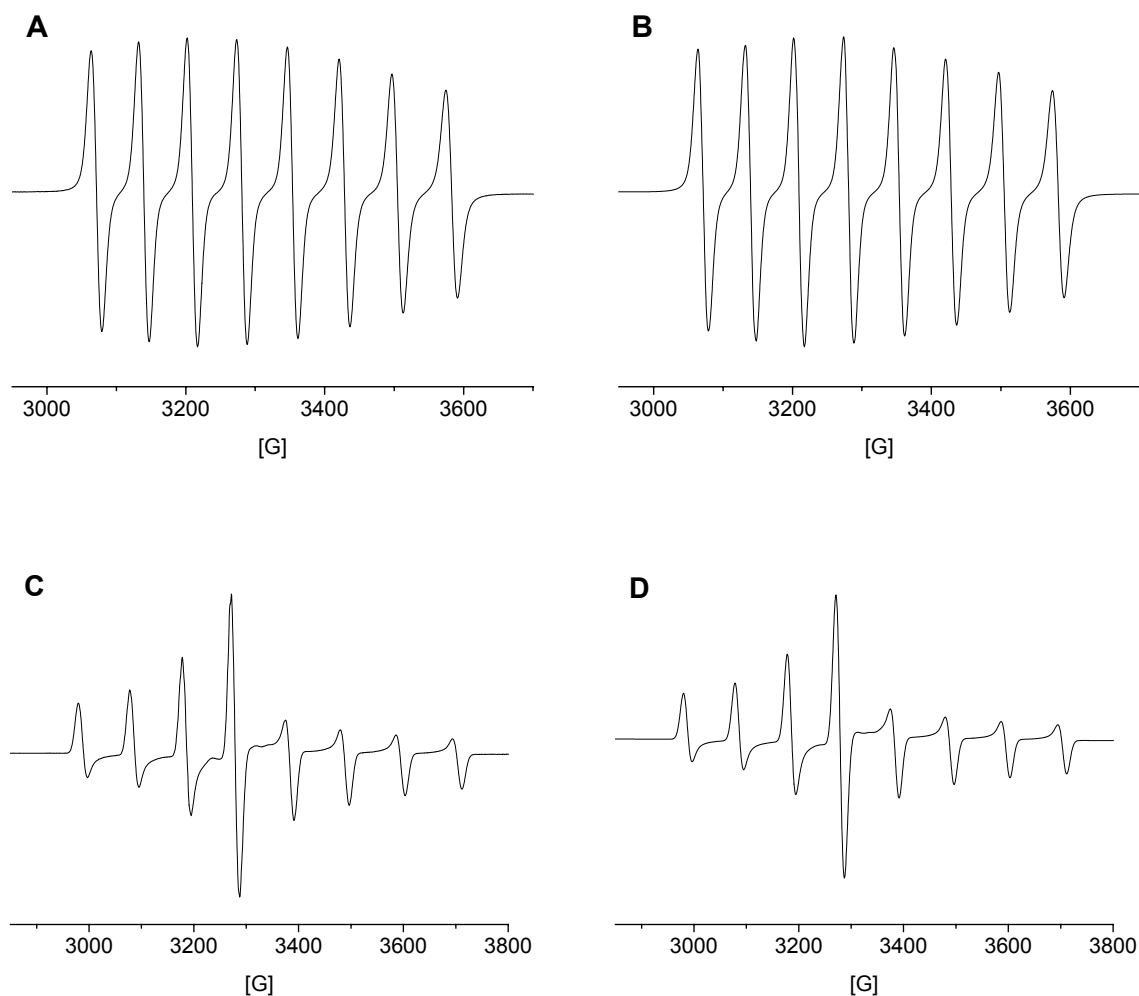
**Tab. 9:** EPR-Parameter

					
	<b>15</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>2</b>
$\langle g \rangle$	<b>1.9828</b>	1.9817	1.9865	1.9868	1.9876
$a(^{51}\text{V})$ [mT]	<b>-7.3</b>	-7.34	-7.3	-7.31	-6.98
$g_{\perp}$	<b>1.9732</b>	1.9723	1.9780	1.9754	1.987
$g_{\parallel}^a$	<b>2.0019</b>	2.0005	2.0027	2.0096	2.005
$A_{\perp}$ [mT]	<b>-10.33</b>	-10.37	-10.32	-10.20	-9.61
$A_{\parallel}^b$ [mT]	<b>-1.24</b>	-1.28	-1.26	-1.53	-1.39

<sup>a</sup> berechnet nach  $g_{\parallel} = (3\langle g \rangle - 2g_{\perp})$ ; <sup>b</sup> berechnet nach  $A_{\parallel} = (3\langle a \rangle - 2A_{\perp})$

Die Diskussion der experimentellen Befunde schließt sich der für Trovacen[5]aldehyd angestellten Argumentation an. Trovacenyl[5]carbonsäuredimethylamid **15** nimmt entsprechend der geringeren Gruppenelektro negativität der Carboxamid-Gruppe eine Zwischenstellung zwischen Trovacen[5]aldehyd **12** und Acetyl-[5]trovacen **13** ein.

Abb. 13 zeigt die experimentellen EPR-Spektren sowie die zugehörigen Simulationen.



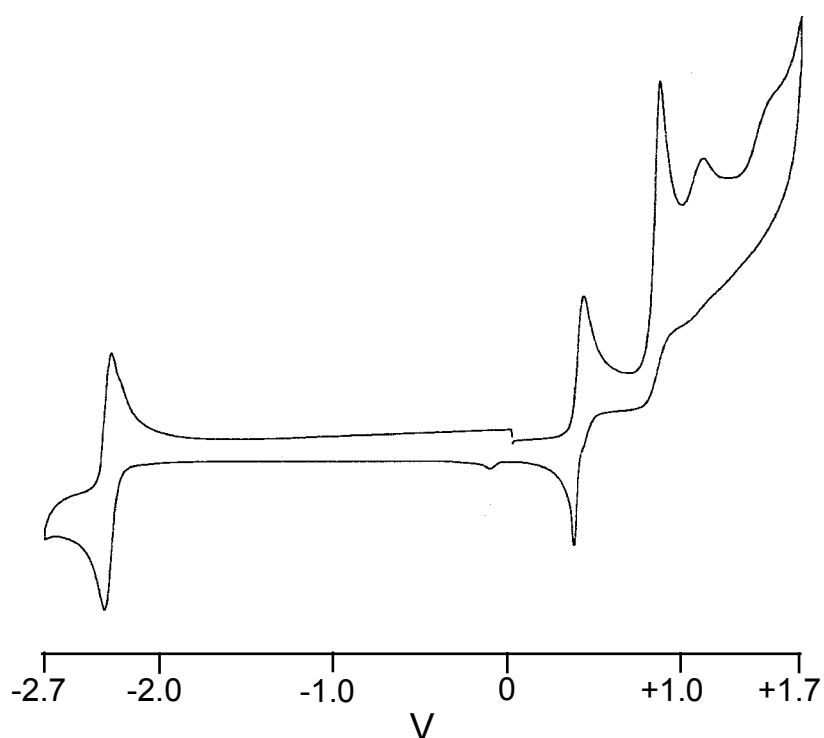
**Abb. 13:** A) Experimentelles EPR-Spektrum von N,N-Dimethylaminocarbonyl-[5]trovacen **15** in flüssiger Lösung (Toluol) bei 294 K ( $f = 9.2418$  GHz), B) Simulation von Spektrum A), C) experimentelles EPR-Spektrum in glasartig erstarrter Lösung (Toluol) bei 120 K ( $f = 9.2496$  GHz), D) Simulation von Spektrum C.

#### 2.2.4 Cyclovoltammetrie an N,N-Dimethylaminocarbonyl-[5]trovacen **15**

N,N-Dimethylaminocarbonyl-[5]trovacen **15** wurde unter den im experimentellen Teil näher beschriebenen Bedingungen cyclovoltammetrisch untersucht. Das hierdurch erhaltene Cyclovoltammogramm zeigt reversible Oxidation und Reduktion des Vanadiumzentrums zum Kation bzw. zum Anion. Eine zweite, irreversible Oxidation der Verbindung erfolgt bei einem vergleichsweise niedrig liegenden Potential von  $E_{pa} = 0.864$  V, gefolgt von einer dritten, ebenfalls irreversiblen Oxidation bei  $E_{pa} = 1.106$  V. Die reversible Erstoxidation ist gegenüber Trovacen um rund 130 mV in die anodische



Richtung verschoben, was auf den elektronenziehenden Effekt der Carboxamid-Gruppe zurückzuführen ist. Dies ist auch der Grund für die anodische Verschiebung des Halbstufenpotentials der Reduktion zum Anion, wobei die gleichzeitige Möglichkeit zur Delokalisierung der negativen Ladung über die Carbonylfunktion die Reduktion um 220 mV erleichtert. Im Falle der Reduktion ist festzustellen, dass je nach Scanrichtung eine kleine Schulter bei  $E_{pc} = -2.315$  V festzustellen ist. Diese tritt bei kathodischem Potentialdurchlauf in Erscheinung und ist beim Umkehrvorschub in der Regel nicht mehr aufgelöst. Interessanterweise ist auf der Seite der Reduktion nicht die gewöhnlich bei Carbonylverbindungen des Trovacens auftretende ligandenzentrierte Elektronenübertragung bei etwa  $-2$  V zu finden. Dies ist ein Hinweis auf das Ausmaß der Delokalisierung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff über das (N-C=O)- $\pi$ -System. Abb. 14 gibt das für N,N-Dimethylaminocarbonyl-[5]trovacen **15** erhaltene Cyclovoltammogramm wieder.



**Abb. 14:** Cyclovoltammogramm für N,N-Dimethylaminocarbonyl-[5]trovacen **15**

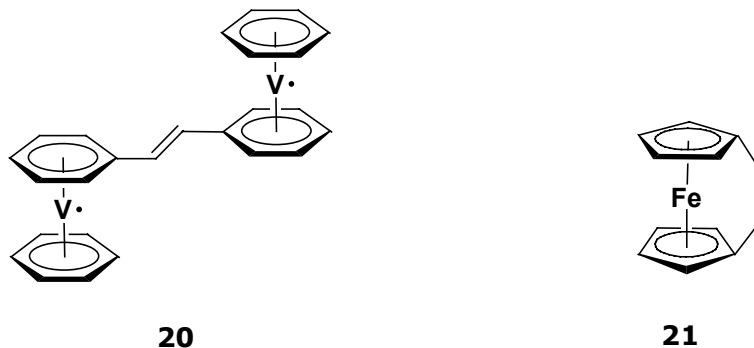
**Tab. 10:** Elektrochemische Daten von N,N-Dimethylaminocarbonyl-[5]trovacen **15** (Redoxpotentiale  $E_{1/2}$  [V], Peakseparationen  $\Delta E_p$  [mV], Peakstromverhältnisse  $r = i_{pa}/i_{pc}$ ), gemessen in DME/0.1 M TBAP, vs. SCE,  $v = 0.1$  V/s,  $T = -35$  °C

$E_{1/2}^{(+/0)}$	$\Delta E_p^a$	$r = i_{pa}/i_{pc}$	$E_{pa}^{(2+/+)}$	$E_{pa}^{(3+/2+)}$	$E_{1/2}^{(0/-)}$	$\Delta E_p^a$	$r = i_{pa}/i_{pc}$
0.393 V	64 mV	1	0.864 V	1.106 V	-2.330 V	64 mV	1

<sup>a</sup>  $\Delta E_p = (E_{pc} - E_{pa})$

## 2.3 Carbonylsubstituierte Derivate des Bis( $\eta^6$ -benzol)vanadiums **1**

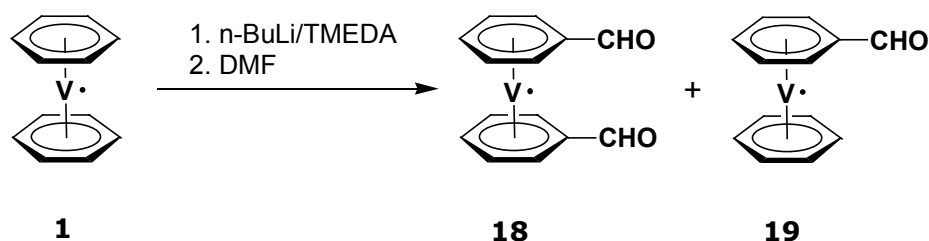
Da sich Trovacen[5]aldehyd **12** als wichtige Ausgangsverbindung zur Synthese weiterer, vor allem auch zweikerniger Trovacenderivate erweist, erscheint es reizvoll, einen ähnlichen Zugang zu analogen Zweikernkomplexen des Bis( $\eta^6$ -benzol)vanadiums **1** zu finden. Für Bis( $\eta^6$ -benzol)chrom **3** ist eine vergleichsweise große Anzahl carbonylsubstituierter Derivate bekannt<sup>64,65,167</sup>, unter denen allerdings die Verbindungen Bis(formyl- $\eta^6$ -benzol)chrom **16** und (Formyl- $\eta^6$ -benzol)( $\eta^6$ -benzol)chrom **17** bislang wenig Verwendung finden<sup>66</sup>. Die beiden entsprechenden Vanadiumkomplexe sind bisher erstaunlicherweise nicht beschrieben worden. Da Bis(formyl- $\eta^6$ -benzol)vanadium **18** und (Formyl- $\eta^6$ -benzol)( $\eta^6$ -benzol)vanadium **19** als potentielle Edukte für eine Anzahl weiterer interessanter Verbindungen einzuschätzen sind, wurden die beiden Verbindungen synthetisiert und charakterisiert. Neben zweikernigen Derivaten des Bis( $\eta^6$ -benzol)vanadiums **1** wie  $\mu$ -[1,2-Di( $\eta^6$ -phenyl)ethylen]bis[( $\eta^6$ -benzol)vanadium] **20** erschien auch Synthese und Studium einer dem ansa-(Vinylen)ferrocen<sup>67</sup> **21** analogen Vanadiumverbindung besonders interessant.



### 2.3.1 Synthese und Eigenschaften von Bis(formyl- $\eta^6$ -benzol)vanadium **18** und (Formyl- $\eta^6$ -benzol)( $\eta^6$ -benzol)vanadium **19**

Bis(formyl- $\eta^6$ -benzol)vanadium **18** und (Formyl- $\eta^6$ -benzol)( $\eta^6$ -benzol)vanadium **19** werden durch Metallierung von Bis( $\eta^6$ -benzol)vanadium **1** mit *n*-BuLi/TMEDA und nachfolgender Reaktion mit DMF gewonnen. Die Trennung der beiden Verbindungen erfolgt durch Säulenchromatographie. Bis(formyl- $\eta^6$ -benzol)vanadium **18** fällt bei der Reaktion in vergleichsweise guter Ausbeute von 26 % an und stellt einen schwarz-violetten Feststoff dar, der sich mäßig mit dunkelbrauner Farbe in polaren und aromatischen Lösungsmitteln löst. In polaren Donorlösungsmitteln wie THF und DME zersetzt sich die Verbindung langsam, in der Wärme schneller und unter Abscheidung

eines schwarzen Niederschlages. Dasselbe gilt auch für (Formyl- $\eta^6$ -benzol)( $\eta^6$ -benzol)vanadium **19**, welches bei der gleichen Reaktion in einer Ausbeute von 3 % als schwarzbrauner Feststoff erhalten wird und sich gut mit rotbrauner Farbe in aromatischen Lösungsmitteln löst, sich beim Erwärmen aber langsam zersetzt. Beide Verbindungen sind auch als Feststoffe bei Raumtemperatur nicht lange stabil und müssen kühl aufbewahrt werden. Bis(formyl- $\eta^6$ -benzol)vanadium **18** kristallisierte durch Abkühlen einer toluolischen Lösung in sehr dunklen, roten Kristallen, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren.



Aufgrund der Eigenschaft beider Verbindungen, sich in polaren Lösungsmitteln zu zersetzen, war es nicht möglich, aussagefähige Cyclovoltammogramme der Verbindungen aufzunehmen. Ebenso scheiterten Versuche zur reduktiven Kupplung des Bis(formyl- $\eta^6$ -benzol)vanadium **18**, das sich unter den Bedingungen der Reaktion vollständig zersetzte.

### 2.3.2 Kristallstruktur von Bis(formyl- $\eta^6$ -benzol)vanadium **18**

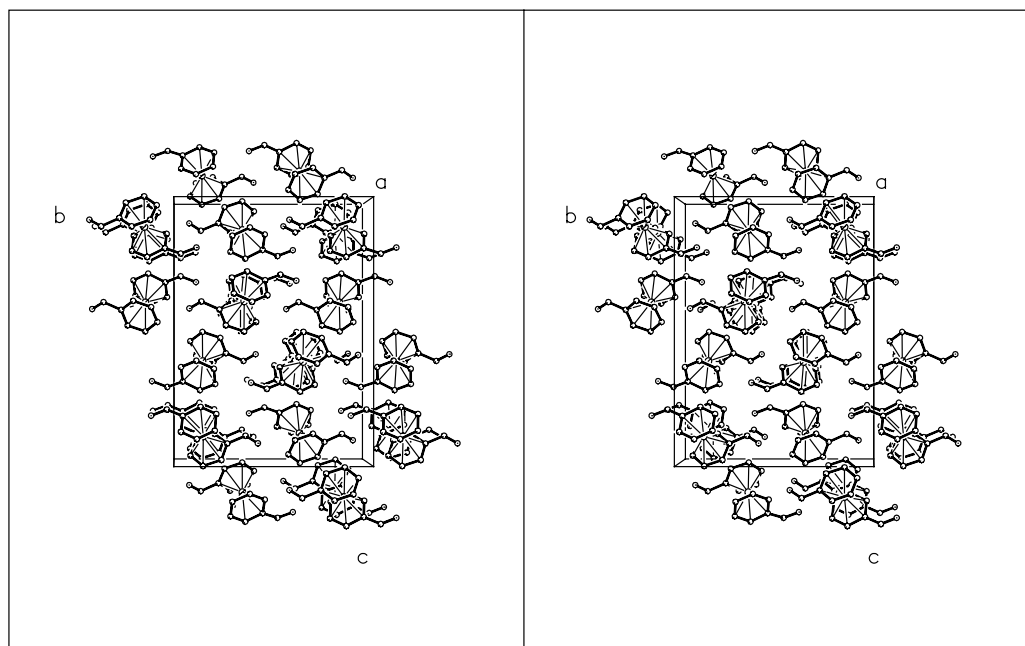
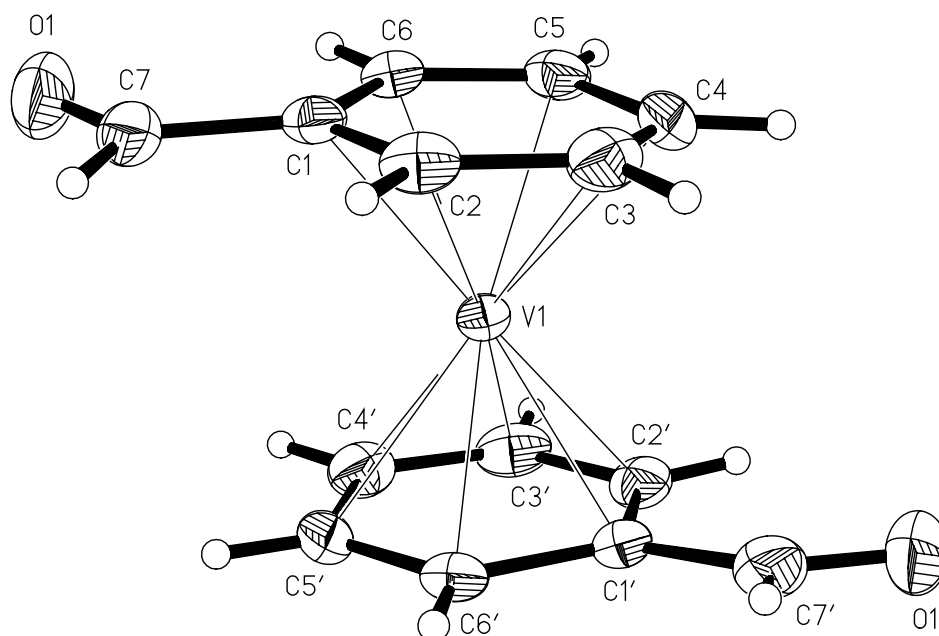
Bis(formyl- $\eta^6$ -benzol)vanadium **18** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbc<sub>a</sub> mit acht Formeleinheiten ( $Z = 8$ ) in der Elementarzelle, welche die Parameter  $a = 7.933(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.377(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.451(1) \text{ \AA}$  aufweist. Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturanalyse finden sich im Anhang zu dieser Arbeit.

Abbildung 15 gibt die Molekülstruktur und die Ansicht der Elementarzelle wieder; ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel sind in den Tabellen 11 - 13 aufgeführt.

Die Verbindung kristallisiert als Racemat, wie aus der Orientierung der Formylgruppen zu ersehen ist. Die Benzolringe nehmen weder eine exakte ekliptische noch eine gestaffelte Konformation ein, und die Formylgruppen befinden sich auch nicht in einer genauen Transoid-Konformation. Vielmehr beträgt der Diederwinkel zwischen den Atomen C(7) und C(7') und den Ringzentren  $133.4^\circ$ . Die Atome der Carbonylgruppen sind nur wenig aus der Ebene der Benzolringe herausgedreht, wie aus den Torsionswinkeln in Tab. 13 ersichtlich ist. Die Längen der Bindungen, welche die Carbonylgruppen mit den

aromatischen Ringen verknüpfen, weisen mit 145 pm auf eine Konjugation der C=O-Doppelbindung mit dem  $\pi$ -System der Benzolringe hin.

Die Bindungslängen innerhalb der Ringe und zum Vanadium nehmen im Rahmen der Fehlergrenzen die üblichen Werte für BBV-Derivate an.



**Abb. 15:** Molekülstruktur und Stereobild der Elementarzelle von Bis(formyl- $\eta^6$ -benzol)vanadium **18**

**Tab. 11:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) für Bis(formyl- $\eta^6$ -benzol)vanadium **18**

V(1)-C(1)	2.1809(17)	V(1)-C(1')	2.1622(16)
V(1)-C(2)	2.1898(19)	V(1)-C(2')	2.2033(19)
V(1)-C(3)	2.2145(19)	V(1)-C(3')	2.226(2)
V(1)-C(4)	2.1954(19)	V(1)-C(4')	2.2063(19)
V(1)-C(5)	2.2292(18)	V(1)-C(5')	2.2285(18)
V(1)-C(6)	2.2241(17)	V(1)-C(6')	2.2004(18)
<u>V-C(Bz) gemittelt</u>	<u>2.2057(19)</u>	<u>V-C'(Bz) gemittelt</u>	<u>2.2045(19)</u>
C(1)-C(2)	1.437(3)	C(1')-C(2')	1.427(3)
C(1)-C(6)	1.428(2)	C(1')-C(6')	1.437(3)
C(2)-C(3)	1.403(3)	C(2')-C(3')	1.400(3)
C(3)-C(4)	1.421(3)	C(3')-C(4')	1.414(3)
C(4)-C(5)	1.421(3)	C(4')-C(5')	1.413(3)
C(5)-C(6)	1.395(3)	C(5')-C(6')	1.401(3)
<u>C-C gemittelt</u>	<u>1.418(3)</u>	<u>C-C gemittelt</u>	<u>1.415(3)</u>
C(1)-C(7)	1.458(3)	C(1')-C(7')	1.452(3)
C(7)-O(1)	1.218(3)	C(7')-O(1')	1.212(3)
C(7)-H(7)	1.00(2)	C(7')-H(7')	0.95(3)

**Tab. 12:** Ausgewählte Bindungswinkel (deg) für Bis(formyl- $\eta^6$ -benzol)vanadium **18**

C(2)-C(1)-C(7)	120.46(17)	C(2')-C(1')-C(7')	121.14(18)
C(6)-C(1)-C(7)	120.51(17)	C(6')-C(1')-C(7')	119.40(19)
C(1)-C(7)-H(7)	115.2(13)	C(1')-C(7')-H(7')	122.9(15)
O(1)-C(7)-C(1)	125.48(19)	O(1')-C(7')-C(1')	124.8(3)
O(1)-C(7)-H(7)	119.3(13)	O(1')-C(7')-H(7')	112.3(15)

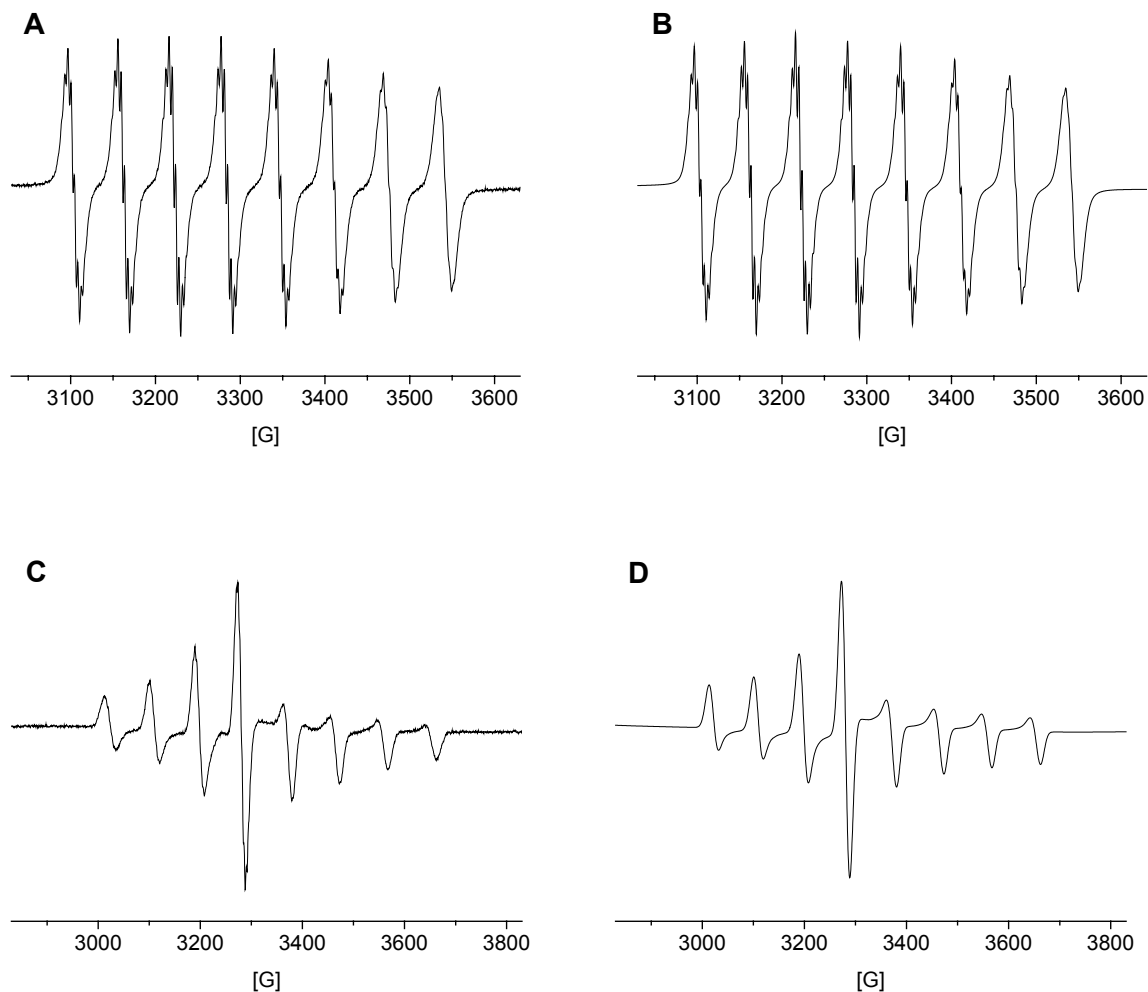
**Tab. 13:** Ausgewählte Torsionswinkel (deg) für Bis(formyl- $\eta^6$ -benzol)vanadium **18**

C(7)-C(1)-C(2)-C(3)	175.78(17)	C(7)-C(1)-C(6)-C(5)	174.61(17)
C(2)-C(1)-C(7)-O(1)	176.4(2)	C(6)-C(1)-C(7)-O(1)	-5.9(3)
C(7')-C(1')-C(2')-C(3')	172.64(18)	C(7')-C(1')-C(6')-C(5')	172,80(17)
C(2')-C(1')-C(7')-O(1')	-9.3(3)	C(6')-C(1')-C(7')-O(1')	175.1(2)

### 2.3.3 EPR-Spektroskopie an Bis(formyl- $\eta^6$ -benzol)vanadium **18** und (Formyl- $\eta^6$ -benzol)( $\eta^6$ -benzol)vanadium **19**

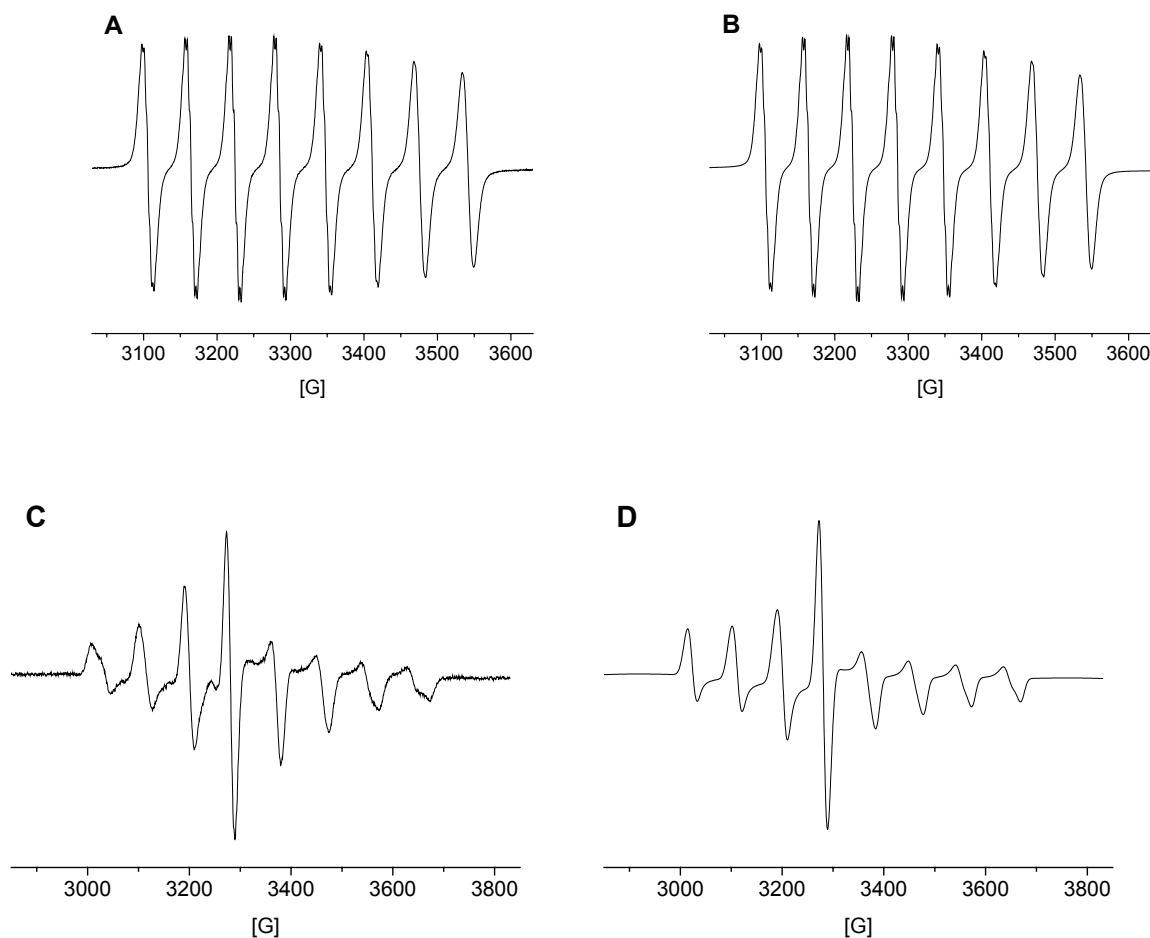
Bis( $\eta^6$ -benzol)vanadium **1** besitzt wie Trovacen **2** die Grenzorbinale-Konfiguration  $(e_{2g}^4)(a_{1g}^1)(e_{1g}^0)$  und damit einen  $^2A_{1g}$ -Grundzustand. Das einfach besetzte  $a_{1g}$ -Orbital besitzt zu 90 %  $V(d_z^2)$ -Charakter. Die EPR-Spektren von Bis( $\eta^6$ -benzol)vanadium **1** sind von der  $^{51}\text{V}$ -Hyperfeinkopplung geprägt ( $I = 7/2$ ), so dass ein Hyperfeinaufspaltungsmuster von acht Linien erhalten wird. Da die Hyperfeinkopplung durch die Polarisierung der inneren s-Orbitale zustande kommt, ist ihr ein negatives Vorzeichen zuzuordnen<sup>30,31</sup>. Wie im Fall von Trovacen **2** zeigen die Spektren eine Abhängigkeit der Linienbreiten von der magnetischen Quantenzahl  $m_I$  des Vanadiumkernes, die sich bei höherem Magnetfeld bemerkbar macht und ihre Ursache in der langsamen Molekülbewegung in Lösung hat, so dass die Anisotropien der axialsymmetrischen g- und A-Tensoren unvollständig ausgemittelt werden<sup>29</sup>. Interessanterweise ist die Superhyperfeinkopplung mit den Ringprotonen in der Regel gut aufgelöst und impliziert die Delokalisierung von Spindichte in die 1s-Orbitale der Protonen<sup>68,69</sup>. Durch Substitution der Benzolringe wird die Auflösung häufig geringer, da infolge der niedrigeren Symmetrie mehrere Sätze inäquivalenter Protonen auftreten.

Die beiden Verbindungen Bis(formyl- $\eta^6$ -benzol)vanadium **18** und (Formyl- $\eta^6$ -benzol)( $\eta^6$ -benzol)vanadium **19** wurden in flüssiger und glasartig erstarrter Lösung (Toluol) EPR-spektroskopisch untersucht. In beiden Spektrensätzen ist die  $^{51}\text{V}$ -Hyperfeinwechselwirkung von der Kopplung der Ringprotonen überlagert, die im Fall der monosubstituierten Verbindung bei der gleichen Temperatur besser aufgelöst ist. Hier sind acht Superhyperfeinlinien im Abstand von 3.9 G zu erkennen, während es im Fall von Bis(formyl- $\eta^6$ -benzol)vanadium **18** nur sieben Superhyperfeinlinien im Abstand von 3.2 G sind. Zu höherem Feld nimmt allerdings in beiden Spektren der Einfluss der Anisotropie zu, so dass die Auflösung geringer wird, ferner sind durch Überlagerung nicht alle Superhyperfeinlinien zu erkennen. Die Auswertung der Spektren erfolgte durch Simulationen, die jeweils neben den experimentellen Spektren in Abb. 16 und 17 dargestellt sind. Die erhaltenen Parameter sind in Tab. 14 mit den Werten von BBV **1** zusammengefasst.



**Abb. 16:** A) Experimentelles EPR-Spektrum von (Formyl- $\eta^6$ -benzol)( $\eta^6$ -benzol)vanadium **19** in flüssiger Lösung (Toluol) bei 300 K ( $f = 9.2323$  GHz), B) Simulation für Spektrum A), C) Experimentelles EPR-Spektrum in glasartig erstarrter Lösung (Toluol) bei 120 K ( $f = 9.2480$  GHz), D) Simulation für Spektrum C)

Die Simulation der Spektren gelingt am besten mit orthorhombischen g- und A-Tensoren, wenn auch die Abweichung von der axialen Symmetrie nur gering ist. Entsprechend der Substitutionsmuster wurden unterschiedlich große  $a(^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten erhalten. Im Fall von (Formyl- $\eta^6$ -benzol)( $\eta^6$ -benzol)vanadium **19** ist eine geringe Zunahme der Protonenkopplungskonstanten im substituierten Benzolring zu beobachten, was dem Trend folgt, der auch bei den EPR-Spektren von methylierten Derivaten des Bis( $\eta^6$ -benzol)chrom-Kations festgestellt wird <sup>70</sup>.

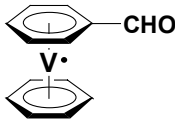
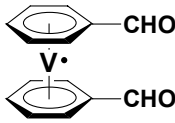
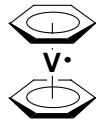


**Abb. 17:** A) Experimentelles EPR-Spektrum von Bis(formyl- $\eta^6$ -benzol)vanadium **18** in flüssiger Lösung (Toluol) bei 300 K ( $f = 9.2444$  GHz), B) Simulation für Spektrum A), C) Experimentelles EPR-Spektrum in glasartig erstarrter Lösung (Toluol) bei 120 K ( $f = 9.2481$  GHz), D) Simulation für Spektrum C)

Aus den Ergebnissen ist weiter zu erkennen, dass die isotrope Hyperfeinkopplung durch die Substitution der Benzolringe mit Carbonylgruppen nur wenig beeinflusst wird. Für die senkrechten Komponenten der  $g$ - und  $A$ -Tensoren sind betragsmäßige Verkleinerungen festzustellen, ein Befund, der seine Ursache in der auch schon bei Trovacen[5]aldehyd beschriebenen Symmetrierniedrigung des Komplexes hat. Durch die Einführung von ein bzw. zwei elektronegativen Substituenten wird die zweifache Entartung der  $e_g$ -Orbitale aufgehoben, während die energetische Lage des  $a_{1g}$ -Orbitals unbeeinflusst bleibt. Indem eines der beiden ursprünglichen  $e_g$ -Orbitale energetisch abgesenkt wird, verringert sich auch der Energieabstand  $\Delta E$  zwischen HOMO und LUMO, was nach  $g_{\perp} = g_e - 6\lambda/\Delta E$  zu einer Verkleinerung von  $g_{\perp}$  führt.



**Tab. 14:** EPR-Parameter von (Formyl- $\eta^6$ -benzol)( $\eta^6$ -benzol)vanadium **19** und Bis(formyl- $\eta^6$ -benzol)vanadium **18** in flüssiger und glasartig erstarrter Lösung (Toluol)

	 <b>19</b>	 <b>18</b>	 <b>1</b>
<b><math>g_{iso}</math></b>	1.9838	1.9858	1.987
<b><math>a(^{51}V)</math></b>	-62.6 G	-62.2 G	-62.7 G
<b><math>a(^1H)</math></b>	3.4 G (6H)	3.1 G (2H)	4.1 G
<b><math>a(^1H)</math></b>	4.4 G (5H)	3.2 G (4H)	
<b><math>a(^1H)</math></b>		4.5 G (4H)	
<b><math>A_x (A_{\perp})</math></b>	-91.4 G	-91.0 G	-92.7 G
<b><math>A_y</math></b>	-91.4 G	-91.6 G	
<b><math>A_z (A_{\parallel})</math></b>	-9.3 G	-9.5 G	-7.1 G
<b><math>g_x (g_{\perp})</math></b>	1.9814	1.9799	1.9797
<b><math>g_y</math></b>	1.9749	1.9767	
<b><math>g_z (g_{\parallel})</math></b>	1.9968	1.9986	1.998

### 3. Zweikernkomplexe mit sp-hybridisierten Brückenliganden

Wird ein zweikerniger Metallkomplex aus zwei redoxaktiven und spintragenden Zentralmetallen aufgebaut, so sind häufig Wechselwirkungen zwischen den beiden Metallen zu beobachten. Sofern diese nicht direkt sondern über eine Trenngruppe miteinander verknüpft sind, werden die Art und die Stärke dieser Wechselwirkungen in der Regel durch die Natur des verbrückenden Liganden beeinflusst. Aus dem Kreis der organischen Brückenliganden stellt die Ethingruppe das einfachste Verbrückungsmotiv dar und zeichnet sich durch einige Besonderheiten aus <sup>71,72</sup>. Nur aus sp-hybridisierten C-Atomen aufgebaut, besitzt die Ethingruppe aufgrund der Abwesenheit lateraler Substituenten einen minimalen sterischen Anspruch. An ihren terminalen Positionen erfolgt eine Verknüpfung im Unterschied zu einer Ethylengruppe nur durch eine C-C-Einfachbindung, so dass eine synthetische Verlängerung um weitere Ethingruppen in nur eine räumlich definierte Richtung möglich ist. Solche Oligoethin-Verbindungen können auf

eine beachtliche Länge gebracht werden <sup>73</sup>, die allerdings mit zunehmender Kettenlänge instabiler werden, so dass die terminalen Enden durch sterisch anspruchsvolle, elektropositive Gruppen geschützt werden müssen. Im Fall metallorganischer Endgruppen können zweikernige Komplexe dargestellt werden, deren Brückenliganden aus bis zu zwanzig sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen bestehen <sup>74</sup>. Aufgrund der aus den bindenden Molekülorbitalen resultierenden zylindrischen Ladungsdichteverteilung um die C-C-Achse ist die Überlappung der Molekülorbitale des Ethinliganden mit denen des terminalen Substituenten als rotationsinvariant zu betrachten. Allerdings dürfen auch kurze Oligoethine nicht als starr angesehen werden, sondern stellen recht flexible Brückenliganden dar. In ihrer Fähigkeit als Vermittler intermetallischer Wechselwirkungen stehen Mono- und Oligoethin-Brücken den Ethylengruppen nahe <sup>51</sup>, werden im allgemeinen aber als eher schlechte Überträger von Ladungen und Spin-Spin-Wechselwirkungen angesehen <sup>75</sup>. Möglicherweise hat dies seine Ursache in der großen Variation der Bindungslängen zwischen Einfach- und Dreifachbindungen.

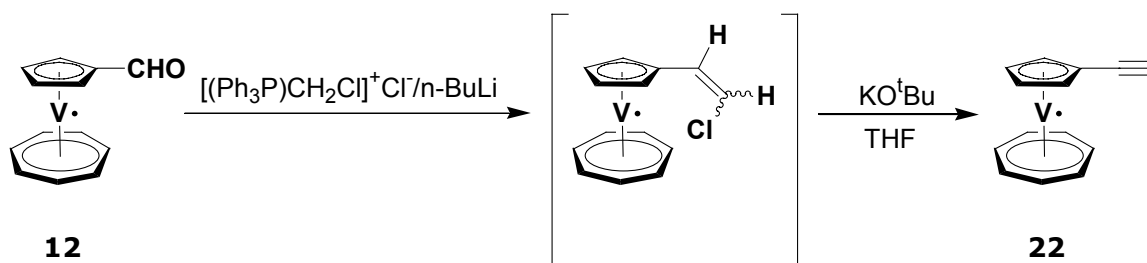
Anhand der im Zuge dieser Arbeit dargestellten, zweikernigen Derivate Bis([5]trovacenyl)acetylen **23**, 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** und 1,4-Bis([5]trovacenylethynyl)benzol **25** werden die aus der Anwesenheit zweier ungepaarter Elektronen entstehenden intermetallischen Wechselwirkungen im Hinblick auf ihre Beeinflussung durch die Art und Länge der Brückenliganden untersucht. Neben der strukturellen Charakterisierung werden die spektroskopischen und magnetischen Befunde durch die Untersuchung der Redoxeigenschaften der drei Verbindungen ergänzt.

## 3.1 Synthesen

### 3.1.1 Synthese von Ethinyl-[5]trovacen (Trovacenyl[5]acetylen) **22**

Ethinyl-[5]trovacen **22** dient neben Trovacen selbst als monomere Referenzsubstanz und wichtiges Edukt für die Synthesen der zweikernigen ethinylverbrückten Derivate. Die Darstellung gelingt ausgehend von Trovacen[5]aldehyd **12** durch *Wittig*-Reaktion mit (Chlormethylen)triphenylphosphoniumchlorid <sup>76,77</sup> und n-BuLi mit anschließender HCl-Eliminierung mit KO<sup>t</sup>Bu in THF. Die Reaktion kann im Eintopf-Verfahren durchgeführt werden und erfordert eine lange Reaktionsdauer beim Eliminierungsschritt, der wegen der Bildung eines Gemisches von E- und Z-2-Chlorvinyl-[5]trovacen meist unvollständig verläuft. Bei der Aufarbeitung kann jedoch nicht umgesetztes 2-Chlorvinyl-[5]trovacen abgetrennt und durch Reaktion mit n-BuLi bei -60 °C und anschließendem Erwärmen auf Raumtemperatur zu Trovacenyl[5]acetylen **22** umgewandelt werden.

Trovacenyl[5]acetylen **22** bildet einen grau-violetten Feststoff, der nach dem Umkristallisieren aus Methylcyclohexan bei tiefer Temperatur in Form dünner Schuppen und Blättchen anfällt und in polaren und unpolaren Lösungsmitteln sehr gut löslich ist. In Lösung ist die Substanz recht luftempfindlich und wird schon nach kurzem Luftkontakt unter Abscheidung des typischen braunen Niederschlags zerstört. Die Verbindung weist als Feststoff und in Lösung einen übelkeitserregenden Geruch auf.



### 3.1.2 Synthese von Bis([5]trovacenyl)acetylen **23**

Zur Darstellung von Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** erscheinen zunächst die Reaktionen von *Sonogashira-Hagihara*<sup>78,79</sup> oder *Negishi-Kumada*<sup>80,81,82</sup> am aussichtsreichsten zu sein, da durch eine Umsetzung von lithiiertem Trovacen mit 1,2-Diod-1,1,2,2-tetrafluorethan ein Rohprodukt erhalten werden kann, das neben Trovacen Iod-[5]trovacen **26** enthält. Näheres zu Iod-[5]trovacen **26** ist im experimentellen Teil zu finden.

Die *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion besteht in der Umsetzung eines endständigen Alkyls mit aromatischen Halogenverbindungen unter Palladiumkatalyse in Gegenwart von CuI und eines Amins, die zur Bildung von Ethynylarenen führt.

Die *Negishi-Kumada*-Reaktion ist eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplung zwischen einem Metallorganyl  $\text{R}_1\text{-M}$  und einer organischen Halogenverbindung  $\text{R}_2\text{-X}$ , bei der die Verwendung eines gegenüber Lithium weniger elektropositiven Metalls zu guten Ausbeuten unter hoher Regio- und Stereospezifität führt. Unter den Halogenverbindungen kommt den Iod-Derivaten in der Reihe  $\text{RI} > \text{ROTf} > \text{RBr} > \text{RCl}$  die höchste Reaktivität zu.

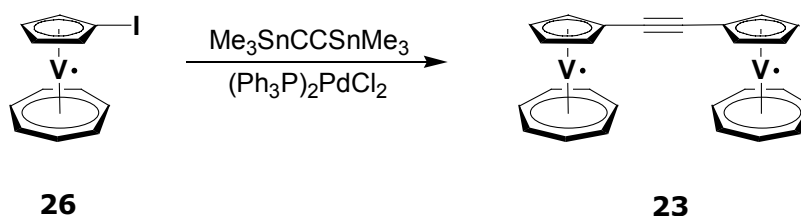
In beiden Reaktionen beruht die katalytische Aktivität des Palladiums auf dem leichten Wechsel zwischen den beiden Oxidationsstufen Pd(0) und Pd(II), sowie auf dem Wechsel der Koordinationszahl auf der Stufe Pd(0). Als geeignete Katalysatoren sind eine Vielzahl an Palladium-Verbindungen bekannt, wie z. B. Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , Bis(dibenzylidenaceton)palladium(II)  $\text{Pd}(\text{dba})_2$ , Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid  $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$  oder [Bis(1,1'-diphenylphosphino)ferrocen]palladiumdichlorid  $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ . Als katalytisch wirksam wird allgemein eine Palladium(0)-

Spezies angesehen, so dass den Palladium(II)-Verbindungen eine Rolle als Präkatalysator zukommt. Die Reduktion erfolgt in situ durch das terminale Alkin oder das Hauptgruppenorganyl<sup>83</sup>.

Beide Reaktionen führen jedoch nicht zum gewünschten Erfolg, da neben Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** in erheblichem Umfang das Nebenprodukt 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** gebildet wird, welches die Isolierung von Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** erheblich erschwert. Alle Versuche führten letztlich nur zur Isolierung des Butadiin-Derivates.

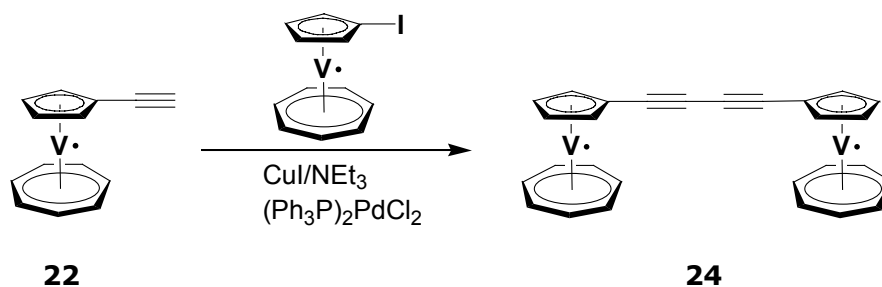
Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** wird daher am besten durch *Stille*-Reaktion<sup>84</sup> von Bis(trimethylstannyl)acetylen mit Iod-[5]trovacen **26** unter Katalyse von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$  in Benzol dargestellt. Trotz schlechter Ausbeute (15 % bezgl. Bis(trimethylstannyl)acetylen) gelingt hier die Isolierung der Produktes viel leichter als bei Kreuzkupplungsreaktionen von Iod-[5]trovacen **26** und Trovacenylacetylen **22**, bei denen immer mit der gleichzeitigen Bildung von 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** zu rechnen ist. Die Reaktion von Iod-[5]trovacen **26** mit Acetylen in Triethylamin unter Zusatz von CuI und  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$  führte dagegen zu keiner Umsetzung.

Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** fällt als dunkelgrüner Feststoff an und bildet aus Toluol schöne rhombische Kristalle. In polaren und unpolaren Lösungsmitteln ist die Substanz so gut wie unlöslich, in Toluol und Benzol ist eine mäßige Löslichkeit nur durch Erhitzen zu erreichen.

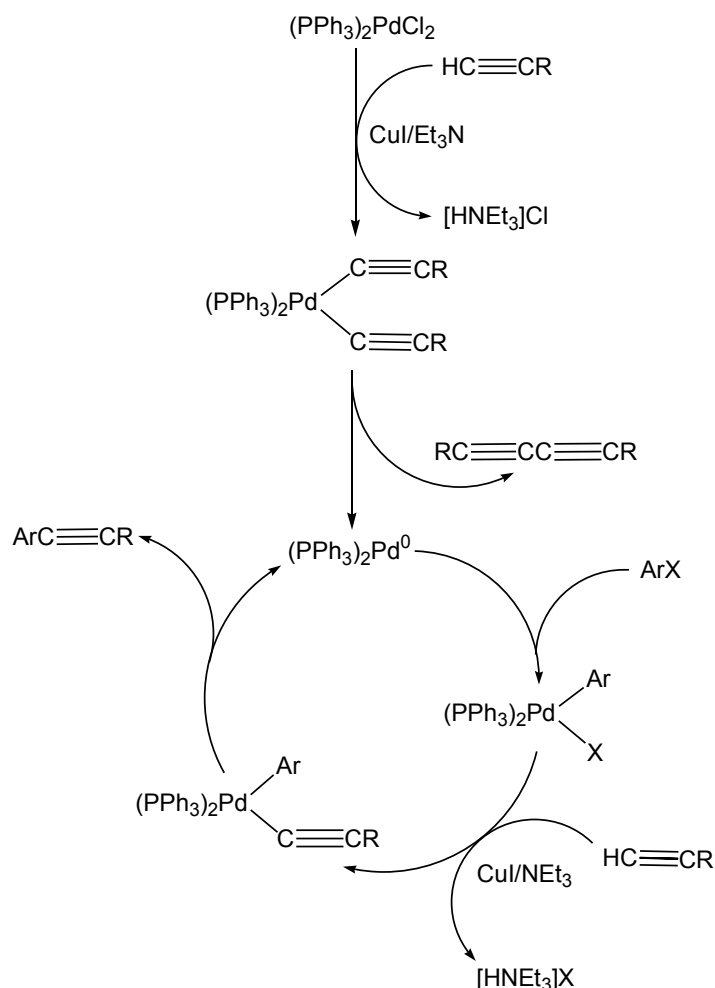


### 3.1.3 Synthese von 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24**

1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** wird bei der Umsetzung von Trovacenyl[5]acetylen **22** mit Iod-[5]trovacen **26** nach *Sonogashira-Hagihara* oder *Negishi-Kumada* erhalten. In beiden Fällen ist 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** eigentlich als Nebenprodukt aufzufassen, da es primär zur Bildung von Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** kommen sollte. Beide Verbindungen fallen jedoch als schwierig zu trennendes Gemisch an, aus dem einzig 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** nach mehrfacher Kristallisation gewonnen werden kann. Die Isolierung von Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** als Reinsubstanz aus der gleichen Reaktion gelingt nicht.



Die erhöhte Ausbeute des Nebenproduktes 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** in den obengenannten Reaktionen ist in gewisser Hinsicht recht aufschlussreich und in der Literatur nicht ohne Beispiel <sup>85,86,87</sup>. Instruktiv ist in diesem Zusammenhang der allgemein akzeptierte Mechanismus der katalytischen Reaktion, der ursprünglich von *Hagihara* et al. <sup>78</sup> vorgeschlagen wurde.



Der Prozess kann in zwei Teile zerlegt werden, von denen der eine die Bildung des Katalysators, der andere den Katalysezyklus darstellt. Die Bildung des Diins resultiert als Nebenprodukt aus der Reaktion des  $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$  mit dem Alkynyl-Cuprat, welche zur Bildung der Spezies Bis(triphenylphosphin)bis(ethynyl)palladium(II) führt. Die reduktive

Eliminierung des Butadiins ergibt „(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd<sup>0</sup>“, die Reduktion von Pd(II) zu Pd(0) geht daher mit einer oxidativen Kupplung von zwei Äquivalenten Alkin einher. Der erste Schritt des Katalysezyklus besteht dann in der oxidativen Addition der elektrophilen Halogenverbindung ArX an die Spezies „(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd<sup>0</sup>“, gefolgt von der Transmetallierung, die zu (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(Ar)(Ethinyl) führt. Anschliessende reduktive Eliminierung regeneriert die Pd(0)-Spezies. Die genaue Rolle des Kupfers ist jedoch noch nicht vollständig geklärt, insbesondere was die Bildung von Kupfer(I)-Acetylidene angeht<sup>88,89</sup>.

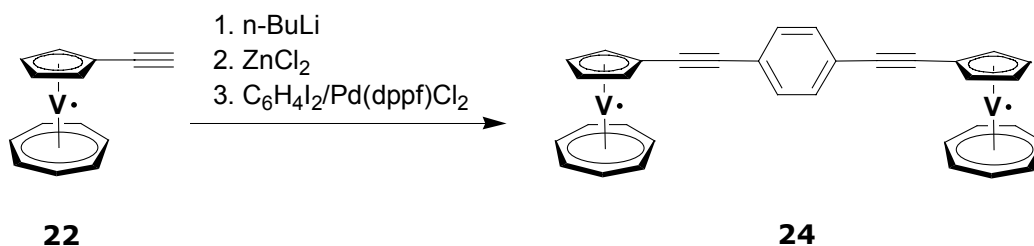
Systematische Untersuchungen des Reduktionsprozesses, der von Pd(II) zu Pd(0) führt, ergeben, dass die Bildung des Butadiins auf die Anwesenheit eines Oxidationsmittels zurückzuführen ist<sup>90</sup>. Schon ein kurzzeitiger Luftkontakt der Reaktionsmischung (2 min) führt zu einer signifikanten Erhöhung der Ausbeute an Butadiin.

Im vorliegenden Fall impliziert das Ergebnis der Reaktionen, die zur Isolierung von 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** führten, entweder jedesmal einen Lufteinbruch bei den durchgeführten Versuchen oder die Anwesenheit eines anderen Oxidationsmittels. Hier kann das Iod-[5]trovacen **26** in Betracht gezogen werden, welches nur als nicht vollständig gereinigtes Edukt zu erhalten war, und das möglicherweise bei längerer Lagerung Iod freisetzt. Gelegentlich wird Iod auch als Oxidationsmittel bei der *Sonogashira*-Reaktion eingesetzt, um die Reaktion in Richtung des Produktes der „Homokupplung“ zu führen<sup>91</sup>. Immerhin wurde bei der Darstellung von 1,4-Bis([5]trovacenylethinyl)benzol **25** kein Hinweis auf eine Bildung von 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** erhalten, so dass die Verwendung von Iod-[5]trovacen **26** als Voraussetzung für dessen Bildung angesehen werden kann.

1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** wird in dunkelgrünen, quaderförmigen Kristallen erhalten, die sich nur in Toluol oder Benzol gut lösen, wenn dabei erwärmt wird.

### 3.1.4 Synthese von 1,4-Bis([5]trovacenylethinyl)benzol **25**

1,4-Bis([5]trovacenylethinyl)benzol **25** wird in guter Ausbeute durch Umsetzung von Trovacenyl[5]acetylen **22** mit 1,4-Diiodbenzol nach der *Negishi-Kumada*-Reaktion erhalten. Trovacenyl[5]acetylen **22** wird hierbei nach Lithierung mit n-BuLi und anschließender Transmetallierung mit ZnCl<sub>2</sub> mit 1,4-Diiodbenzol unter Katalyse von Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> in THF umgesetzt. Das Produkt fällt aus der Reaktionslösung aus und kann abfiltriert werden. Nach Umkristallisation aus Toluol wird 1,4-Bis([5]trovacenylethinyl)benzol **25** als grüne Nadeln analysenrein erhalten. Das Produkt ist wenig löslich in THF, unlöslich in Diethylether, dagegen in Toluol und Benzol vor allem unter leichtem Erwärmen gut löslich.



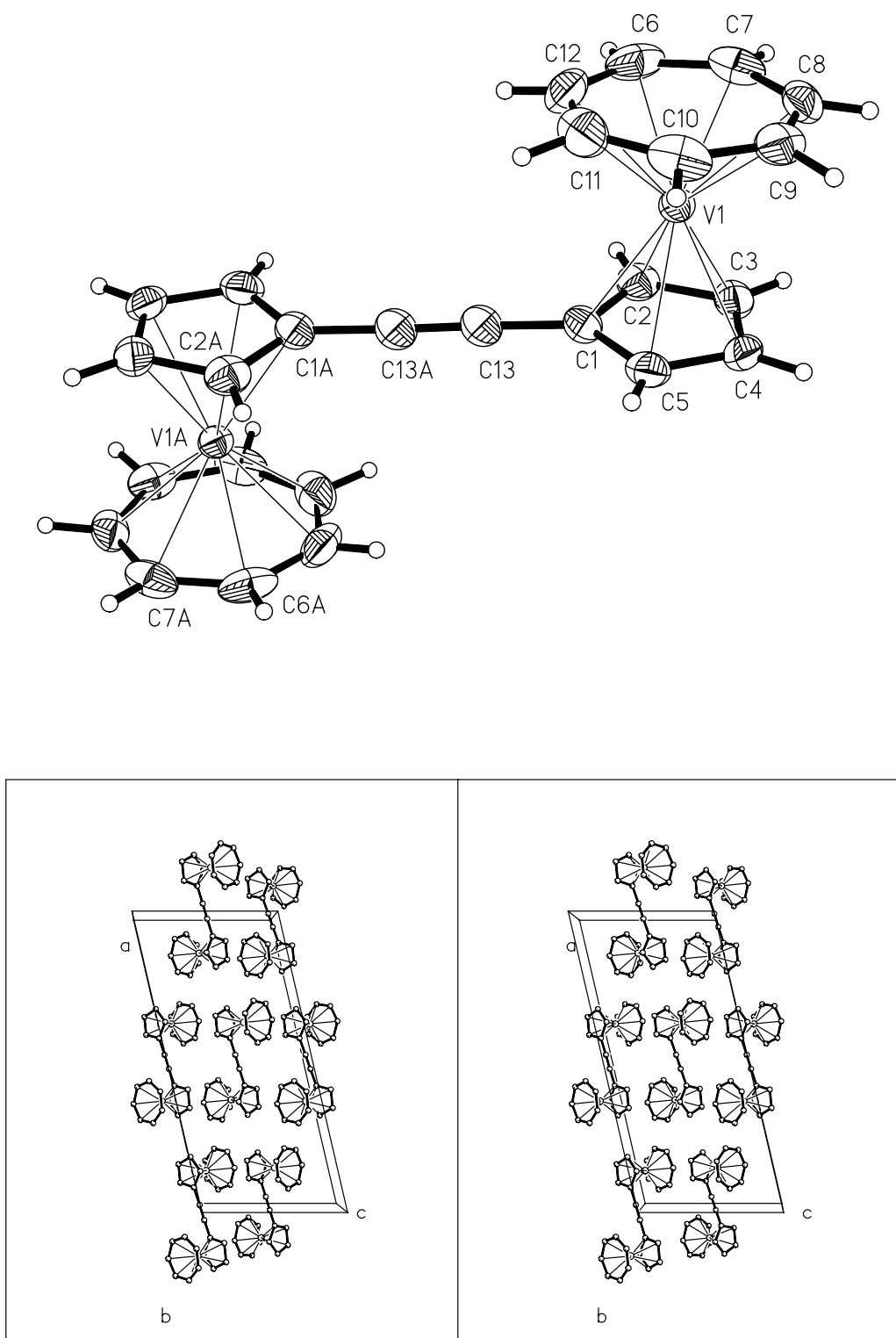
Die Reaktion führt zu keinem Nebenprodukt, das einer Homokupplung von Trovacenyl[5]acetylen **22** entspricht.

### 3.2 Kristallstrukturen von Bis([5]trovacenyl)acetylen **23**, 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** und 1,4-Bis([5]trovacenylethynyl)benzol **25**

Einige der aus den Kristallstrukturanalysen erhaltenen Daten wie die Zellparameter sind in Tab. 15 zusammengefasst. Weitere Daten finden sich im Anhang zu dieser Arbeit. Die Molekülstrukturen und die Darstellung der Elementarzellen sind in den Abb. 18 - 20 zu finden. Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände sind in den Tab. 16 - 18 zusammengestellt.

**Tab. 15:** Daten der Elementarzellen von Bis([5]trovacenyl)acetylen **23**, 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** und 1,4-Bis([5]trovacenylethynyl)benzol **25**

	$\text{T}\dot{\text{V}}\text{C} \equiv \text{C}\dot{\text{V}}\text{T}$ <b>23</b>	$\text{T}\dot{\text{V}}\text{C} (\equiv)_2 \text{C}\dot{\text{V}}\text{T}$ <b>24</b>	$\text{T}\dot{\text{V}}\text{C} \equiv \text{C}_6\text{H}_4 \equiv \text{C}\dot{\text{V}}\text{T}$ <b>25</b>
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	C2/c	P2 <sub>1</sub> /c	P-1
Formeleinheiten	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> V <sub>2</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> V <sub>2</sub>	C <sub>20.5</sub> H <sub>17</sub> V
Z	4	4	2
a [pm]	2317.3(2)	1113.3(1)	766.2(1)
b [pm]	790.4(1)	1236.3(1)	810.0(1)
c [pm]	1091.0(1)	1520.8(1)	1260.0(2)
α	90°	90°	85.294(14)°
β	103.049(10)°	91.260(9)°	84.222(14)°
γ	90°	90°	78.708(13)°



**Abb. 18:** Molekülstruktur und stereobildliche Darstellung der Elementarzelle von Bis([5]trovacenyl)acetylen **23**



**Tab. 16:** Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände (Å) für Bis([5]trovacenyl)acetylen **23**

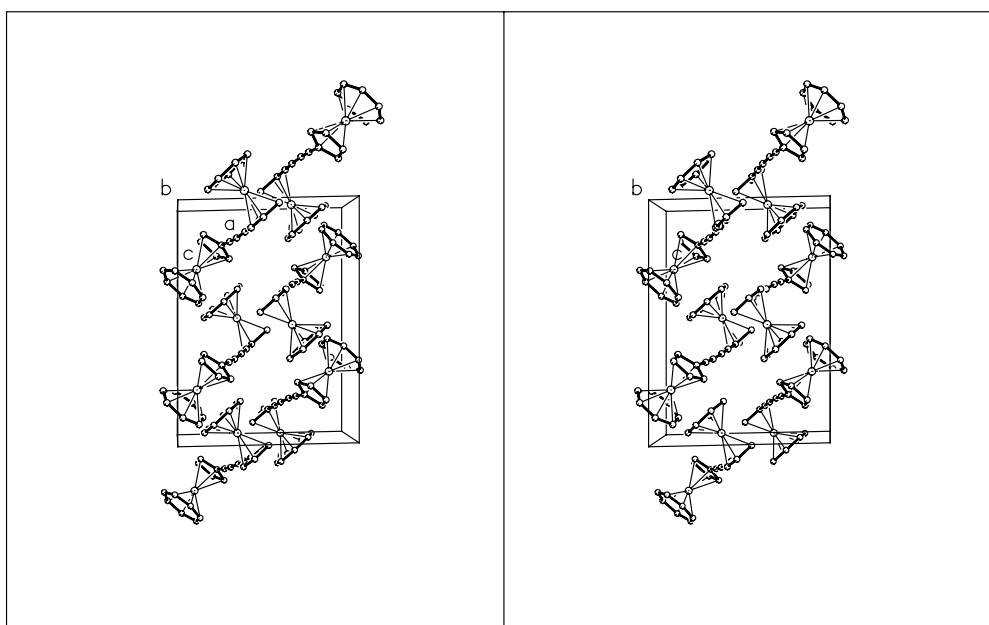
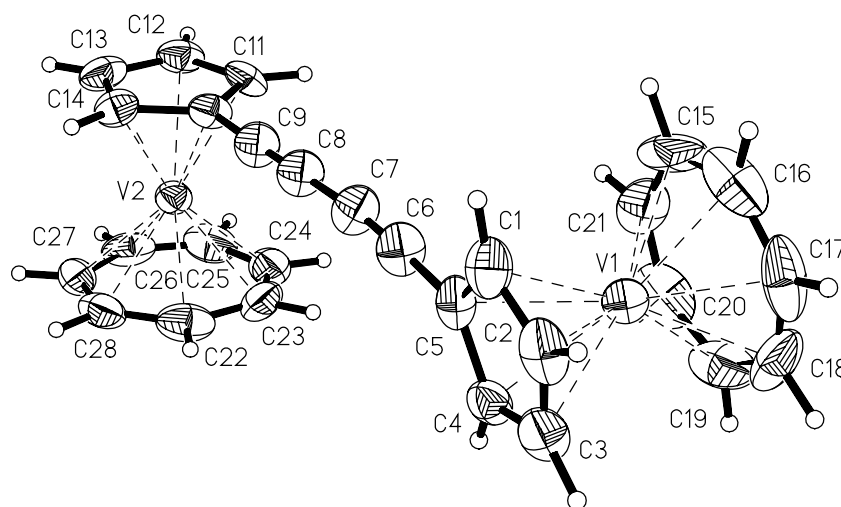
V(1)-C(1)	2.2734(18)	V(1)-C(6)	2.174(2)
V(1)-C(2)	2.244(2)	V(1)-C(7)	2.189(2)
V(1)-C(3)	2.256(2)	V(1)-C(8)	2.186(2)
V(1)-C(4)	2.2695(19)	V(1)-C(9)	2.179(2)
V(1)-C(5)	2.279(2)	V(1)-C(10)	2.187(2)
<u>V(1)-C(Cp) gemittelt</u>	<u>2.2644(19)</u>	V(1)-C(12)	2.172(2)
<u>V(1)-Cp Centr.</u>	<u>1.9183(11)</u>	V(1)-C(11)	2.188(2)
C(1)-C(2)	1.423(3)	<u>V(1)-C(Tr) gemittelt</u>	<u>2.182(2)</u>
C(1)-C(5)	1.429(3)	<u>V(1)-Tr Centr.</u>	<u>1.4645(9)</u>
C(2)-C(3)	1.411(3)	C(6)-C(7)	1.404(4)
C(3)-C(4)	1.398(3)	C(6)-C(12)	1.402(4)
C(4)-C(5)	1.410(3)	C(7)-C(8)	1.409(3)
<u>C-C Cp gemittelt</u>	<u>1.4144(13)</u>	C(8)-C(9)	1.401(3)
C(1)-C(13)	1.424(3)	C(9)-C(10)	1.406(3)
C(13)-C(13A)	1.206(4)	C(10)-C(11)	1.404(4)
		C(11)-C(12)	1.402(4)
<u>V(1)-V(1a)</u>	<u>7.6020(8)</u>	<u>C-C Tr gemittelt</u>	<u>1.404(13)</u>

Die Formeleinheit von 1,4-Bis([5]trovacenylethynyl)benzol **25** ergibt sich aus dem molekulinternen Symmetrieelement und dem Einbau von einem Molekül Toluol pro Molekül 1,4-Bis([5]trovacenylethynyl)benzol **25**. Die Elementarzellen der anderen Verbindungen sind dagegen lösungsmittelfrei.

Im Kristall von Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** sind aufgrund des zentralen Inversionszentrums die beiden Trovaceneinheiten exakt in Trans-Stellung angeordnet, entsprechend eines Diederwinkels von 0° zwischen den Ebenen durch die Cyclopentadienylringe. Die Länge der zentralen C-C-Dreifachbindung beträgt 120.6 pm, die Bindung zu den Cyclopentadienylringen ist 142.4 pm lang und deutet damit auf eine Konjugation der  $\pi$ -Systeme hin. Der intramolekulare Vanadiumabstand nimmt einen Wert von 7.602 Å an.

In der Kristallstruktur von 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** sind dagegen die Trovaceneinheiten nicht in Trans-Stellung zueinander angeordnet, sondern sie sind gegeneinander so verdreht, dass die Sandwichachsen einen Winkel von 98.8° zueinander bilden. Der Diederwinkel zwischen den Ebenen durch die Cyclopentadienylringe beträgt daher 81.7°. Hingegen weist das entsprechende Ferrocenderivat auf der zentralen C-C-Einfachbindung ein Inversionszentrum auf, das mit dem kristallographischen Symmetriezentrum zusammenfällt und daher eine Trans-Anordnung der beiden Ferroceneinheiten bedingt<sup>92,93</sup>. Ferner ist im Fall von 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24**

die Butadiin-Einheit nicht perfekt linear, sondern weist an C(6)-C(7)-C(8) und C(9)-C(8)-C(7) Bindungswinkel von  $175.3(10)^\circ$  bzw.  $176.9(9)^\circ$  auf, ein Befund, der für Diene allerdings nicht ungewöhnlich ist. Die Bindungswinkel in den zentralen Kohlenstoffatomen C(7) und C(8) sind etwas kleiner als in den terminalen Kohlenstoffatomen C(6) und C(9), denn die Bindungswinkel C(7)-C(6)-C(5) und C(8)-C(9)-C(10) betragen  $177.5(10)^\circ$  und  $178.6(9)^\circ$ . Die Längen der Dreifachbindungen C(6)-C(7) und C(8)-C(9) betragen 120.2 pm resp. 120.5 pm, während die zentrale Einfachbindung C(7)-C(8) 136.8 pm lang ist. Der intramolekulare Metall-Metall-Abstand beträgt 9.432 Å.

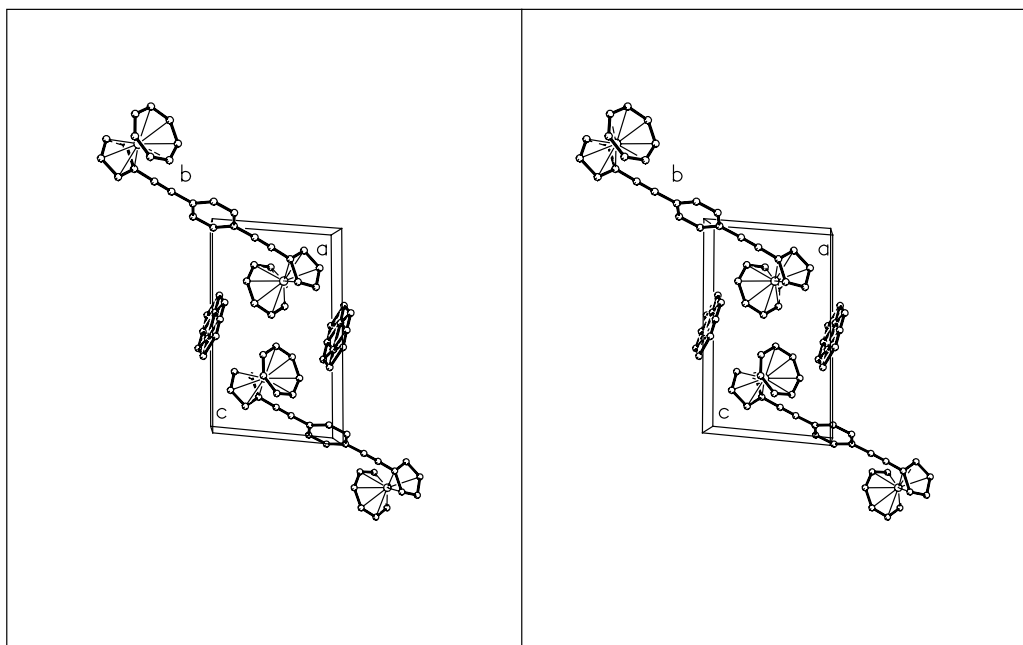
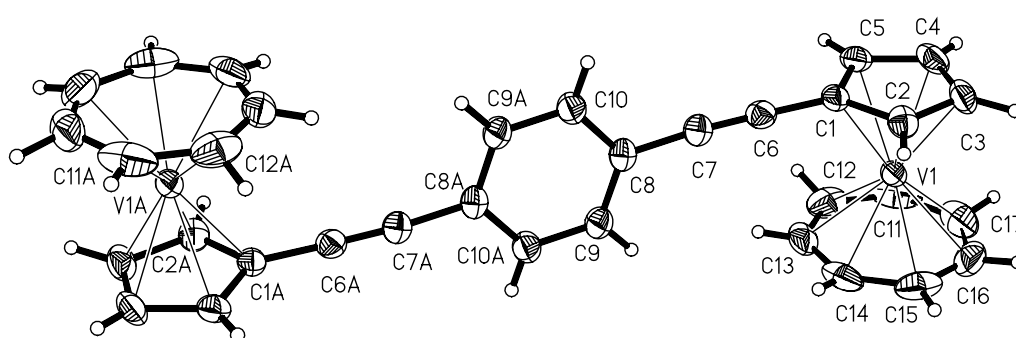


**Abb. 19:** Molekülstruktur und stereobildliche Darstellung der Elementarzelle von 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24**

**Tab. 17:** Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände (Å) für 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24**

V(1)-C(1)	2.248(8)	V(1)-C(15)	2.169(9)
V(1)-C(2)	2.267(8)	V(1)-C(16)	2.167(10)
V(1)-C(3)	2.258(8)	V(1)-C(17)	2.177(9)
V(1)-C(4)	2.265(8)	V(1)-C(18)	2.158(9)
V(1)-C(5)	2.253(8)	V(1)-C(19)	2.168(9)
<u>V(1)-C(Cp) gemittelt</u>	<u>2.258(8)</u>	V(1)-C(20)	2.160(8)
<u>V(1)-Cp Centr.</u>	<u>1.914(4)</u>	V(1)-C(21)	2.159(8)
C(1)-C(2)	1.401(12)	<u>V(1)-C(Tr) gemittelt</u>	<u>2.165(10)</u>
C(1)-C(5)	1.416(12)	<u>V(1)-Tr Centr.</u>	<u>1.460(10)</u>
C(2)-C(3)	1.417(13)	C(15)-C(16)	1.381(17)
C(3)-C(4)	1.393(11)	C(15)-C(21)	1.379(16)
C(4)-C(5)	1.422(12)	C(16)-C(17)	1.411(16)
<u>C-C Cp gemittelt</u>	<u>1.4095(52)</u>	C(17)-C(18)	1.396(17)
V(2)-C(10)	2.256(8)	C(18)-C(19)	1.414(17)
V(2)-C(11)	2.259(8)	C(19)-C(20)	1.392(16)
V(2)-C(12)	2.277(8)	C(20)-C(21)	1.347(15)
V(2)-C(13)	2.264(8)	<u>C-C Tr gemittelt</u>	<u>1.3868(62)</u>
V(2)-C(14)	2.255(8)	V(2)-C(22)	2.161(9)
<u>V(2)-C(Cp) gemittelt</u>	<u>2.262(8)</u>	V(2)-C(23)	2.169(9)
<u>V(2)-Cp Centr.</u>	<u>1.919(4)</u>	V(2)-C(24)	2.189(9)
C(10)-C(11)	1.414(11)	V(2)-C(25)	2.191(9)
C(10)-C(14)	1.434(11)	V(2)-C(26)	2.200(8)
C(11)-C(12)	1.392(11)	V(2)-C(27)	2.174(8)
C(12)-C(13)	1.387(12)	V(2)-C(28)	2.145(8)
C(13)-C(14)	1.414(11)	<u>V(2)-C(Tr) gemittelt</u>	<u>2.175(27)</u>
<u>C-C Cp gemittelt</u>	<u>1.4093(51)</u>	<u>V(2)-Tr Centr.</u>	<u>1.462(9)</u>
C(5)-C(6)	1.437(11)	C(22)-C(23)	1.394(14)
C(9)-C(10)	1.419(11)	C(22)-C(28)	1.403(13)
C(6)-C(7)	1.202(11)	C(23)-C(24)	1.425(14)
C(7)-C(8)	1.368(12)	C(24)-C(25)	1.388(14)
C(8)-C(9)	1.205(11)	C(25)-C(26)	1.366(14)
		C(26)-C(27)	1.415(13)
<u>V(1)-V(2)</u>	<u>9.4324(9)</u>	C(27)-C(28)	1.400(13)
		<u>C-C Tr gemittelt</u>	<u>1.3983(53)</u>

Für 1,4-Bis([5]trovacenylethynyl)benzol **25** wird im Kristall wiederum eine Trans-Anordnung der beiden Trovaceneinheiten zueinander gefunden, so dass wie in Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** die Sandwichachsen einen Winkel von  $180^\circ$  bilden und der Diederwinkel zwischen den Ebenen durch die Cyclopentadienylringe  $0^\circ$  beträgt. Dagegen beträgt der Diederwinkel zwischen der Ebene durch den zentralen Benzolring und den Ebenen durch die Cyclopentadienylringe  $97.1^\circ$ . Die C-C-Dreifachbindungen sind hier  $119.8\text{ pm}$  lang. Der intramolekulare Vanadiumabstand beträgt  $17.27\text{ \AA}$  und bildet damit den größten bisher für zweikernige Trovacenylverbindungen realisierten intramolekularen Metall-Metall-Abstand.



**Abb. 20:** Molekülstruktur und stereobildliche Darstellung der Elementarzelle von 1,4-Bis([5]trovacenylethynyl)benzol **25**

**Tab. 18:** Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände (Å) für 1,4-Bis([5]trovacenylethynyl)benzol **25**

V(1)-C(1)	2.267(3)	V(1)-C(11)	2.182(5)
V(1)-C(2)	2.270(3)	V(1)-C(12)	2.171(4)
V(1)-C(3)	2.267(3)	V(1)-C(13)	2.167(3)
V(1)-C(4)	2.266(4)	V(1)-C(14)	2.175(4)
V(1)-C(5)	2.268(4)	V(1)-C(15)	2.176(5)
<u>V(1)-C(Cp) gemittelt</u>	<u>2.267(4)</u>	V(1)-C(16)	2.179(4)
<u>V(1)-Cp Centr.</u>	<u>1.9196(16)</u>	V(1)-C(17)	2.189(4)
C(1)-C(5)	1.426(5)	<u>V(1)-C(Tr) gemittelt</u>	<u>2.177(5)</u>
C(1)-C(2)	1.430(4)	<u>V(1)-Tr Centr.</u>	<u>1.465(6)</u>
C(2)-C(3)	1.421(5)	C(11)-C(12)	1.419(8)
C(3)-C(4)	1.405(6)	C(11)-C(17)	1.425(8)
C(4)-C(5)	1.414(5)	C(12)-C(13)	1.389(7)
<u>C-C Cp gemittelt</u>	<u>1.4192(22)</u>	C(13)-C(14)	1.398(7)
C(1)-C(6)	1.427(4)	C(14)-C(15)	1.399(6)
C(7)-C(8)	1.442(4)	C(15)-C(16)	1.392(8)
C(8)-C(9)	1.383(5)	C(16)-C(17)	1.370(8)
C(8)-C(10)	1.402(5)	<u>C-C Tr gemittelt</u>	<u>1.398(8)</u>
C(9)-C(10A)	1.388(5)		
C(10)-C(9A)	1.388(5)	<u>V(1)-V(1A)</u>	<u>17.2705</u>
C(6)-C(7)	1.198(4)		

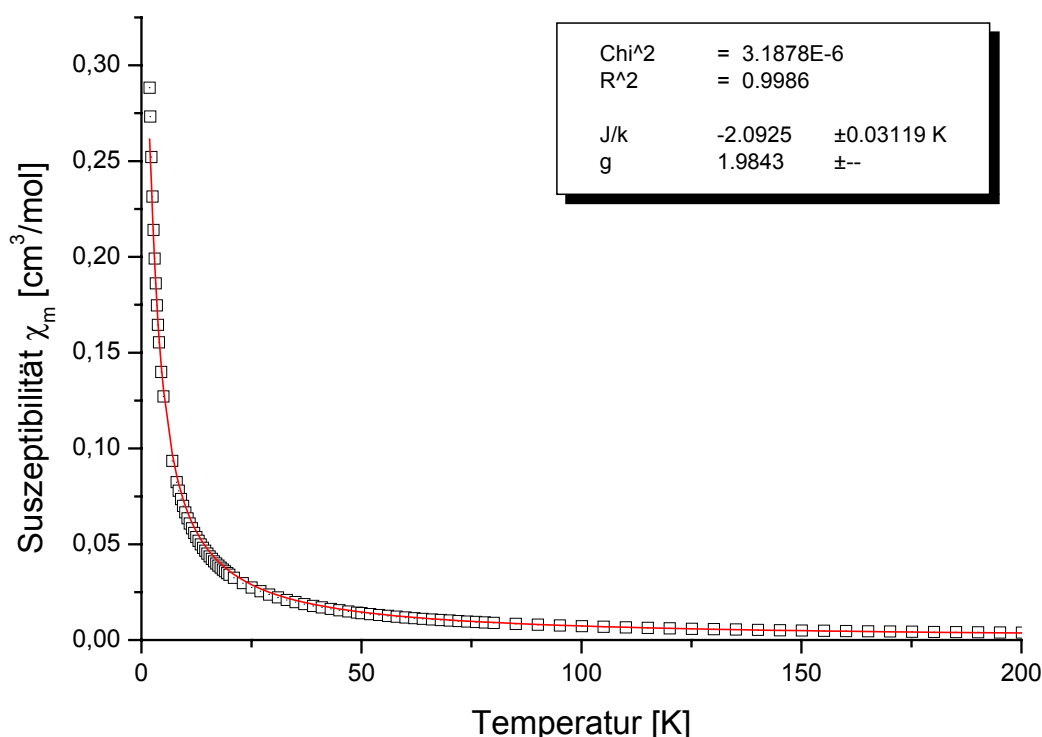
### 3.3 Magnetische Untersuchungen

Zur Untersuchung der intramolekularen magnetischen Wechselwirkungen wurden die magnetischen Suszeptibilitäten der drei Verbindungen Bis([5]trovacenyl)acetylen **23**, 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** und 1,4-Bis([5]trovacenylethynyl)benzol **25** im Temperaturbereich von 1.8 K bis 300 K bei einer konstanten Magnetfeldstärke von 10 kG gemessen<sup>94</sup>. Zur Ermittlung der Austauschwechselwirkung  $J$  wurden die experimentellen Suszeptibilitäten mittels eines least-squares-fit an ein theoretisches Modell angepasst. Als  $g$ -Werte wurden die durch die EPR-Spektroskopie sehr genau bestimmten Werte verwendet. Mit zunehmender Temperatur nehmen die magnetischen Suszeptibilitäten sehr kleine Werte an, so dass die Messdaten in der Regel nur bis zu einer Temperatur von 200 K zur Auswertung herangezogen werden können.

Die drei Verbindungen bilden in ihren magnetischen Eigenschaften kein einheitliches Bild, sondern jede stellt einen Fall sui generis dar. Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** scheint auf den ersten Blick rein paramagnetisches Verhalten zu zeigen, jedoch können die Messdaten über den gesamten Temperaturverlauf durch die *Bleaney-Bowers-Funktion*<sup>15</sup> angepasst werden.

$$\chi_m = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{kT\left(3 + \exp\left(-\frac{J}{kT}\right)\right)}$$

Das für ein antiferromagnetisch gekoppeltes Dimer charakteristische Maximum der magnetischen Suszeptibilität liegt hier unterhalb der tiefsten erreichten Messtemperatur. Der Hochtemperaturverlauf der Messdaten kann zur Ermittlung des effektiven magnetischen Momentes durch das Curie-Weiss-Gesetz beschrieben werden. Die aus den experimentellen Daten erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 19 zusammengefasst.



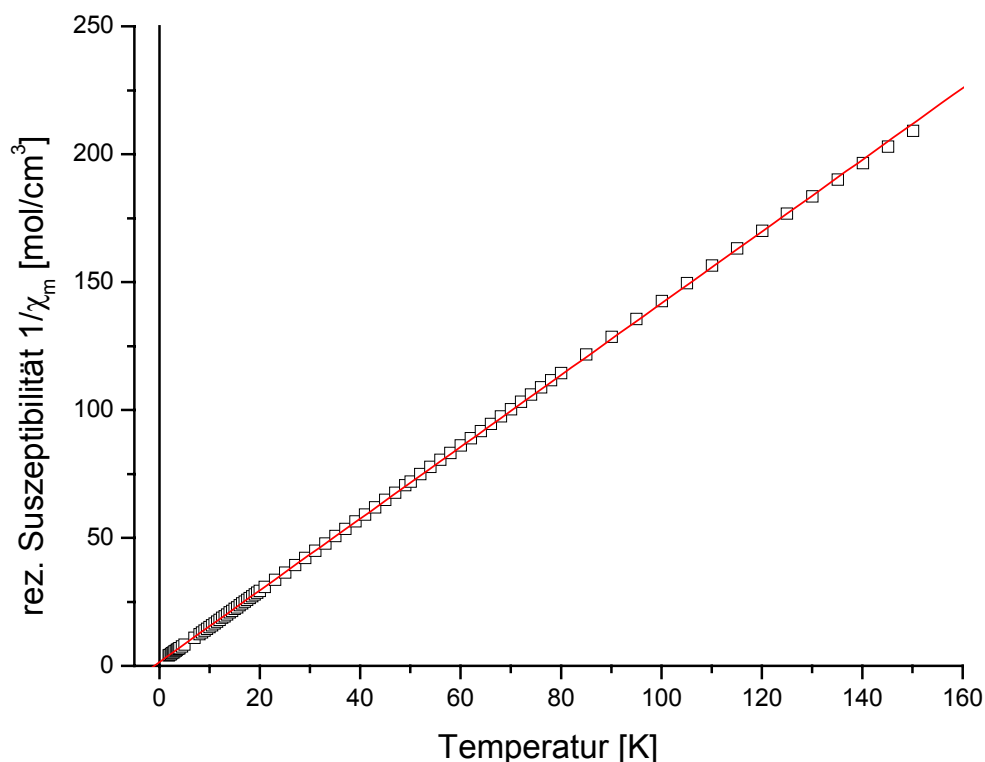
**Abb. 21:** Experimentelle molare Suszeptibilität von Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** und Anpassung der Daten an die *Bleaney-Bowers-Funktion*

**Tab. 19:** Ergebnis der magnetischen Messung für Bis([5]trovacenyl)acetylen **23**

J/k [K]	J [cm <sup>-1</sup> ]	g	C [cm <sup>3</sup> K/mol]	Θ <sub>w</sub> [K]	μ <sub>c</sub> [μ <sub>B</sub> ]	μ <sub>v</sub> [μ <sub>B</sub> ]
-2.09	-1.45	1.9843	0.73	-1.38	2.42	1.71

Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** zeigt eine schwache antiferromagnetische Austauschwechselwirkung, die gegenüber [5-5]Bitrovacen **10** als Referenzsubstanz für zweikernige, durch Substitution am Cyclopentadienylring verknüpfte Trovacenderivate einen nur halb so großen Betrag annimmt. Der intramolekulare Metall-Metall-Abstand in Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** kommt mit 7.60 Å dem für E-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen **E-30** gefundenen von 7.66 Å recht nahe, ebenso sind die für beide Verbindungen gefundenen Austauschwechselwirkungen von vergleichbarer Größe. Der für Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** gefundene kleine Betrag der Weiss-Temperatur deutet auf schwache intermolekulare Wechselwirkungen hin. Die Abweichung des magnetischen Moments  $\mu_V$  pro Vanadiumatom vom spin-only-Wert ist nur gering.

In 1,4-Bis([5]trovacenylethynyl)benzol **25** ist der intramolekulare Metall-Metall-Abstand mit 17.27 Å so groß, dass eine Austauschwechselwirkung durch die Messung der magnetischen Suszeptibilität nicht mehr nachgewiesen werden kann. Sie wird daher durch das Curie-Weiss-Gesetz für zwei unabhängige ungepaarte Elektronen beschrieben. Abb. 22 zeigt die Auftragung der reziproken molaren Suszeptibilität gegen die Temperatur und die Anpassung an das Curie-Weiss-Gesetz.



**Abb. 22:** Reziproke molare Suszeptibilität gegen Temperatur für 1,4-Bis([5]trovacenylethynyl)benzol **25**

Aus der linearen Regression werden die Werte für die Curie-Konstante und die Weiss-Temperatur erhalten. Aus der Curie-Konstanten werden das effektive magnetische Moment  $\mu_C$  des Komplexes und das magnetische Moment  $\mu_V$  pro Vanadiumatom berechnet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 20 zusammengefasst.

**Tab. 20:** Ergebnisse der magnetischen Messung für 1,4-Bis([5]trovacenylethynyl)benzol **25**

C [cm <sup>3</sup> K/mol]	$\Theta_w$ [K]	$\mu_C$ [ $\mu_B$ ]	$\mu_V$ [ $\mu_B$ ]
0.713	-1.038	2.389	1.689

Der kleine Betrag der Weiss-Temperatur entspricht einer schwachen intermolekularen Wechselwirkung antiferromagnetischer Natur. Das magnetische Moment pro Vanadiumatom ist etwas kleiner als der berechnete spin-only-Wert von 1.73  $\mu_B$ .

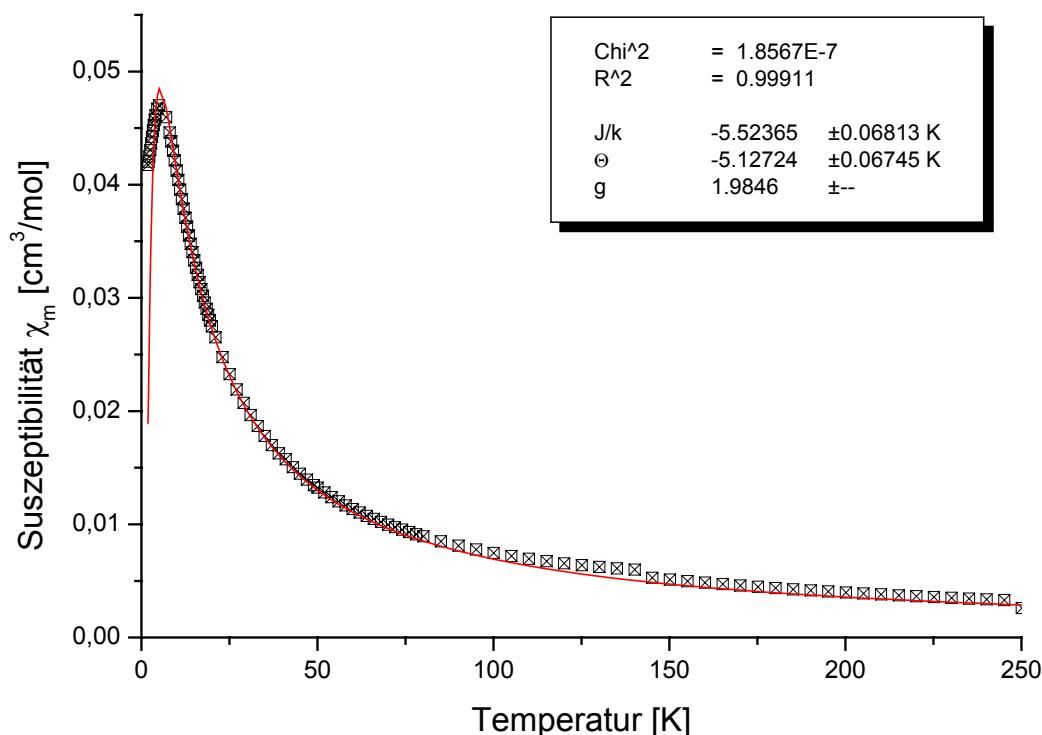
Die Verbindung 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** zeigt ein unerwartetes Verhalten des temperaturabhängigen Verlaufs der magnetischen Suszeptibilität. Die erhaltenen Messdaten steigen mit abnehmender Temperatur an und durchlaufen bei  $T_{\max} = 5.6$  K ein Maximum. Unterhalb von  $T_{\max}$  fallen die Messwerte schlieslich wieder ab. Der Verlauf entspricht damit einem Dimer mit antiferromagnetischer Austauschwechselwirkung. Bei genauer Betrachtung erscheint zwar das Maximum etwas breit, was allerdings auf geringe Mengen nichtgekoppelter Spezies zurückgeführt werden könnte. Durch das Auftreten des Maximums wird eine im Vergleich mit Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** stärkere Austauschenergie impliziert. Die möglichen Ursachen für dieses Phänomen werden im folgenden näher beleuchtet.

Eine Anpassung des Temperaturverlaufs der magnetischen Suszeptibilität mittels eines least-squares-fit gelingt gut mit einer modifizierten *Bleaney-Bowers*-Funktion<sup>15</sup>, bei der das Auftreten von intermolekularen Wechselwirkungen durch die Einführung einer „effektiven“ Temperatur  $T/(T - \Theta)$  berücksichtigt wird.

$$\chi_m = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{k(T - \Theta)\left(3 + \exp\left(-\frac{J}{kT}\right)\right)}$$

Der Parameter  $\Theta$  fasst alle sekundären, intermolekularen Wechselwirkungen zusammen und stellt in dieser Form einen „Fitparameter“ dar. Für g wird der durch die EPR-Spektroskopie bestimmte g-Wert verwendet. Abb. 23 zeigt die experimentelle magnetische Suszeptibilität und die an die modifizierte *Bleaney-Bowers*-Gleichung angepasste Kurve. Das Ergebnis ist in Tab. 21 zusammengefasst.





**Abb. 23:** Experimentelle molare Suszeptibilität von 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** und Anpassung der Daten an die modifizierte *Bleaney-Bowers*-Funktion

**Tab. 21:** Ergebnis der magnetischen Untersuchung: Anpassung der experimentellen Daten von **24** an die modifizierte *Bleaney-Bowers*-Funktion

J/k [K]	J [cm <sup>-1</sup> ]	Θ [K]	g
-5.52	-3.84	-5.12	1.9846

Der für die Austauschwechselwirkung J erhaltene Wert von  $J = -3.84 \text{ cm}^{-1}$  erscheint recht groß, vor allem unter Berücksichtigung des großen intramolekularen Vanadium-Abstandes von  $9.43 \text{ \AA}$ . Im Vergleich mit [5-5]Bitrovacen **10**, bei dem der intramolekulare Metall-Metall-Abstand zu  $5.50 \text{ \AA}$  und die Austauschenergie mit  $J = -2.78 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt wurde, erscheint der hier bestimmte Wert als zu hoch, auch wenn die Austauschwechselwirkung nicht nur eine Funktion des Abstandes der Spinzentren ist, sondern der Einfluss des Brückenliganden mit in die Betrachtung einbezogen werden muss. Eine derart effektive Vermittlung der Austauschwechselwirkung durch die Butadiin-Einheit sollte auch durch die EPR-Spektroskopie festzustellen sein, indem 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** und [5-5]Bitrovacen **10** ähnliche, durch „schnellen Austausch“ geprägte Spektren ergeben sollten. Hier wird jedoch gefunden, dass die Austauschkopplung kleiner als bei Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** ist. Der Widerspruch zwischen den durch die beiden Untersuchungsmethoden erhaltenen Ergebnissen wird

durch die Tatsache aufgelöst, dass bei der EPR-spektroskopischen Untersuchung intermolekulare Wechselwirkungen durch hohe Verdünnung ausgeschlossen werden können. Vorausgesetzt, es handelt sich hier um kein Artefakt, könnte der beobachtete Verlauf der magnetischen Suszeptibilität folglich auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen sein. Ein Hinweis in diese Richtung ist durch den vergleichsweise großen Parameter  $\Theta$  gegeben, der alle intermolekularen Wechselwirkungen repräsentiert.

Ein aufschlußreiches Beispiel stellt in diesen Zusammenhang die Verbindung  $(\eta^7\text{-Cycloheptatrienyl})(\text{acetonitril})\text{Molybdän-diiodid}$   $[\text{Mo}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{MeCN})\text{I}_2]$  **27** dar<sup>95</sup>. Die magnetische Suszeptibilität dieser monomeren Verbindung weist in ihrem temperaturabhängigen Verlauf ein Maximum auf. Das ungewöhnliche Verhalten wird unter Berücksichtigung der Festkörperstruktur auf intermolekulare Austauschwechselwirkungen zurückgeführt, denn im Kristall kann eine kettenartige Anordnung der Moleküle erkannt werden, in der ein geringer Abstand zwischen jeweils einem Iod-Atom des einen Moleküls und einem C-Atom des Cycloheptatrienylringes eines weiteren Moleküls besteht. Ein Metall-Metall-Abstand wird leider nicht angegeben; jedenfalls unterschreitet der erwähnte Kontakt die für Iod und Kohlenstoff berechnete Summe der van der Waals-Radien.

Für 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** ergibt eine genauere Inspektion der Metallabstände im Kristall, dass für jedes der beiden Vanadiumatome eines Dimers eine Anzahl benachbarter Vanadium-Zentren existiert, deren Abstand den jeweiligen intramolekularen Metall-Metall-Abstand unterschreitet. Anders formuliert heißt das, im Kristall existieren im Vergleich zu den intramolekularen Vanadiumabständen auch kürzere intermolekulare Vanadiumabstände. Der kleinste intermolekulare Vanadiumabstand beträgt 6.092 Å gefolgt von 6.466 Å, jedoch ist nicht etwa eine deutliche kettenförmige Anordnung der Moleküle in eine bestimmte Raumrichtung zu erkennen. Tab. 22 und 23 geben einen Eindruck von der Metallatom-Koordinationsphäre der beiden Vanadiumzentren eines Moleküls wieder, wobei jeweils ein Radius von 10.0 Å zugrunde gelegt wird.

Bei einem Vergleich der intermolekularen Metallabstände zu V(1) und V(2) wird deutlich, dass im Kristall zahlreiche Vanadiumatome benachbarter Moleküle jeweils den intramolekularen Vanadiumabstand deutlich unterschreiten. Diese Koordinationsphäre ist natürlich für jedes Dimer im Kristall zu finden, so dass bei der gefundenen Zahl der intermolekularen Kontakte keine Vorzugsrichtung auszumachen ist. Wäre dies der Fall, so könnte das etwas unerwartete magnetische Verhalten durch ein Kettenmodell mit konstantem oder aber auch mit alternierendem Abstand der magnetischen Zentren beschrieben werden<sup>96,97</sup>. Interessant ist in diesem Zusammenhang der Vergleich der Metallabstände und der Atomkoordinaten in beiden Tabellen. In Tab. 22 hat das Atom Nr. 4 V(1)b und in Tab. 23 das Atom Nr. 3 V(1)c die gleichen Atomkoordinaten und annähernd den gleichen Abstand zu beiden Vanadiumatomen eines Moleküls.

**Tab. 22:** Metall-Koordinationssphäre um V(1) [ $x = 0.89144$ ;  $y = 1.3489$ ;  $z = -0.27633$ ]

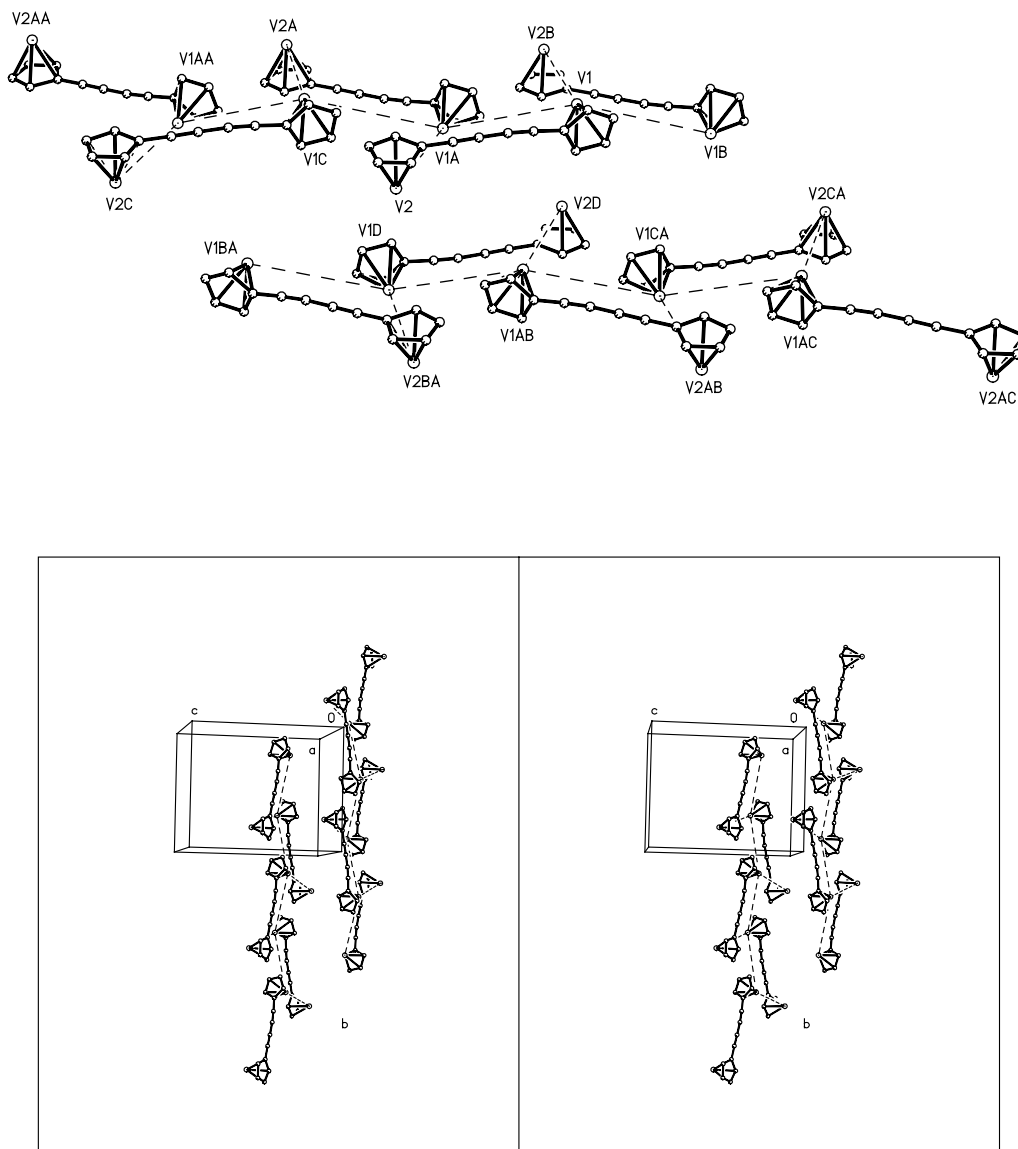
Nr.	d[V(1)-I]/Å	Atom I	Symm.-Op. an Atom I	x	y	z
1	6.466(2)	V(2)h	2-x, 2-y, -z	1.35506	1.29167	-0.01587
2	6.590(2)	V(2)c	2-x, 1/2+y, -1/2-z	1.35506	1.20833	-0.51587
3	6.6790(17)	V(1)c	2-x, 1/2+y, -1/2-z	1.10856	1.84089	-0.22367
4	6.6790(17)	V(1)b	2-x, -1/2+y, -1/2-z	1.10856	0.84089	-0.22367
5	6.9422(18)	V(2)i	x, 5/2-y, -1/2-z	0.64494	1.79167	-0.48413
6	6.9606(19)	V(2)a	x, 1+y, z	0.64494	1.70833	0.01587
7	7.118(2)	V(2)d	1-x, 1/2+y, -1/2-z	0.35506	1.20833	-0.51587
8	7.264(2)	V(2)g	1-x, 2-y, -z	0.35506	1.29167	-0.01587
9	7.929(2)	V(1)j	x, 5/2-y, 1/2+z	0.89144	1.15911	0.22367
10	7.929(2)	V(1)i	x, 5/2-y, -1/2+z	0.89144	1.15911	-0.77633
11	7.9523(19)	V(2)k	x, 5/2-y, -1/2+z	0.64494	0.79167	-0.48413
12	8.266(2)	V(1)e	2-x, 3-y, -1-z	1.10856	1.65911	-0.72367
13	9.4324(19)	V(2)	intra	0.64494	0.70833	0.01567

**Tab. 23:** Metall-Koordinationssphäre um V(2) [ $x = 0.64494$ ;  $y = 0.70833$ ;  $z = 0.01587$ ]

Nr.	d[V(2)-I]/Å	Atom I	Symm.-Op. an Atom I	x	y	z
1	6.0921(19)	V(2)f	1-x, 1-y, -z	0.35506	0.29167	-0.01587
2	6.466(2)	V(1)e	2-x, 2-y, -z	1.10856	0.65911	0.27633
3	6.590(2)	V(1)c	2-x, -1/2+y, -1/2-z	1.10856	0.84089	-0.22367
4	6.9422(18)	V(1)i	x, 5/2-y, 1/2+z	0.89144	1.15911	0.22367
5	6.9606(19)	V(1)a	x, -1+y, z	0.89144	0.34089	-0.27633
6	7.118(2)	V(1)b	1-x, -1/2+y, -1/2-z	0.10856	0.84089	-0.22367
7	7.264(2)	V(1)d	1-x, 2-y, -z	0.10856	0.65911	0.27633
8	7.673(2)	V(2)h	x, 3/2-y, 1/2+z	0.64494	0.79167	0.51587
9	7.673(2)	V(2)j	x, 3/2-y, -1/2+z	0.64494	0.79167	-0.48413
10	7.9113(19)	V(2)d	1-x, 2-y, -z	0.35506	1.29167	-0.01587
11	7.9523(19)	V(1)h	x, 3/2-y, 1/2+z	0.89144	0.15911	0.22367
12	9.4324(19)	V(1)	intra	0.89144	1.34089	-0.27633

Hierdurch entsteht eine schichtartige Anordnung der Moleküle im Raum, jedoch weist eine solche Schicht wiederum kürzere Kontakte zu Vanadiumatomen weiterer Schichten auf, wodurch letztendlich wieder die dreidimensionale Anordnung im Kristall erhalten wird. Abb. 24 versucht den Sachverhalt zu veranschaulichen; dabei sind der Übersichtlichkeit halber die Tropyliumringe nicht in die Darstellung einbezogen worden. Indem die Vanadiumatome eines Dimer-Moleküls (V1 und V2) jeweils im Abstand von 6.679 Å und

6.590 Å Kontakt haben zu einem Vanadiumatom eines zweiten Dimers (hier V1A), wird eine Schichtstruktur ausgebildet. Zwischen den Schichten besteht wiederum Kontakt zwischen weiteren Vanadiumatomen, und zwar beträgt der Abstand zwischen V2 und V1d 6.466 Å. Die Darstellung soll verdeutlichen, dass zwar keine Vorzugsrichtung der intermolekularen Kontakte auszumachen ist, diese aber vermutlich Ursache der magnetischen Eigenschaften sind. Andererseits muß eine möglicherweise niederdimensionale magnetische Ordnung nicht zwangsläufig auch in einer bestimmten kristallographischen Ordnung zum Ausdruck kommen <sup>12</sup>.



**Abb. 24:** Ausschnitt aus der Elementarzelle von **24**

Eine Beschreibung des Hochtemperaturverlaufs der experimentellen Suszeptibilität durch das Curie-Weiss-Gesetz führt zu einer recht großen Weiss-Temperatur von  $\Theta_W =$

-11.72 K, ein Hinweis auf starke intermolekulare antiferromagnetische Wechselwirkungen. Das magnetische Moment pro Vanadiumatom wird zu  $1.83 \mu_B$  bestimmt und ist gegenüber dem spin-only-Wert von  $1.73 \mu_B$  vergrößert.

**Tab. 24:** Ergebnis der Anpassung der exp. reziproken Suszeptibilität von **24** für hohe Temperaturen an das Curie-Weiss-Gesetz

C [cm <sup>3</sup> K/mol]	$\Theta_w$ [K]	$\mu_c$ [ $\mu_B$ ]	$\mu_v$ [ $\mu_B$ ]
0.84	-11.72	2.59	1.83

Eine genauere Berücksichtigung intermolekularer Wechselwirkungen kann durch die Molekularfeld-Methode erfolgen<sup>98</sup>. Sie ist immer dann vorzuziehen, wenn schwächere intermolekulare Wechselwirkungen eine dominierende intramolekulare Wechselwirkung überlagern. Im Hamiltonoperator für eine intramolekulare isotrope Austauschwechselwirkung wird diese Störung durch einen zusätzlichen Term berücksichtigt:

$$\mathbf{H} = -J\mathbf{S}_A\mathbf{S}_B + g\mu_B\mathbf{S}_zH - zj\langle S_z \rangle \mathbf{S}_z.$$

Im dritten Term bezeichnet  $\langle S_z \rangle$  den Wert der  $\mathbf{S}_z$ -Komponente des Spinoperators,  $j$  ist Wechselwirkungsparameter zwischen zwei benachbarten magnetischen Zentren und  $z$  ist die Anzahl der nächsten Nachbarn im Kristallgitter, mit denen eine magnetische Wechselwirkung erfolgt. Die magnetische Suszeptibilität wird durch die Molekularfeld-Näherung folgendermaßen beschrieben:

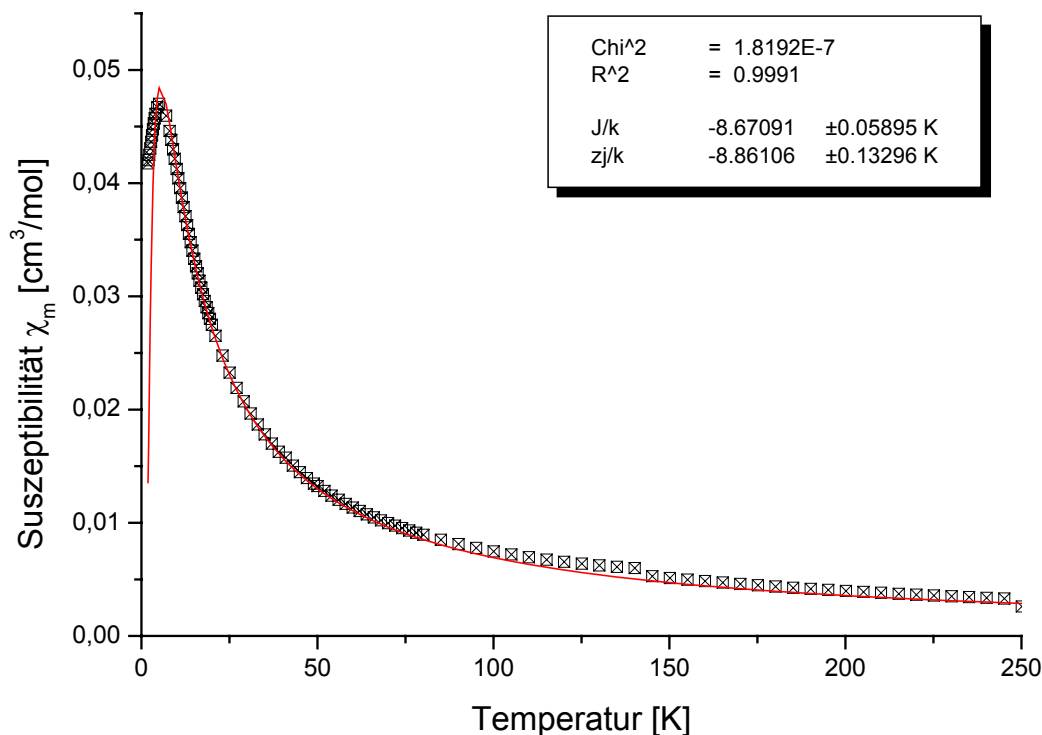
$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2 F(J, T)}{kT - zjF(J, T)}.$$

$F(J, T)$  nimmt eine für zweikernige Verbindung den Ausdruck  $F(J, T) = 2/(3 + \exp(-J/kT))$  an, so dass sich die Austausch-korrigierte Suszeptibilität zu

$$\chi_{corr} = \frac{\chi_{iso}}{1 - \left( \frac{2zj}{Ng^2\mu_B^2} \right) \chi_{iso}}$$

ergibt, mit  $\chi_{iso}$  als Suszeptibilität der *Bleaney-Bowers*-Funktion<sup>15</sup> für das Dimer-Modell. Die experimentellen Daten von 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** lassen sich sehr gut durch diese Molekularfeld-Näherung beschreiben. In Abb. 25 ist das Ergebnis der Kurvenanpassung dargestellt, die ermittelten Werte für  $J$  und  $zj$  sind in Tab. 25 zusammengefasst. Für die intramolekulare Austauschwechselwirkung wird ein recht

großer Wert von  $J = -6.03 \text{ cm}^{-1}$  erhalten, da allerdings die Anpassung für die sekundäre Wechselwirkung  $z_j$  einen vergleichbar großen Wert liefert, erscheint das Ergebnis fragwürdig. Die Molekularfeld-Näherung ist nur sinnvoll, wenn die primäre Wechselwirkung etwa fünf- bis zehnmal so groß wie die sekundäre ist.



**Abb. 25:** Experimentelle molare Suszeptibilität von 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** und Anpassung der Daten nach der Molekularfeld-Methode

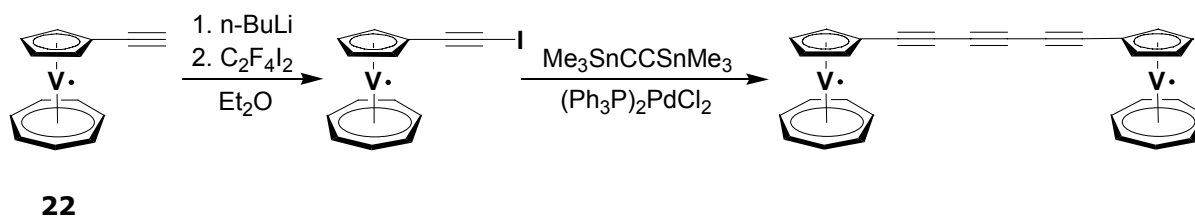
**Tab. 25:** Ergebnis der magnetischen Untersuchung: Anpassung der experimentellen Daten von **24** nach der Molekularfeld-Methode

J/k [K]	J [cm <sup>-1</sup> ]	zj/k [K]	zj [cm <sup>-1</sup> ]	g
-8.67	-6.03	-8.86	-6.16	1.9846

Insgesamt bleibt festzuhalten, dass die Verbindung im Festkörper vergleichsweise starke antiferromagnetische Wechselwirkungen zeigt.

Ausgehend von der Möglichkeit, die experimentellen Daten durch ein bestimmtes Modell zu beschreiben und den dabei erhaltenen Ergebnissen kann natürlich nicht auf wahren Ursachen der im Festkörper beobachteten Wechselwirkungen geschlossen werden. Die magnetischen Eigenschaften von 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** können offenbar durch Pulvermessungen nur unbefriedigend analysiert werden, so dass zur genaueren Klärung des Sachverhaltes weitere Untersuchungen nötig sind.

In dieser Hinsicht könnte auch eine Untersuchung des Einflusses, den eine noch größere Separierung der Spinzentren durch die Einführung weiterer Ethingruppen zur Folge hätte, aufschlußreich sein. Ein denkbarer Zugangsweg zu 1,6-Bis([5]trovacenyl)hexatriin ist im folgenden Schema dargestellt.

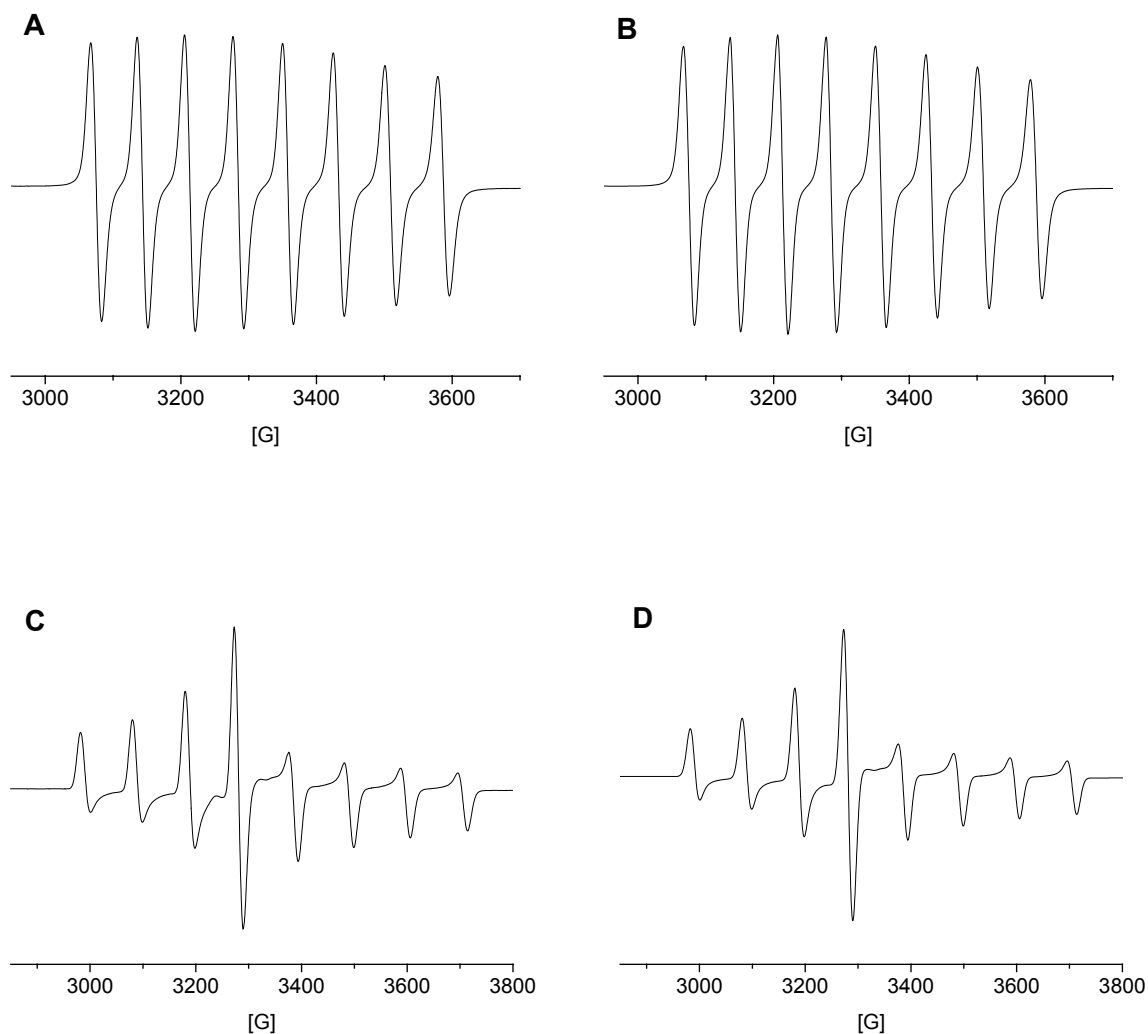


### 3.4 EPR-Spektroskopie

#### 3.4.1 Ethinyl-[5]trovacen **22**

Ethinyl-[5]trovacen (Trovacenyl[5]acetylen) **22** wurde in flüssiger und glasartig erstarrter Lösung EPR-spektroskopisch untersucht. Die erhaltenen Spektren sind von der  $^{51}\text{V}$ -Hyperfeinkopplung geprägt und zeigen auch sonst die für monomere Trovacenderivate typischen Eigenschaften. Die Auswertung der in Abb. 26 wiedergegebenen Spektren erfolgt durch Simulationen. In glasartig erstarrter Lösung werden axialsymmetrische  $g$ - und  $A$ -Tensoren erhalten; die Superhyperfeinkopplung mit den Ringprotonen ist nicht aufgelöst. Im Vergleich mit Trovacen **2** und Vinyl-[5]trovacen **29** (s. u.) werden kleinere Werte für  $g_{\text{iso}}$  und  $g_{\perp}$  erhalten, ferner nehmen die Beträge von  $a(^{51}\text{V})$  und  $A_{\perp}$  zu. Hierfür ist einerseits die Substitution des Cyclopentadienylringes mit der Alkylgruppe verantwortlich, die gegenüber einem Proton bzw. der Vinylgruppe einen stärker elektronenziehenden ( $-I$ )-Effekt ausübt, so dass die erhöhte effektive Kernladung das spintragende  $a_1$ -Orbital kontrahiert. Die größere Spindichte führt zu einer Zunahme des Betrages der Hyperfeinkopplung, der ein negatives Vorzeichen zuzuordnen ist, da sie durch die Polarisierung der ebenfalls kontrahierten inneren  $s$ -Orbitale zustandekommt<sup>30,31</sup>. Der elektronenziehende Effekt ist ebenfalls für längere Alkylketten festzustellen und macht sich daher auch bei den spektroskopischen Befunden der zweikernigen Trovacenderivate in kleineren  $g$ -Werten und größeren Beträgen der Hyperfeinkopplungskonstanten bemerkbar<sup>99</sup>.

Die Begründung für die Abnahme von  $g_{\perp}$  gegenüber Trovacen **2** und Vinyl-[5]trovacen **29** schließt sich der bei Trovacen[5]aldehyd **12** dargestellten Argumentation an.



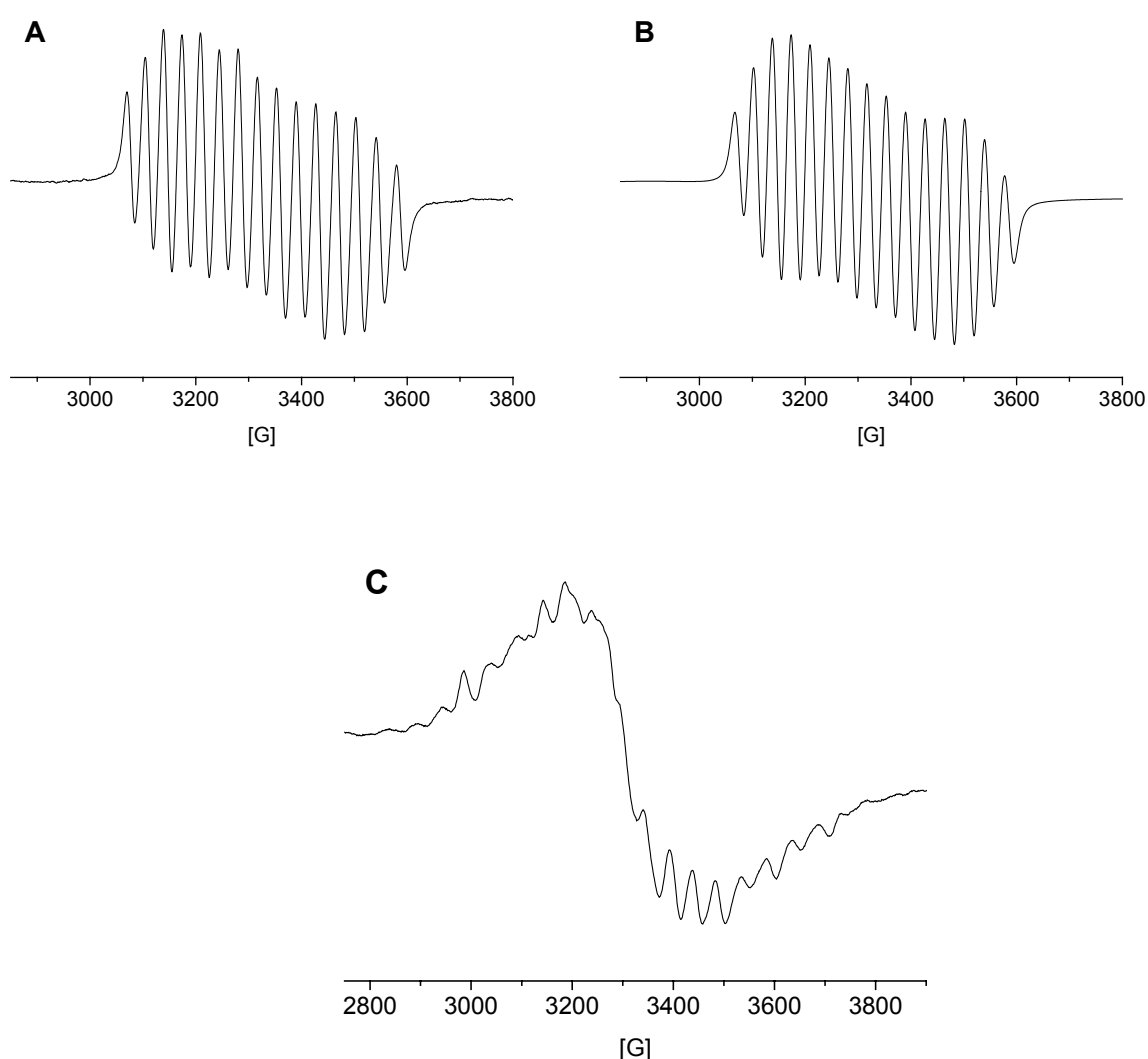
**Abb. 26:** A) Experimentelles EPR-Spektrum von Ethinyl-[5]trovacen **22** in flüssiger Lösung (Toluol) bei 295 K ( $f = 9.2418$  GHz), B) Simulation für Spektrum A), C) Experimentelles EPR-Spektrum von Ethinyl-[5]trovacen **22** in glasartig erstarrter Lösung (Toluol) bei 128 K ( $f = 9.2472$  GHz), D) Simulation für Spektrum C);  $g_{iso} = 1.9811$ ,  $g_{\parallel} = 2.0006$ ,  $g_{\perp} = 1.9714$ ,  $a(^{51}\text{V}) = -7.31$  mT,  $A_{\parallel} = -1.31$  mT,  $A_{\perp} = -10.31$  mT

### 3.4.2 Bis([5]trovacenyl)acetylen **23**

Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** wurde in flüssiger Lösung im Temperaturbereich von 250 K bis 340 K und in glasartig erstarrter Lösung bei 124 K EPR-spektroskopisch untersucht. Die Spektren sind mit sich ändernder Temperatur nur sehr geringen Veränderungen unterworfen, die sich auf die Verlangsamung der Molekularbewegung durch Zunahme der Viskosität des Lösungsmittels mit abnehmender Temperatur zurückführen lassen. Die Spektren zeigen ein Hyperfeinaufspaltungsmuster von 15 Linien im Abstand von 3.58 mT und beweisen das Vorliegen einer Elektron-Elektron Spin-Spin Austauschwechselwirkung.



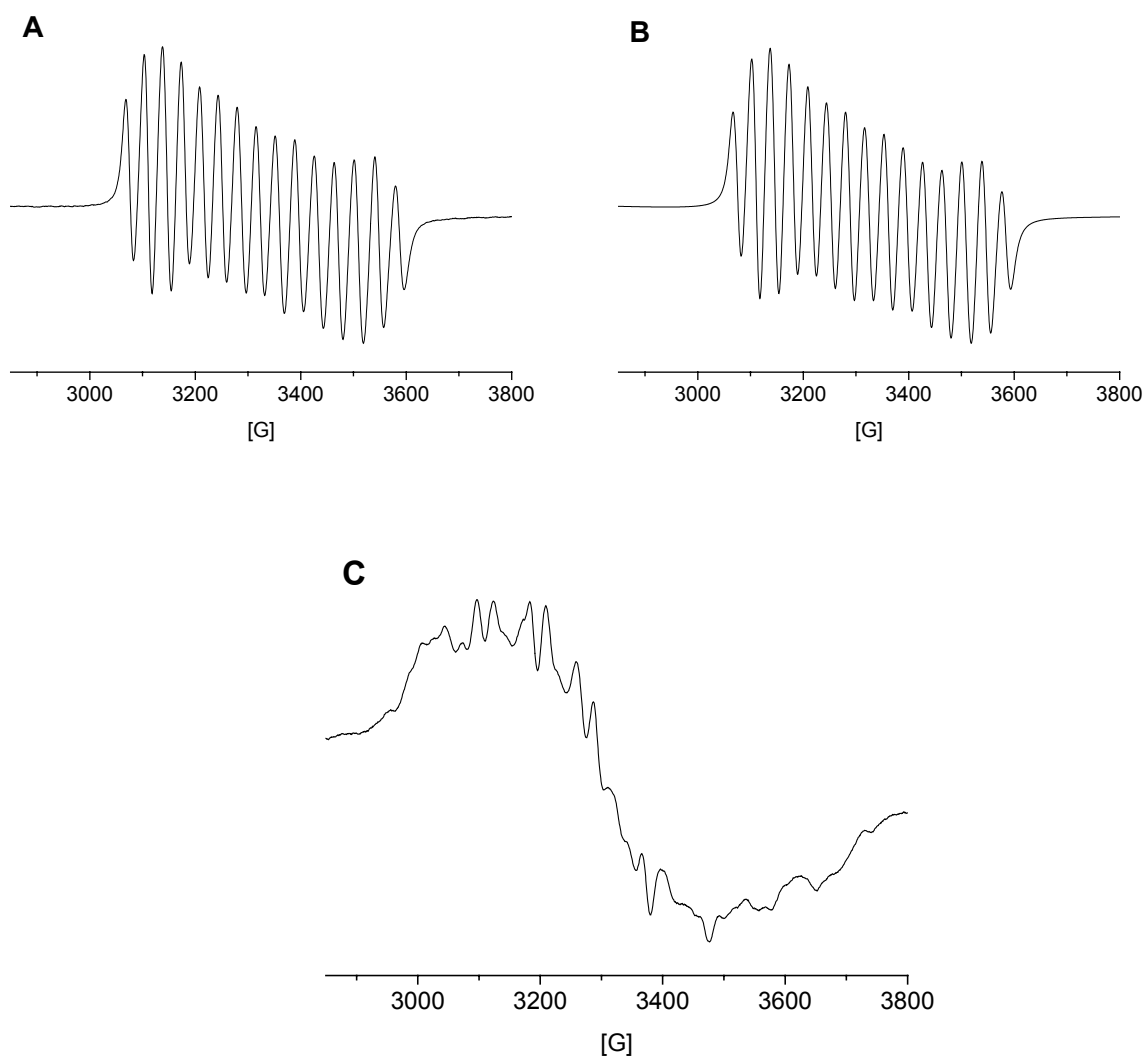
Aus den isotropen Spektren lassen sich mittels Simulation der isotrope g-Wert  $\langle g \rangle = g_{\text{iso}}$ , die isotrope Hyperfeinkopplungskonstante  $a(^{51}\text{V})$  und der Betrag der Austauschwechselwirkung  $J$  in Lösung bestimmen. Das bei 294 K erhaltene EPR-Spektrum ist zusammen mit der zugehörigen Simulation in Abb. 27 abgebildet. Das ebenfalls abgebildete Glasspektrum ist nicht auszuwerten, ein Halbfeldsignal konnte nicht gefunden werden. Der für die Austauschwechselwirkung erhaltene Wert kommt dem durch die magnetische Messung bestimmten Ergebnis recht nahe, so dass  $J$  auch hier ein negatives Vorzeichen zugeordnet wird. Die Werte für  $g_{\text{iso}}$  und  $a(^{51}\text{V})$  sind gegenüber Ethinyl-[5]trovacen **22** leicht erhöht.



**Abb. 27:** A) Experimentelles EPR-Spektrum von Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** in flüssiger Lösung (Toluol) bei 294 K ( $f = 9.2458$  GHz), B) Simulation von Spektrum A), C) Experimentelles EPR-Spektrum in glasartig erstarrter Lösung (Toluol) bei 124 K ( $f = 9.2484$  GHz);  $g_{\text{iso}} = 1.9843$ ,  $a(^{51}\text{V}) = -7.28$  mT,  $J = -0.92$  cm<sup>-1</sup>

### 3.4.3 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24**

1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** wurde in flüssiger Lösung über einen Temperaturbereich von 250 K bis 340 K und in glasartig erstarrter Lösung bei 122 K EPR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurden 15-Linien-Spektren mit einem Linienabstand von 3.61 mT erhalten, die das Vorliegen von Elektron-Elektron Spin-Spin Austausch bestätigen.



**Abb. 28:** A) Experimentelles EPR-Spektrum von 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** in flüssiger Lösung (Toluol) bei 295 K ( $f = 9.2455$  GHz), B) Simulation für Spektrum A), C) Experimentelles EPR-Spektrum in glasartig erstarrter Lösung (Toluol) bei 122 K ( $f = 9.2475$  GHz);  $g_{\text{iso}} = 1.9846$ ,  $a(^{51}\text{V}) = -7.27$  mT,  $\mathbf{J} = -0.56 \text{ cm}^{-1}$

Die Spektren haben eine recht große Ähnlichkeit mit denen, die für Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** erhalten werden, und sind nur geringen temperaturabhängigen Änderungen unterworfen, welche ihren Grund in der mit tieferer

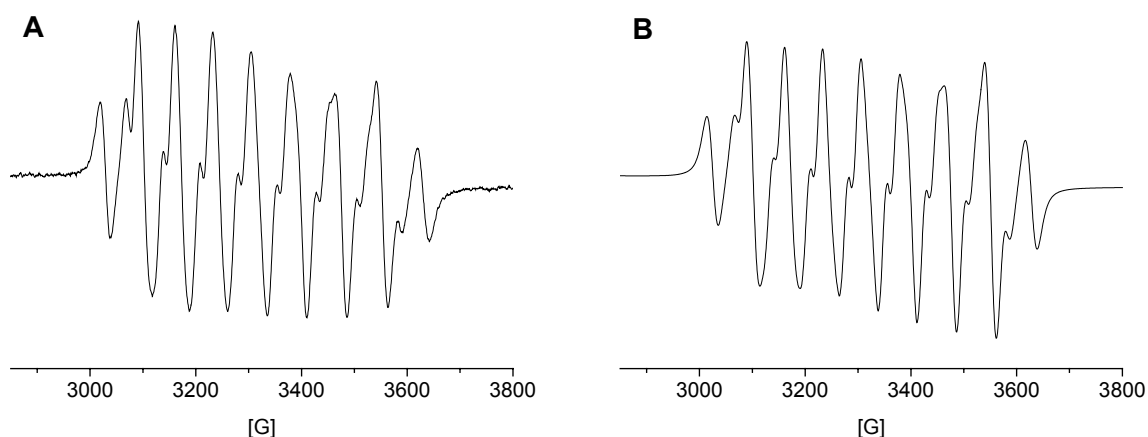
Temperatur zunehmenden Viskosität des Lösungsmittels haben. Die Auswertung der erhaltenen isotropen Spektren erfolgte durch Simulationen, die den isotropen g-Wert  $g_{\text{iso}} = \langle g \rangle$ , die isotrope Hyperfeinkopplungskonstante  $a(^{51}\text{V})$  und den Betrag der Austauschwechselwirkung  $J$  lieferten, während das in erstarrter Lösung aufgenommene Spektrum nicht auswertbar war. Die Ergebnisse der für 295 K erhaltenen Simulation kommen in Bezug auf  $g_{\text{iso}}$  und  $a(^{51}\text{V})$  den Werten für Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** recht nahe. Im Gegensatz zu den Ergebnissen aus der Messung der magnetischen Suszeptibilität nimmt die EPR-spektroskopisch bestimmte Austauschwechselwirkung  $J$  mit  $J = -0.54 \text{ cm}^{-1}$  einen viel kleineren Betrag an und liegt auch unterhalb des für Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** bestimmten Wertes. Dies erscheint auch vor dem Hintergrund des grösseren Metall-Metall-Abstandes in 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** verständlich. Da bei den bei den spektroskopischen Messungen intermolekulare Wechselwirkungen durch die hohe Verdünnung ausgeschlossen werden, legt das Ergebnis den Schluss nahe, dass die durch die Messungen im Festkörper ermittelte Wechselwirkung möglicherweise zum großen Teil intermolekularer Natur ist. Andererseits muss hier auch betont werden, dass die Anpassung der EPR-Spektren an das theoretische Modell bei dem vorliegenden  $J/a$ -Verhältnis und der großen Linienbreite zunehmend unempfindlicher wird, weswegen das EPR-spektroskopisch erhaltene Ergebnis nur als eine untere Grenze angesehen werden kann.

#### 3.4.4 1,4-Bis([5]trovacenylethynyl)benzol **25**

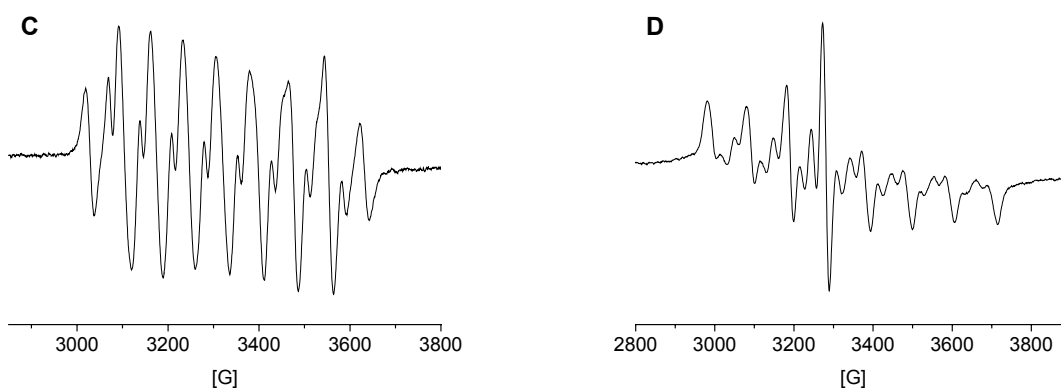
1,4-Bis([5]trovacenylethynyl)benzol **25** wurde zwischen 260 K und 330 K in flüssiger und bei 123 K in glasartig erstarrter Lösung EPR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurden sehr interessante Spektren erhalten, die charakteristisch sind für ein Zweispinsystem, das nur eine sehr schwache Elektron-Elektron Spin-Spin Austauschwechselwirkung zeigt. Bei Temperaturen um 295 K und höher sind die Spektren gut aufgelöst und man erkennt 17 Linien. Die äußersten Linien auf der Tieffeld- und der Hochfeld-Seite sind verbotenen Übergängen zwischen Singulett- und Triplett-Niveau zuzuordnen und gestatten eine sehr genaue Bestimmung von  $J$ <sup>35</sup>. Die Beobachtung von solchen Singulett-Resonanzen ist, da ihre Intensitäten und Feldpositionen sehr empfindlich auf Änderungen der Austauschwechselwirkung reagieren, ein vergleichsweise seltenes Ereignis, das nur an wenigen Beispielen dokumentiert ist<sup>4,100,101,102</sup>. Abb. 29 gibt das bei 295 K erhaltene EPR-Spektrum zusammen mit dessen Simulation wieder, darunter ist das in glasartig erstarrter Lösung aufgenommene Spektrum abgebildet. Auf die Ähnlichkeit der Spektren in flüssiger Lösung mit Spektrum 3 aus der in der Einleitung vorgestellten für verschiedene Verhältnisse  $J/a$  simulierten Spektrenserie sei hier besonders hingewiesen. Für die Austauschwechselwirkung wird durch Simulation ein Betrag von  $J = 81.3 \text{ G}$

( $0.0075 \text{ cm}^{-1}$ ) gefunden, ein Wert, welcher mit der Größe der Hyperfeinkopplung vergleichbar ist. Entsprechend erscheint das Glasspektrum dominiert von dem Hyperfeinaufspaltungsmuster eines monomeren Trovacenderivates, dem sozusagen ein sehr linienreiches Kopplungsmuster überlagert ist.

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Austauschwechselwirkung durch die Vermittlung des Brückenliganden noch über eine Entfernung von  $17.27 \text{ \AA}$  wirksam ist. Ein direkter Vergleich mit zweikernigen Trovacenderivaten wie Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** und 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** ist aufgrund des in den Brückenliganden eingebauten Benzolringes, der offensichtlich zu einer erheblichen Abschwächung der Austauschkopplung führt, nicht besonders instruktiv, vielmehr ist die Einordnung in eine Gesamtübersicht, welche die Stärke der Austauschkopplung mit dem Abstand der spintragenden Metalle korreliert aussagefähiger. 1,4-Bis([5]trovacenylethynyl)benzol **25** weist in spektroskopischer Hinsicht Ähnlichkeit mit dem 4,4'-Bis([5]trovacenyl)biphenyl **11**<sup>4</sup> auf, welches in flüssiger Lösung ebenfalls typische EPR-Spektren für ein kleines  $J/a$ -Verhältnis ergibt. Durch die auch in diesem Fall beobachteten Singulett-Resonanzen konnte die Austauschwechselwirkung zu  $J = -0.02 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt werden. Aufgrund der Schwerlöslichkeit der Verbindung konnten jedoch offenbar keine weiteren Untersuchungen hinsichtlich intermetallischen Wechselwirkungen vorgenommen werden. Immerhin kann der intramolekulare Metall-Metall-Abstand trotz des Mangels struktureller Daten zu ungefähr  $13.5 \text{ \AA}$  abgeschätzt werden<sup>72</sup>, und es erscheint im Bereich dieser kleinen beobachteten Effekte sinnvoller, eine Begründung für den in Vergleich mit 1,4-Bis([5]trovacenylethynyl)benzol **25** dreimal größeren Betrag von  $J$  in diesem kleineren intermetallischen Abstand zu suchen als in der speziellen Natur des jeweiligen Brückenliganden.



**Abb. 29:** A) Experimentelles EPR-Spektrum von 1,4-Bis([5]trovacenylethynyl)benzol **25** in flüssiger Lösung (Toluol) bei 295 K ( $f = 9.2461 \text{ GHz}$ ), B) Simulation für Spektrum A);  $g_{\text{iso}} = 1.9866$ ,  $a(^{51}\text{V}) = -7.27 \text{ mT}$ ,  $J = -0.0075 \text{ cm}^{-1}$  (81.3 G)

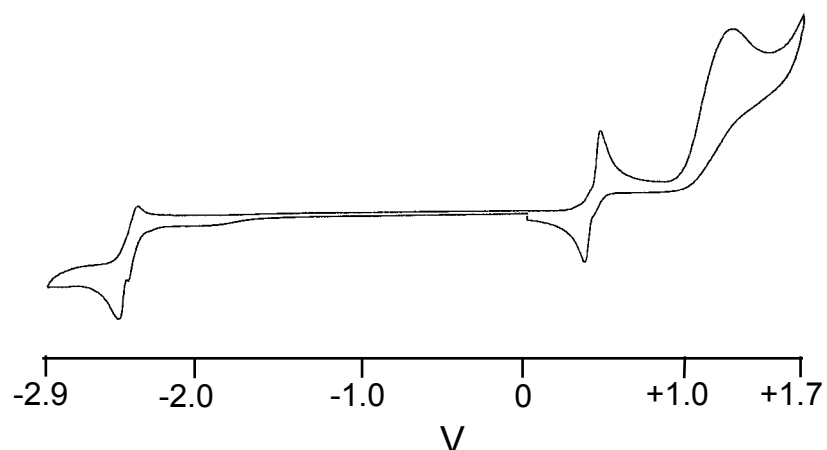


**Abb. 30:** C) Experimentelles EPR-Spektrum bei 330 K ( $f = 9.24727$  GHz), D) Experimentelles EPR-Spektrum in glasartig erstarrter Lösung (Toluol) bei 123 K ( $f = 9.24985$  GHz).

### 3.5 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

#### 3.5.1 Ethinyl-[5]trovacen **22**

Die aus der cyclovoltammetrischen Untersuchung von Ethinyl-[5]trovacen **22** gewonnenen Ergebnisse sind in Tab. 26 zusammengefasst, das zugehörige Cyclovoltammogramm ist in Abb. 31 wiedergegeben.



**Abb. 31:** Cyclovoltammogramm von Ethinyl-[5]trovacen **22**

**Tab. 26:** Elektrochemische Daten von Ethinyl-[5]trovacen **22** (Redoxpotentiale  $E_{1/2}$  [V], Peakseparationen  $\Delta E_p$  [mV], Peakstromverhältnisse  $r = i_{pa}/i_{pc}$ ), gemessen in DME/0.1 M TBAP, vs. SCE,  $v = 0.1$  V/s,  $T = -35$  °C

$E_{1/2}^{(+/0)}$	$\Delta E_p^a$	$r = i_{pa}/i_{pc}$	$E_{pa}^{(2+/+)}$	$E_{1/2}^{(0/-)}$	$\Delta E_p^a$	$r = i_{pa}/i_{pc}$
0.392 V	85 mV	1	1.290 V	-2.405 V	108 mV	1

$$^a \Delta E_p = (E_{pc} - E_{pa})$$

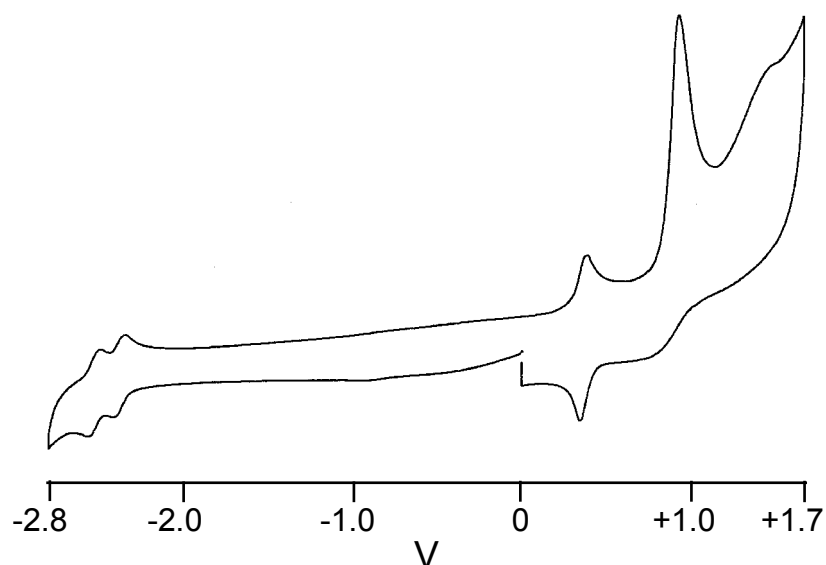
Die Verbindung zeigt reversible Oxidationen und Reduktionen sowie eine auf die Erstoxidation folgende irreversible Oxidation. Die Oxidation zum Monokation ist für Trovacenyl[5]acetylen **22** in Vergleich mit Trovacen **2** selbst um 132 mV anodisch verschoben, was eine Folge des negativen induktiven Effektes ist, den die Ethinylgruppe als Substituent am Cyclopentadienylring ausübt. Entsprechend ist die Reduktion zum Monoanion, die bei  $E_{pc} = -2.407$  V meist eine kleine Schulter zeigt, gegenüber Trovacen um 145 mV erleichtert.

### 3.5.2 Bis([5]trovacenyl)acetylen **23**

In Ergänzung der Untersuchungen intermetallischer Wechselwirkungen zwischen den durch die verschiedenen Brückenliganden verbundenen Trovacenyleinheiten wurden die Verbindungen Bis([5]trovacenyl)acetylen **23**, 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** und 1,4-Bis([5]trovacenylethinyl)benzol **25** unter den gleichen, im experimentellen Teil näher beschriebenen Bedingungen cyclovoltammetrisch untersucht. Das Vorliegen kooperativer Effekte zwischen den beiden Vanadiumzentren äußert sich in der Beobachtung einer Redoxaufspaltung, das heißt, einer Separation der beiden Halbstufenpotentiale nacheinander folgender Reduktions- bzw. Oxidationsschritte, welche die beiden Zentralmetalle in die gleiche Oxidationsstufe überführen. Die Wechselwirkung ist im Prinzip rein elektrostatischer Natur, meist jedoch auch abhängig von der Art, der Länge und der Konformation des Liganden, der die beiden redoxaktiven Zentren miteinander verbindet (through-bond-Wechselwirkung). Für eine starke Wechselwirkung sollten die Brückenligandorbitale in energetischer Lage und Symmetrie den Orbitalen der Redoxzentren angepasst sein. Das Vorliegen einer Redoxaufspaltung kann beispielsweise so beschrieben werden, dass eines der beiden Metalle in einem zweikernigen Komplex bei einem bestimmten negativen Potential bereits reduziert ist, während das andere noch in einer höheren Oxidationsstufe vorliegt. Ist die Redoxaufspaltung groß genug, bedeutet dies eine Stabilisierung des gemischt-valenten Zustandes gegenüber dem zweifach reduzierten Zustand, so dass unter Umständen auch eine Erzeugung der gemischt-valenten Spezies auf chemischem Wege möglich ist. Bei einer Beobachtung eines intramolekularen Elektronentransfers können dann Untersuchungen angestellt werden,

auf welche Weise dieser durch die Art, Länge, Konformation und Substitutionsmuster des Brückenliganden beeinflusst wird.

Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** weist reversible Oxidationen und Reduktionen auf, von denen nur die aufeinanderfolgenden Reduktionen vom Monoanion zum Dianion eine Redoxaufspaltung zeigen. Durch den Zusatz einer äquimolaren Menge Ferrocen und Vergleich der Peakströme wurde die Zahl der übertragenen Elektronen überprüft. Die aus der Messung gewonnenen Ergebnisse sind in Tab. 27 dargestellt.



**Abb. 32:** Cyclovoltammogramm von Bis([5]trovacenyl)acetylen **23**

**Tab. 27:** Elektrochemische Daten für Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** (Redoxpotentiale  $E_{1/2}$  [V], Peakseparationen  $\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc})$  [mV], Peakstromverhältnisse  $r = i_{pa}/i_{pc}$  und Redoxaufspaltungen  $\delta E_{1/2}$  [mV]), gemessen in DME/0.1 M TBAP, vs. SCE,  $v = 0.1$  V/s,  $T = -35$  °C

$E_{1/2}^{(2+/0)}$	$\Delta E_p$	$r = i_{pa}/i_{pc}$	$E_{pa}^{irr.}$	$\delta E_{1/2}^a$
0.367 V	71 mV	1	0.988 V	n. a.

$E_{1/2}^{(0/-)}$	$\Delta E_p$	$r = i_{pa}/i_{pc}$	$E_{1/2}^{(-/2-)}$	$\Delta E_p$	$r = i_{pa}/i_{pc}$	$\delta E_{1/2}^a$
-2.371 V	68 mV	1	-2.521 V	69 mV	1	<b>150 mV</b>

$$^a \delta E_{1/2} = (E_{1/2}^{(n+1/n+2)} - E_{1/2}^{(n/n+1)})$$

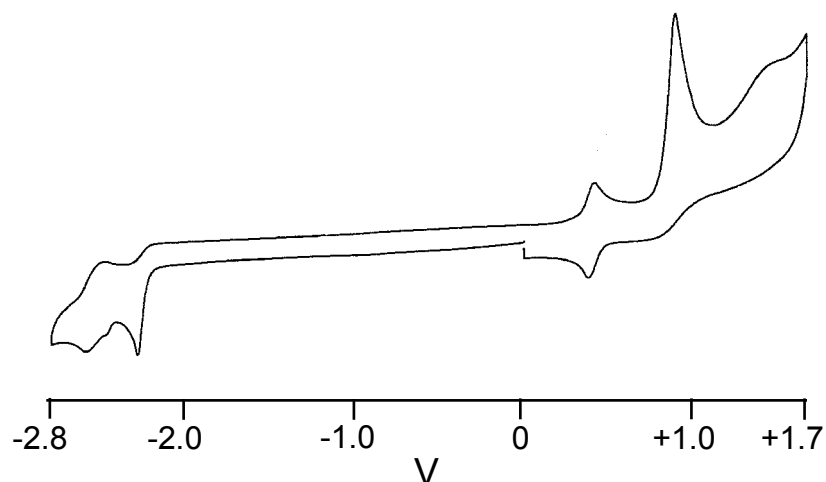
Im Falle der Oxidation ist keine Redoxaufspaltung zwischen der Erstoxidation und der Oxidation zum Dikation aufgelöst, woraus folgt, dass die beiden Oxidationen fast gleichzeitig erfolgen. Entsprechend des elektronenziehenden Charakters der Ethinyl-Brücke resultiert gegenüber Trovacen **2** eine anodische Verschiebung des

Redoxpotentials um 107 mV, jedoch gegenüber Ethinyl-[5]trovacen **22** ist sie weniger stark ausgeprägt. Die Reduktion zum Monoanion erfolgt ebenfalls im Vergleich mit Trovacen **2** leichter (+179 mV) und ist gegenüber Trovacenyl[5]acetylen **23** um 34 mV in die anodische Richtung verschoben. Die folgende Reduktion zum Dianion erfolgt bei  $E_{1/2}^{(-/2-)} = -2.521$  V und ergibt somit eine Redoxaufspaltung von  $\delta E_{1/2} = 150$  mV. Interessant ist die Tatsache, dass beide Reduktionen gegenüber Trovacen durch die anodische Verschiebung erleichtert sind, was einerseits auf den elektronenziehenden Charakter des Brückenliganden zurückzuführen ist und andererseits dessen Fähigkeit zur Stabilisierung der beiden negativen Ladungen durch Delokalisierung verdeutlicht. Gegenüber der für die analoge Ferrocen-Verbindung Bis(ferrocenyl)acetylen gefundenen Redoxaufspaltung von  $\delta E_{1/2} = 130$  mV der beiden Oxidationen zum Dikation beträgt für Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** die Redoxaufspaltung der Reduktionen  $\delta E_{1/2} = 150$  mV<sup>103</sup>. Nach  $\ln K_c = \delta E_{1/2}(F/RT)$ <sup>104,105</sup> kann die Komproportionierungskonstante  $K_c$  für das folgende Gleichgewicht zu  $K_c = 1494$  berechnet werden, welches demnach auf der rechten Seite liegt.



### 3.5.3 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24**

Das für 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** erhaltene Cyclovoltammogramm unterscheidet sich in einigen Punkten von dem der vorigen Verbindung, was offensichtlich auf die Verlängerung des Brückenliganden um eine C-C-Dreifachbindung zurückzuführen ist. Während das Cyclovoltammogramm eine reversible, gegenüber Trovacen **2** um 147 mV in die anodische Richtung verschobene Oxidation zum Dikation aufweist, gefolgt von der üblichen irreversiblen Oxidation bei  $E_{pa} = 0.977$  V, so zeigt sie auf der Seite der Reduktion ein komplizierteres Verhalten.



**Abb. 33:** Cyclovoltammogramm für 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24**



Zunächst ist bei einem kathodischen Peakpotential von  $E_{pc,1} = -2.309$  V eine irreversible Reduktion zu beobachten, der eine zweite, fast reversible Reduktion bei  $E_{pc,3} = -2.584$  V mit einer Schulter bei  $E_{pc,2} = -2.485$  V folgt. Die Zahl der bei der ersten Reduktion übertragenen Elektronen lässt sich nicht genau bestimmen, bei der zweiten Reduktion entspricht die Peakstromhöhe zwei übertragenen Elektronen, wie durch äquimolaren Zusatz von Ferrocen verifiziert werden kann. Denkbar ist, dass zunächst eine ligandenzentrierte Reduktion erfolgt und dann eine metallzentrierte Elektronenübertragung bei entsprechend niedrigerem Potential. Die Irreversibilität der ersten Reduktion deutet darauf hin, dass die gebildete Spezies entweder zerfällt oder eine Folgereaktion eingeht (EC-Prozess). Aufgrund des Potentials von  $E_{pc,1} = -2.309$  V, welches nahe bei dem für Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** gefundenen Potential der Erstreduktion liegt, könnte die Möglichkeit eines Elektronenüberganges vom Liganden auf das Vanadium in Betracht gezogen werden. Jedenfalls lässt sich für die Reduktion keine eindeutige Redoxaufspaltung zwischen aufeinanderfolgenden metallzentrierten Reduktionen bestimmen. Unter Berücksichtigung der für Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** erhaltenen Ergebnisse können die bei  $E_{pc,2} = -2.485$  V und  $E_{pc,3} = -2.528$  V gefundenen Reduktionen aus Analogiegründen mit den dort gefundenen Reduktionen zum Anion und Dianion korreliert werden, beim Umkehrvorschub sind die anodischen Peakpotentiale bei  $E_{pa} = -2.471$  V jedoch nicht separat aufgelöst, so dass keine Redoxaufspaltung angegeben werden kann. Mit der zunehmenden Länge des Brückenliganden ist allerdings auch eine Abnahme der interelektronischen Wechselwirkung zu erwarten, wie im Fall der analogen Ferrocen-Verbindung 1,4-Bis(ferrocenyl)butadiin **28** mit einer Redoxaufspaltung von  $\delta E_{1/2} = 100$  mV zwischen den beiden Oxidationen gefunden wird<sup>103</sup>. Die aus dem in Abb. 33 wiedergegebenen Cyclovoltammogramm gewonnenen Daten sind in Tab. 28 zusammengefasst.

**Tab. 28:** Elektrochemische Daten von 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** (Redoxpotentiale  $E_{1/2}$  [V], Peakseparationen  $\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc})$  [mV], Peakstromverhältnisse  $r = i_{pa}/i_{pc}$  und Redoxaufspaltungen  $\delta E_{1/2}$  [mV]), gemessen in DME/0.1 M TBAP, vs. SCE,  $v = 0.1$  V/s,  $T = -35$  °C

$E_{1/2}^{(0/2+)}$	$\Delta E_p$	$r = i_{pa}/i_{pc}$	$E_{pa}^{irr.}$	$\delta E_{1/2}^a$
0.407 V	67 mV	1	0.977 V	n. a.

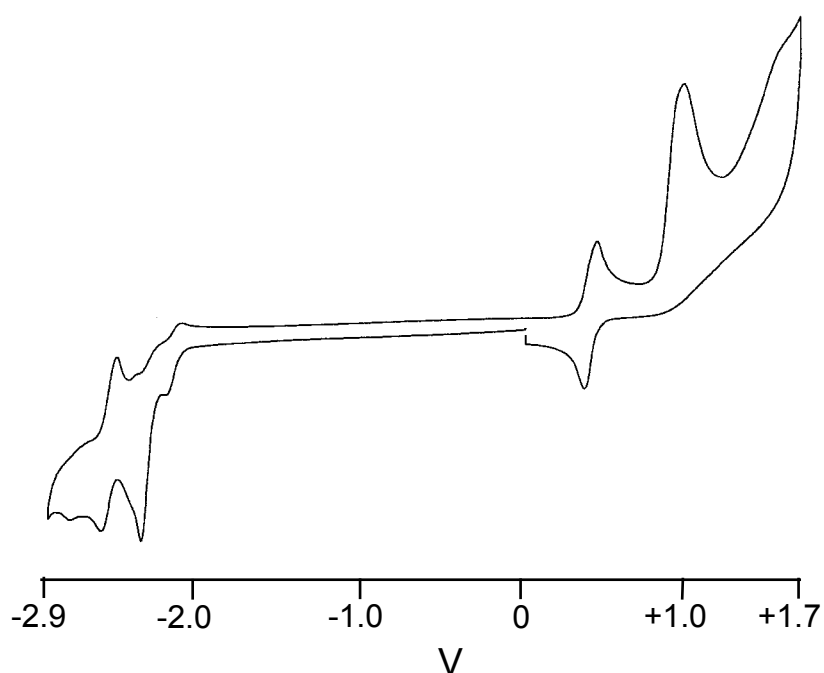
$E_{pc,1}^{irr.}$	$E_{pc,2}$	$E_{pc,3}^{(?/2-)}$	$E_{pa}$	$\Delta E_p^b$	$r = i_{pa}/i_{pc}$	$\delta E_{1/2}^a$
-2.309 V	-2.485 V	-2.584 V	-2.471 V	113 mV	0.85	n. a.

<sup>a</sup>  $\delta E_{1/2} = (E_{1/2}^{(n+1/n+2)} - E_{1/2}^{(n/n+1)})$     <sup>b</sup>  $\Delta E_p = (E_{pc,3} - E_{pa})$

### 3.5.4 1,4-Bis([5]trovacenylethynyl)benzol **25**

Das für 1,4-Bis([5]trovacenylethynyl)benzol **25** unter den gleichen Bedingungen gemessene Cyclovoltammogramm weist in einigen Aspekten Ähnlichkeiten zu 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** auf. Die Oxidation zum Dikation zeigt keine Redoxaufspaltung der aufeinander folgenden Oxidationsschritte, sie ist gegenüber Trovacen **2** um 139 mV in die anodische Richtung verschoben. Wie üblich folgt bei  $E_{pa} = 0.993$  V eine irreversible Oxidation.

Die reduktive Seite des Cyclovoltammogramms gleicht vom Erscheinungsbild derjenigen des 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** bis auf eine fast reversible Reduktion bei  $E_{1/2} = -2.127$  V. Ihr folgt eine irreversible, vermutlich ligandenzentrierte Reduktion bei  $E_{pc} = -2.398$  V, gefolgt von einer wiederum fast reversiblen Reduktion bei  $E_{1/2} = -2.512$  V. Es ist wie im Falle von 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** schwierig, zuverlässige Aussagen darüber zu treffen, welche Elektronentransfer-Prozesse hier im einzelnen ablaufen, da im untersuchten Potentialbereich offenbar auch der Brückenligand ausgeprägter Redoxaktivität unterworfen ist. Aus der Lage der Reduktion bei  $E_{1/2} = -2.512$  V und der Höhe des Peakstromes kann zwar angenommen werden, dass es sich hierbei um die metallzentrierte Reduktion zum Dianion handelt, die elektrochemische Vorgeschichte der Spezies, die hier reduziert wird, bleibt jedoch unbekannt. Eine Wechselwirkung der beiden Zentralmetalle erscheint aufgrund des großen intermetallischen Abstandes ausgeschlossen. Eine Zusammenstellung der erhaltenen Daten findet sich in Tab. 29.



**Abb. 34:** Cyclovoltammogramm für 1,4-Bis([5]trovacenylethynyl)benzol **25**

**Tab. 29:** Elektrochemische Daten von 1,4-Bis([5]trovacenylethynyl)benzol **25** (Redoxpotentiale  $E_{1/2}$  [V], Peakseparationen  $\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc})$  [mV], Peakstromverhältnisse  $r = i_{pa}/i_{pc}$  und Redoxaufspaltungen  $\delta E_{1/2}$  [mV]), gemessen in DME/0.1 M TBAP, vs. SCE,  $v = 0.1$  V/s,  $T = -35$  °C

$E_{1/2}^{(2+/0)}$	$\Delta E_p$	$r = i_{pa}/i_{pc}$	$E_{pa}^{irr.}$	$\delta E_{1/2}^a$
0.399 V	90 mV	1	0.993 V	n. a.

$$^a \delta E_{1/2} = (E_{1/2}^{(n\pm 1/n\pm 2)} - E_{1/2}^{(n/n\pm 1)})$$

$E_{1/2}^{(0/-)}$	$\Delta E_p$	$r = i_{pa}/i_{pc}$	$E_{pc}^{irr.}$	$E_{1/2}^{(?/2-)}$	$\Delta E_p$	$r = i_{pa}/i_{pc}$	$E_{pa}$
-2.127 V	98 mV	0.83	-2.398 V	-2.512 V	118 mV	0.92	-2.212 V

An den drei Verbindungen 1,2-Bis([5]trovacenyl)acetylen **23**, 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** und 1,4-Bis([5]trovacenylethynyl)benzol **25** konnten intramolekulare Elektron-Elektron Spin-Spin Austauschwechselwirkungen gefunden werden, welche mit zunehmender Länge der Brückenliganden abnehmen. Die intermetallischen Wechselwirkungen kommen bei Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** auch in der Redoxaufspaltung von  $\delta E_{1/2} = 150$  mV zwischen den beiden Reduktionen der Zentralmetalle zum Ausdruck, während es für **24** und **25** schwierig ist, verlässliche Aussagen zu treffen, da die Brückenliganden eine ausgeprägte Redoxaktivität aufweisen. Für 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** wurden im Festkörper stärkere intermolekulare Wechselwirkungen als in Lösung gefunden. An 1,4-Bis([5]trovacenylethynyl)benzol **25** konnte die Wirksamkeit der Austauschwechselwirkung für einen intramolekularen Metall-Metall-Abstand von 17.27 Å nachgewiesen werden. Die Ethinbrücke in Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** steht in ihrer Fähigkeit, intramolekulare Austauschwechselwirkungen zu vermitteln der trans-1,2-Ethylengruppe nahe, wie im folgenden Kapitel deutlich wird. Bei einem Vergleich der Bis([5]trovacenyl)acetylene mit den Bis([5]trovacenyl)arenen **9** und **11** zeigt sich, dass erstere aufgrund der Rotationsinvarianz bezüglich der Überlappungsverhältnisse von Brückenligandorbitalen und Cp-Ring-Orbitalen bessere Spin-Vermittler sind. Dies wird einerseits deutlich an 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** und 1,4-Bis([5]trovacenyl)benzol **9**, in denen die spintragenden Trovacenyleinheiten annähernd den gleichen Abstand zueinander haben und durch die gleiche Bindungsanzahl getrennt sind, **24** aber eine viel stärkere Austauschwechselwirkung aufweist. Die zusätzliche Einführung eines Benzolringes zwischen zwei Ethingruppen in **25** führt ferner zu einer drastischen Verminderung der Austauschkopplung.

## 4. Zweikernkomplexe mit $sp^2$ -hybridisierten Brückenliganden

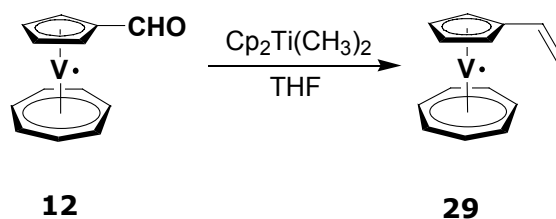
Zweikernige Komplexe, deren redoxaktive Zentren durch einen konjugierten Brückenliganden verknüpft sind, welcher auch magnetische Wechselwirkungen zwischen den beiden Metallen ermöglicht, sind seit längerer Zeit Gegenstand der Forschung auf dem Gebiet der Organometallchemie <sup>51</sup>. Olefinische Brückenliganden sollten ihrer Natur entsprechend in ihrer Fähigkeit, intermetallische Wechselwirkungen zu vermitteln den aromatischen Trenngruppen nahe stehen. In diesem Zusammenhang ist es von besonderem Interesse, welchen Einfluss die verschiedenen Substitutionsmöglichkeiten einer C-C-Doppelbindung (cis, trans und geminal) auf die Art und die Stärke der Wechselwirkungen zwischen den beiden Zentralmetallen ausüben.

Auf dem Gebiet der Metallocene sind hierzu in jüngster Zeit einige Ergebnisse erzielt worden, die sich neben Derivaten des 1,2-Bis(ruthenocenyl)ethylens <sup>106,107</sup> hauptsächlich auf Bis(ferrocenyl)ethylene beschränken <sup>108,109,110,111</sup>. Besonders gründlich wurden an diesen Systemen der Einfluss des Brückenliganden auf die Redoxeigenschaften der jeweiligen Verbindungen untersucht und interessante Aspekte des intramolekularen Elektronentransfers beleuchtet. Mehrkernige Trovacenkomplexe bieten gegenüber Ferrocenen den Vorteil, dass ihre redoxaktiven Zentren auf der Neutralstufe paramagnetisch sind, und so zusätzlich die Vermittlung magnetischer Austauschwechselwirkungen über den Brückenliganden durch die EPR-Spektroskopie und die Messung der magnetischen Suszeptibilität untersucht werden kann.

### 4.1 Synthesen von Mono- und Bis([5]trovacenyl)ethylenen

#### 4.1.1 Synthese von Vinyl-[5]trovacen 29

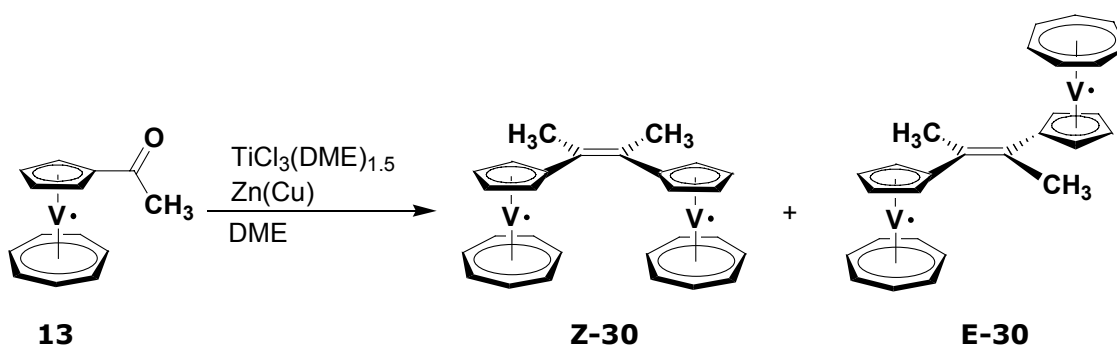
Vinyl-[5]trovacen ist neben Trovacen selbst als Referenzsubstanz aufzufassen, mit welcher die an den zweikernigen Trovacenylethylenen gewonnenen Daten der Cyclovoltammetrie und der EPR-Spektroskopie in Beziehung zu setzen sind. Die Verbindung wird im Labormaßstab in 31-%iger Ausbeute durch Umsetzung von Trovacen[5]aldehyd **12** mit Dimethyltitanocen <sup>112</sup> in THF als violette Blättchen erhalten. Dimethyltitanocen hat sich neben *Tebbes* Reagenz bei der Methylenierung von Carbonylverbindungen bewährt <sup>113</sup>.



#### 4.1.2 Synthese von E- und Z-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen **E-30** und **Z-30**

Beide Verbindungen können in guter Ausbeute durch die sogenannte *McMurry*-Reaktion dargestellt werden. Anfang der siebziger Jahre entdeckten *McMurry*<sup>114</sup>, *Tyrlík*<sup>115</sup> und *Mukaiyama*<sup>116</sup> unabhängig voneinander die reduktive Kupplung von Carbonylverbindungen zu Olefinen durch niedrigvalente Titanreagenzien. Seither fand die Reaktion weitläufige Verwendung besonders bei der Synthese von gespannten und hochsubstituierten Alkenen. Die Erzeugung und die Identifizierung der aktiven niedrigvalenten Titanspezies waren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen<sup>117,118,119</sup>. Durch ihre vielseitige Anwendbarkeit hat die *McMurry*-Reaktion auch Verwendung bei der Synthese von Organometallverbindungen gefunden<sup>120,121</sup>.

Aufgrund der Fülle publizierter Anwendungen der *McMurry*-Reaktion erschien es lohnenswert, eine Kupplung mit dem bekannten Acetyl-[5]trovacen **13** durchzuführen. Es ist hierbei ein Produktgemisch der E- und Z-Olefine zu erwarten, während die *McMurry*-Kupplung von Aldehyden in der Regel nur E-Alkene ergibt<sup>114,122</sup>. Die Synthese von E- und Z-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen erfolgt in Anlehnung an die optimierte Arbeitsvorschrift von *McMurry*<sup>123</sup>. Acetyl-[5]trovacen **13** wird mit  $\text{TiCl}_3(\text{DME})_{1,5}$  und  $\text{Zn}(\text{Cu})$  und 20stündigem Kochen in DME unter Rückfluß umgesetzt.

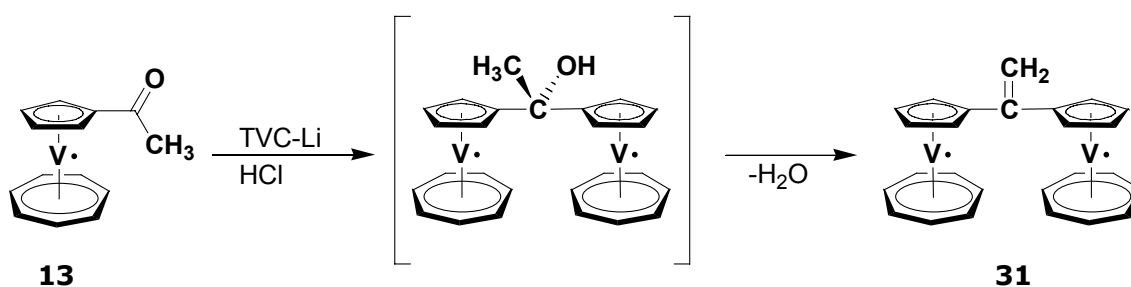


Die Trennung der beiden Diastereomeren erfolgt durch Umkristallisation und Säulenchromatographie, wobei sich die Schwerlöslichkeit von E-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen als Vorteil erweist, da es sich vollständig nur in Toluol oder Benzol in der Siedehitze löst. **E-30** fällt als dunkelgrüner, **Z-30** als dunkel blau-grüner

Feststoff an. Die Kristallisation von **Z-30** gelingt aus Toluol in Form dunkelroter Kristalle. Die Schwerlöslichkeit von **E-30** ist bei der Kristallisation aus Lösung von Nachteil, gelingt aber aus Toluol/DME 1:1 als dunkelrote Plättchen. Beide Verbindungen können im HV ( $p < 10^{-6}$  mbar;  $T = 190 - 220$  °C) unter teilweiser Zersetzung sublimiert werden. Im übrigen konnte **E-30** aus einer über einen längeren Zeitraum gelagerten toluolischen Lösung von **Z-30** als sechseckige Plättchen isoliert werden.

#### 4.1.3 Synthese von 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen **31**

1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen **31** kann aufgrund der schlechten Zugänglichkeit von Bis([5]trovacenyl)keton **32** nicht durch *Wittig*- oder *McMurry*-Reaktion dargestellt werden. Es wird in geringer Ausbeute bei der Umsetzung von lithiiertem Trovacen mit Acetyl-[5]trovacen **13** erhalten und entsteht vermutlich bei der Hydrolyse des primären Reaktionsproduktes mit verdünnter Salzsäure. Ähnliches Verhalten wurde auch bei der Reaktion von Diferrocenylketon **36** mit  $\text{CH}_3\text{MgI}$  beobachtet. Während in diesem Fall auch die Dehydratisierung des Rohproduktes an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch Erhitzen in Benzollösung mit hoher Ausbeute gelingt <sup>124</sup>, eine auch für die Gewinnung von Vinylferrocen **35** gebräuchliche Methode <sup>125</sup>, kann jedoch das Rohprodukt aus der Reaktion mit Trovacen nicht auf diese Weise weiterverarbeitet werden. Das Rohprodukt besteht neben geringer Mengen an 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen **31** aus einem dunkelgrünen Öl uneinheitlicher Zusammensetzung, das sich weiterer Aufreinigung entzieht. Zum einen mag hier die Problematik hervortreten, die sich aus der Schwierigkeit der stöchiometrischen Umsetzung von lithiiertem Trovacen ergibt, andererseits sind auch bei Reaktionen von Ferrocenyllithium mit Carbonylverbindungen gelegentlich recht unterschiedliche Produktzusammensetzungen bekannt, je nach Mengenverhältnis der Reaktanden <sup>126</sup>.

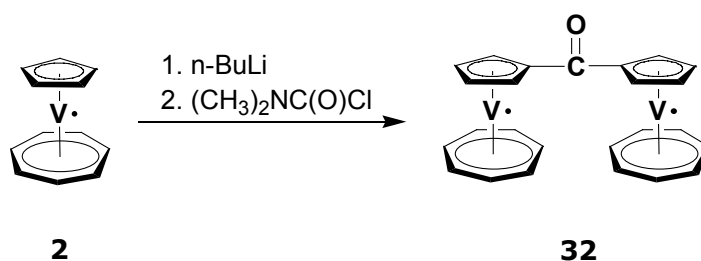


1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen **31** wird als graugrünes Pulver erhalten. Eine Kristallisation gelingt aus Benzol/PE in Form rotvioletter sechseckiger Plättchen.

#### 4.1.4 Synthese von Bis([5]trovacenyl)keton **32**

Im Zusammenhang des Studiums der Trovacenylethylene ist natürlich auch das Tetraradikal 1,1,2,2-Tetra([5]trovacenyl)ethylen **33** von Interesse. Dieses kann bisher nicht dargestellt werden, weder durch Kreuzkupplungsreaktionen noch durch reduktive Kupplung des Bis([5]trovacenyl)ketons **32**, welches zwar ein vielversprechendes Vorläufermolekül darstellt, sich aber nur in geringen Ausbeuten herstellen lässt. Gleichzeitig ist Bis([5]trovacenyl)keton **32** aber auch als geometrisches Analogon des 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylens **31** anzusehen, weswegen es in die Betrachtung der Trovacenylethylene aufgenommen wird.

Die Synthese erfolgt am besten durch Umsetzung des lithiierten Trovacens mit N,N-Dimethylcarbamoylchlorid in Diethylether. Hierbei sind die Reaktionstemperatur und die Reihenfolge der Zugabe von Bedeutung <sup>127</sup>.



So ist es wichtig, das N,N-Dimethylcarbamoylchlorid zur Lösung des Trovacenyllithium hinzuzufügen, die inverse Zugabe führt dagegen zur Bildung des Trovacenyl[5]carbonsäuredimethylamids **15**, welches an anderer Stelle beschrieben wird. Trotz der geringen Ausbeute ist dieser Syntheseweg anderen denkbaren mehrstufigen Synthesen vorzuziehen, da sich immer der Lithiierungsschritt am Trovacen als Nachteil erweist. Auch die Umsetzung von Trovacenyl[5]carbonsäuredimethylamid **15** mit Trovacenyllithium führt nicht zum gewünschten Erfolg, ebensowenig wie der Einsatz sogenannter Weinreb-Amide <sup>128,129</sup> wie 1-Methoxy-1,3,3-trimethylharnstoff <sup>130,131</sup>. Eine der Darstellung des Diferrocenylketons **36** analoge Synthese lässt sich nicht durchführen, ohne dass ein definiertes, am Fünfring halogeniertes Trovacenderivat zur Verfügung steht <sup>132</sup>. Eine der besten Methoden zur Darstellung von Ketonen aus Säurechloriden nimmt ihre Zuflucht in der Verwendung von Organomangan-Verbindungen des Typs  $\text{RMnX}$  <sup>133</sup>, welche durch Transmetallierung der entsprechenden Lithiumorganyle mit wasserfreien Manganhalogeniden erhalten werden können. Vorversuche zeigen zwar die Anwendbarkeit der Methode auf das Trovacenyllithium, jedoch können bisher nur mäßige Ausbeuten der gewünschten Ketone erzielt werden. Hauptproblem ist vermutlich die unvollständige Lithiierung des Trovacens, so dass neben einem uneinheitlichen Lithiierungsprodukt möglicherweise auch noch nicht umgesetztes Butyllithium vorliegt, was zur Bildung verschiedener Produkte führen kann. Ferner ist

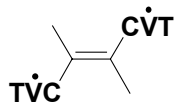
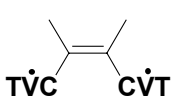
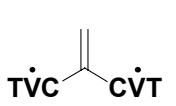
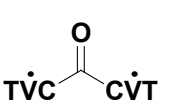
Trovacen[5]carbonsäurechlorid **34** nur in schlechten Ausbeuten über eine mehrstufige Synthese zu erhalten <sup>4</sup>. Unter Berücksichtigung der unbefriedigenden Vorversuche wurde auf die Verwendung von Phosgen verzichtet.

Bis([5]trovacenyl)keton **32** stellt einen dunkelgrünen Feststoff dar, der sich mit leuchtend grüner Farbe in THF und in warmem Toluol oder Benzol löst, aus dem es leicht in wohlausgebildeten Quadern kristallisiert.

#### 4.2 Kristallstrukturen der Verbindungen E- und Z-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen E-30 und Z-30, 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen 31 und Bis([5]trovacenyl)keton 32

Ein Teil der durch die Kristallstrukturanalysen erhaltenen Daten der Verbindungen ist in den nachfolgenden Tabellen aufgeführt, weitere Daten finden sich im Anhang dieser Arbeit. Tab. 30 gibt die wichtigsten Parameter der Elementarzellen wieder. Die Molekülstrukturen der Verbindungen und die stereobildliche Darstellung der Elementarzellen sind in den Abb. 35 - 38 zu finden. In die Elementarzelle von **Z-30** ist pro Molekül **Z-30** ein Molekül Toluol eingebaut; die Elementarzellen der anderen Verbindungen sind lösungsmittelfrei. In allen vier Verbindungen sind die strukturellen Eigenschaften der Trovacenyleinheiten im Rahmen der Fehlergrenzen gleich und stimmen mit den entsprechenden Daten anderer Trovacenderivate überein.

**Tab. 30:** Daten der Elementarzellen

	 <b>E - 30</b>	 <b>Z - 30</b>	 <b>31</b>	 <b>32</b>
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	Ia
Formel	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> V	C <sub>35</sub> H <sub>36</sub> V <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> V <sub>2</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> OV <sub>2</sub>
Z	4	4	4	8
a (pm)	1103.5(1)	1086.5(1)	2156.3(1)	1350.9(1)
b (pm)	806.6(1)	1933.4(1)	775.0(1)	1702.4(1)
c (pm)	1282.8(1)	1319.7(1)	1173.8(1)	1645.0(1)
α	90°	90°	90°	90°
β	113.646(7)°	96.644(6)°	91.821(7)°	92.111(10)°
γ	90°	90°	90°	90°



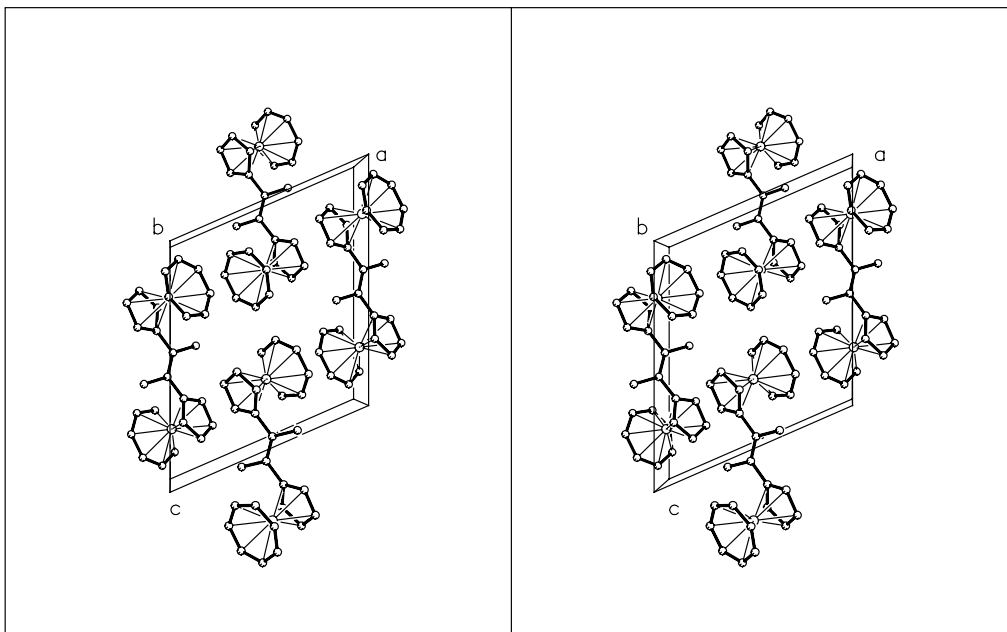
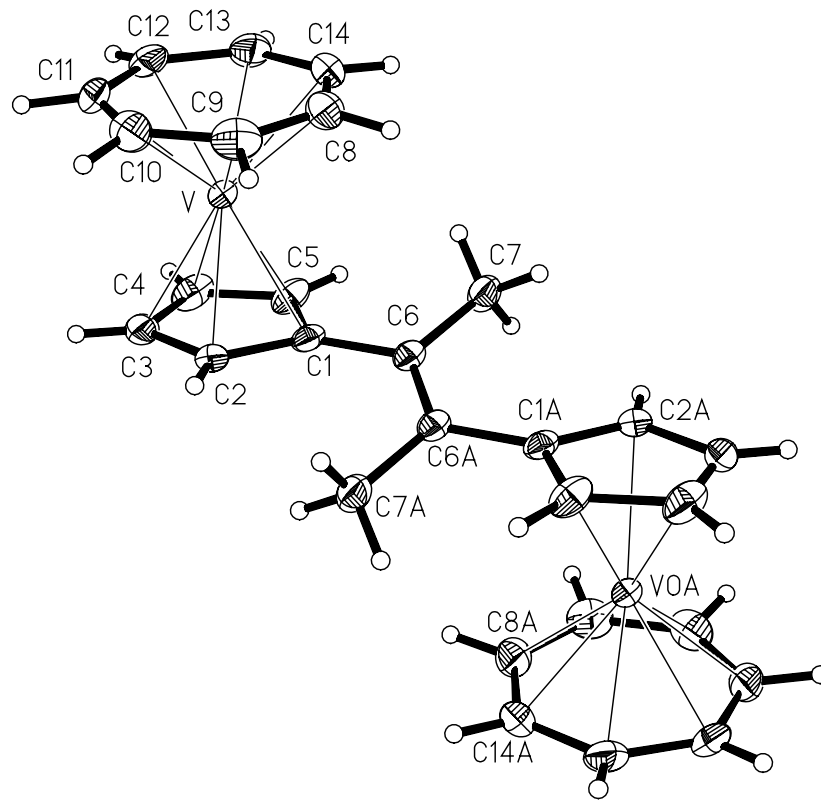
Im Kristall ist die Anordnung der Trovaceneinheiten zueinander für **E-30**, **Z-30** und **32** jeweils anti, während sie in **31** syn angeordnet sind. Die Bindungen, welche die Cyclopentadienylringe der Trovaceneinheiten mit dem jeweiligen Brückenliganden verknüpfen, weisen mit 1.48 Å die für eine sp<sup>2</sup>-sp<sup>2</sup>-Einfachbindung übliche Bindungslänge auf, was auf eine Konjugation der π-Systeme hindeutet.

Anhand der Molekülstrukturbilder und der Torsionswinkel ist ersichtlich, dass die Cyclopentadienylliganden mehr oder weniger stark gegenüber den π-Systemen der Brückenliganden verdreht sind. Am ausgeprägtesten ist dies bei **Z-30** der Fall, gefolgt von **E-30**. Bei Verbindung **31** ist nur ein Cyclopentadienylring stark verdreht, bei **32** weist sogar eines der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle eine Konformation auf, bei der die Brückenligandatome und Cp-Ringe nahezu coplanar angeordnet sind. Im wesentlichen ist dies wohl auf Packungseffekte zurückzuführen, allerdings verdient die Struktur der Verbindung **Z-30** eine besondere Beachtung. Während bei den Verbindungen **E-30**, **31** und **32** in eine coplanare Anordnung der Cyclopentadienylringe und der C-Atome der jeweiligen Brückenliganden möglich sein sollte, so ist diese bei **Z-30** aufgrund gegenseitiger sterischer Hinderung der Cyclopentadienylringe nicht realisierbar. Abb. 36 hebt die Konformation deutlicher hervor.

Aus den durch die Kristallstrukturanalysen erhaltenen Atomkoordinaten können die intramolekularen Metall-Metall-Abstände der jeweiligen Verbindungen bestimmt werden. Diese betragen für **E-30** 7.66 Å, für **Z-30** 7.16 Å, für **31** 5.67 Å und für **32** 5.87 Å bzw. 5.95 Å.

Die Strukturparameter der Verbindungen **E-30** und **Z-30** sind denen der entsprechenden Ferrocen- und Ruthenocen-Derivate recht ähnlich. Auch in diesen Fällen wird beobachtet, dass die Cyclopentadienylringebenen gegenüber den Ebenen der Brückenliganden verdreht sind. Die Winkel betragen für trans-1,2-Dimethyl-1,2-bis(ruthenocenyl)ethylen 37.27(2)° und für das cis-Isomer 30.80(3)° und 49.89(3)°. Die intramolekularen Metallabstände werden nicht angegeben<sup>106</sup>. Für trans-1,2-Dimethyl-1,2-bis(ferrocenyl)ethylen wird ein Winkel von 37.6° angegeben, der Diederwinkel zwischen den Cyclopentadienylringebenen beträgt 0°. Der intramolekulare Fe-Fe-Abstand beträgt 7.445(0) Å. Cis-1,2-Dimethyl-1,2-bis(ferrocenyl)ethylen weist einen Winkel von 42.1° zwischen der Cp-Ring-Ebene und der Ebene durch die C-C-Doppelbindung auf, der Diederwinkel der Cyclopentadienylringebenen beträgt 46.7°. Der Fe-Fe-Abstand nimmt einen Wert von 6.680(8) Å an<sup>111</sup>. In der Molekülstruktur von Bis(ferrocenyl)keton **36** sind die beiden Ferroceneinheiten trans zueinander angeordnet, die an die Carbonylgruppe gebundenen Cyclopentadienylringe liegen nicht mit dieser in einer Ebene. Ihre Ebenen sind gegenüber der durch die Carbonylgruppe und die beiden C<sub>ipso</sub> bestimmten Ebene um 17° gegeneinander verdreht. Der intramolekulare Fe-Fe-Abstand wird nicht angegeben<sup>134</sup>.

Ferner sei hier auf die strukturelle Ähnlichkeit von Z-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen **Z-30** und 1,2-Bis([5]trovacenyl)benzol **7** hingewiesen<sup>4</sup>. Hier sind die Ebenen der Cyclopentadienylringe um 44° bzw. 32° aus der Ebene des Benzolringes gedreht, der Diederwinkel der Cyclopentadienylringebenen beträgt 42.75°. Der intramolekulare V-V-Abstand ist mit 7.16 Å genauso groß wie in **Z-30**.



**Abb. 35:** Molekülstruktur und stereobildliche Darstellung der Elementarzelle von **E-30**

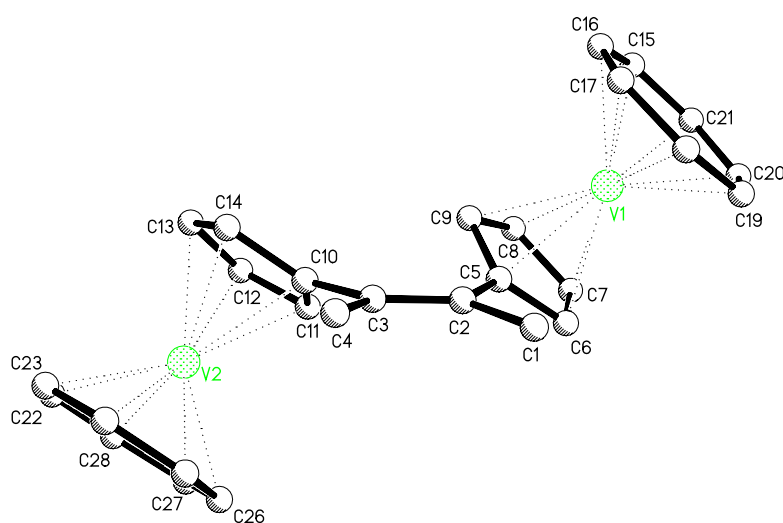
**Tab. 31:** Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände (Å) in **E-30**

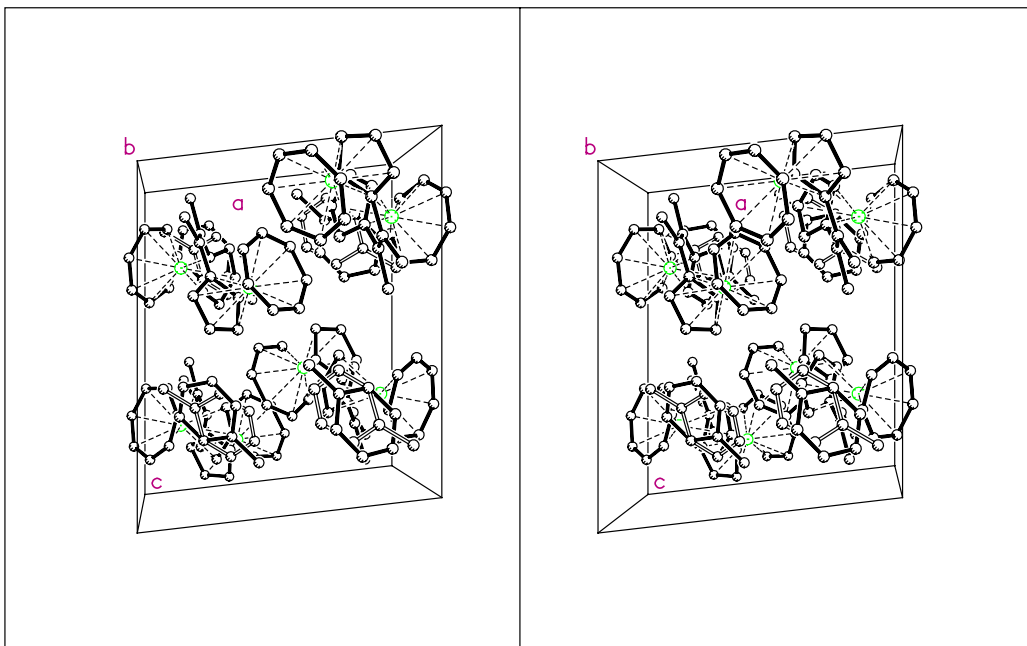
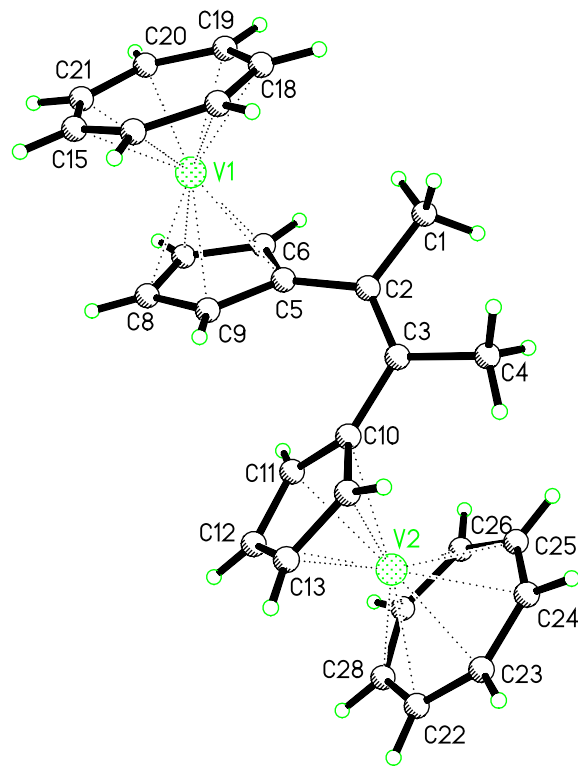
V-C(1)	2.2907(14)	V-C(8)	2.1853(16)
V-C(2)	2.2519(15)	V-C(9)	2.1797(16)
V-C(3)	2.2540(15)	V-C(10)	2.1780(17)
V-C(4)	2.2575(16)	V-C(11)	2.1869(16)
V-C(5)	2.2575(15)	V-C(12)	2.1929(17)
<u>V-C(Cp) gemittelt</u>	<u>2.2623(15)</u>	V-C(13)	2.1925(17)
<u>V-Cp Centr.</u>	<u>1.9101(34)</u>	V-C(14)	2.2013(16)
C(1)-C(5)	1.432(2)	<u>V-C(Tr) gemittelt</u>	<u>2.1880(16)</u>
C(1)-C(2)	1.435(2)	<u>V-Tr Centr.</u>	<u>1.4629</u>
C(2)-C(3)	1.414(2)	C(8)-C(9)	1.415(3)
C(3)-C(4)	1.409(3)	C(8)-C(14)	1.408(3)
C(4)-C(5)	1.417(2)	C(9)-C(10)	1.414(3)
<u>C-C Cp gemittelt</u>	<u>1.4185(42)</u>	C(10)-C(11)	1.405(3)
C(1)-C(6)	1.488(2)	C(11)-C(12)	1.414(3)
C(6)-C(6A)	1.356(3)	C(12)-C(13)	1.412(3)
C(6)-C(7)	1.513(2)	C(13)-C(14)	1.409(3)
<u>V-V(0A)</u>	<u>7.6630(23)</u>	<u>C-C Tr gemittelt</u>	<u>1.4013(37)</u>

**Tab. 32:** Ausgewählte Torsionswinkel (deg) in **E-30**

C(2)-C(1)-C(6)-C(6A)	23.0(3)	C(5)-C(1)-C(6)-C(6A)	-157.58(18)
C(5)-C(1)-C(6)-C(7)	20.2(2)	C(2)-C(1)-C(6)-C(7)	-159.16(15)

Der Diederwinkel der besten Ebenen durch die Cyclopentadienylliganden beträgt 0°.





**Abb. 36:** Molekülstruktur und stereobildliche Darstellung der Elementarzelle von **Z-30**

**Tab. 33:** Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände (Å) in **Z-30**

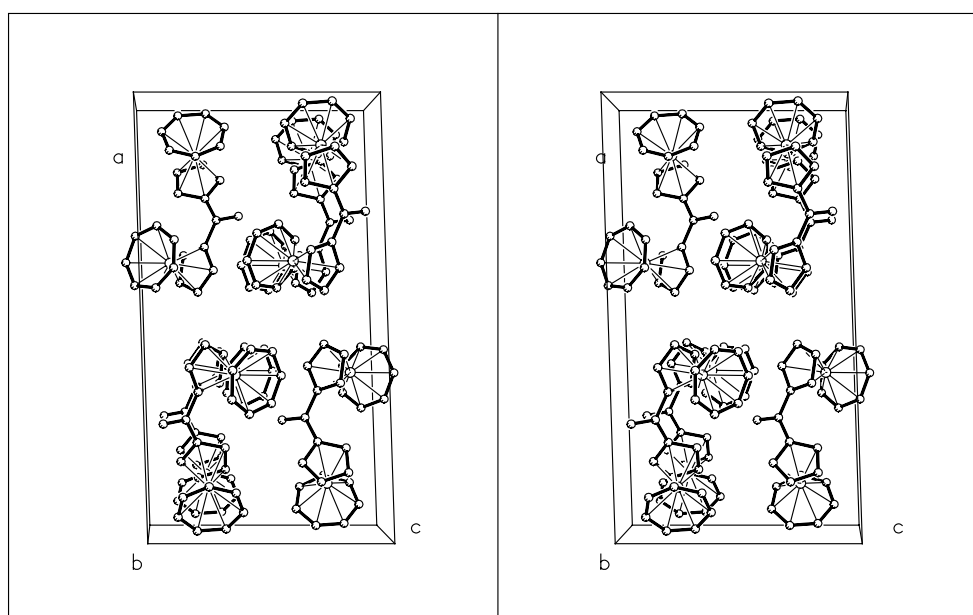
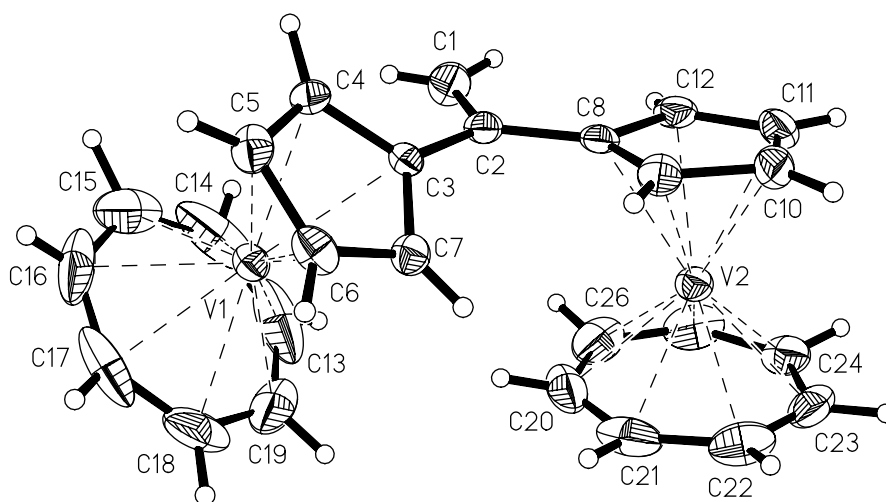
V(1)-C(5)	2.3169(19)	V(1)-C(15)	2.188(3)
V(1)-C(6)	2.264(2)	V(1)-C(16)	2.183(3)
V(1)-C(7)	2.243(2)	V(1)-C(17)	2.171(3)
V(1)-C(8)	2.242(2)	V(1)-C(18)	2.169(3)
V(1)-C(9)	2.2585(19)	V(1)-C(19)	2.167(3)
<u>V(1)-C(Cp) gemittelt</u>	<u>2.2648(19)</u>	V(1)-C(20)	2.165(2)
<u>V(1)-Cp Centr.</u>	<u>1.9192(10)</u>	V(1)-C(21)	2.172(3)
C(5)-C(6)	1.431(3)	<u>V(1)-C(Tr) gemittelt</u>	<u>2.1735(3)</u>
C(6)-C(7)	1.402(3)	<u>V(1)-Tr Centr.</u>	<u>1.4628</u>
C(7)-C(8)	1.404(3)	C(15)-C(16)	1.337(5)
C(8)-C(9)	1.413(3)	C(15)-C(21)	1.361(4)
C(5)-C(9)	1.421(3)	C(16)-C(17)	1.370(5)
<u>C-C Cp gemittelt</u>	<u>1.4142(13)</u>	C(17)-C(18)	1.432(5)
V(2)-C(10)	2.3069(18)	C(18)-C(19)	1.472(5)
V(2)-C(11)	2.2512(19)	C(20)-C(21)	1.368(4)
V(2)-C(12)	2.2464(19)	<u>C-C Tr gemittelt</u>	<u>1.3922(20)</u>
V(2)-C(13)	2.2564(19)	V(2)-C(22)	2.190(2)
V(2)-C(14)	2.2677(19)	V(2)-C(23)	2.197(2)
<u>V(2)-C(Cp) gemittelt</u>	<u>2.2657(19)</u>	V(2)-C(24)	2.190(2)
<u>V(2)-Cp Centr.</u>	<u>1.9189(10)</u>	V(2)-C(25)	2.184(2)
C(10)-C(14)	1.428(3)	V(2)-C(26)	2.178(2)
C(10)-C(11)	1.425(3)	V(2)-C(27)	2.173(2)
C(11)-C(12)	1.417(3)	V(2)-C(28)	2.180(2)
C(12)-C(13)	1.409(3)	<u>V(2)-C(Tr) gemittelt</u>	<u>2.1845(2)</u>
C(13)-C(14)	1.410(3)	<u>V(2)-Tr Centr.</u>	<u>1.4671</u>
<u>C-C Cp gemittelt</u>	<u>1.4180(13)</u>	C(22)-C(23)	1.387(4)
C(2)-C(5)	1.480(3)	C(22)-C(28)	1.402(4)
C(10)-C(3)	1.482(3)	C(23)-C(24)	1.401(3)
C(2)-C(3)	1.347(3)	C(24)-C(25)	1.402(3)
C(3)-C(4)	1.514(3)	C(25)-C(26)	1.405(3)
C(2)-C(1)	1.516(3)	C(26)-C(27)	1.413(4)
		C(27)-C(28)	1.419(4)
<u>V(1)-V(2)</u>	<u>7.1678(7)</u>	<u>C-C Tr gemittelt</u>	<u>1.4038(13)</u>

**Tab. 34:** Ausgewählte Torsionswinkel (deg) von **Z-30**

C(5)-C(2)-C(3)-C(10)	3.7(3)	C(3)-C(2)-C(5)-C(9)	36.6(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(10)	-176.14(19)	C(1)-C(2)-C(5)-C(9)	-143.5(2)

C(5)-C(2)-C(3)-C(4)	-173.03(17)	C(3)-C(2)-C(5)-C(6)	-139.3(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	7.1(3)	C(1)-C(2)-C(5)-C(6)	40.6(3)
C(2)-C(3)-C(10)-C(11)	37.5(3)	C(2)-C(3)-C(10)-C(14)	-139.5(2)
C(4)-C(3)-C(10)-C(14)	37.3(3)	C(4)-C(3)-C(10)-C(11)	-145.66(19)

Der Diederwinkel der besten Ebenen durch die Cyclopentadienylliganden beträgt 37.30(12)°.



**Abb. 37:** Molekülstruktur und stereobildliche Darstellung der Elementarzelle von **31**

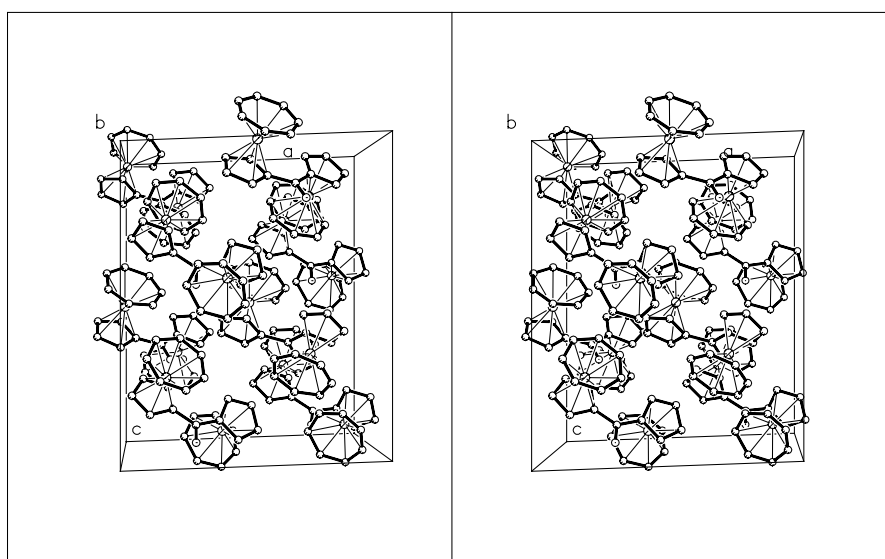
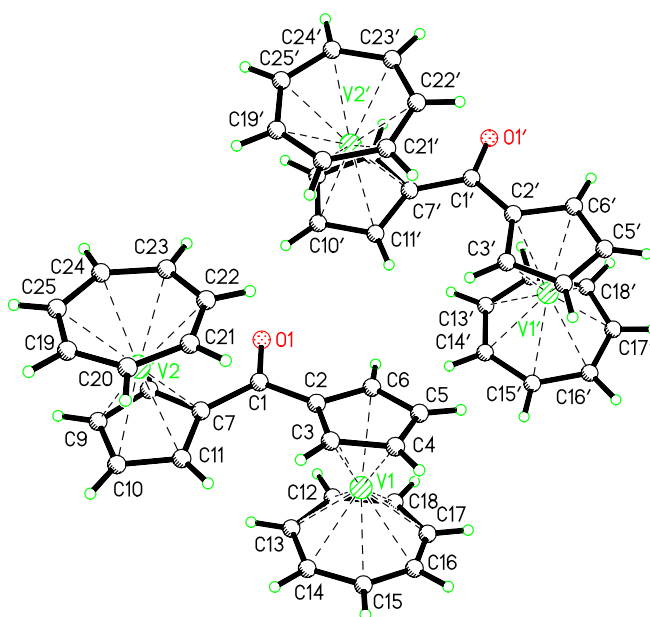
**Tab. 35:** Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände (Å) in **31**

V(1)-C(3)	2.313(4)	V(1)-C(13)	2.156(7)
V(1)-C(4)	2.263(4)	V(1)-C(15)	2.169(6)
V(1)-C(5)	2.251(4)	V(1)-C(16)	2.169(6)
V(1)-C(6)	2.253(4)	V(1)-C(14)	2.170(6)
V(1)-C(7)	2.283(4)	V(1)-C(17)	2.174(6)
<u>V(1)-C(Cp) gemittelt</u>	<u>2.272(4)</u>	V(1)-C(19)	2.180(6)
<u>V(1)-Cp Centr.</u>	<u>1.927(2)</u>	V(1)-C(18)	2.182(6)
C(3)-C(4)	1.424(6)	<u>V(1)-C(Tr) gemittelt</u>	<u>2.171(7)</u>
C(3)-C(7)	1.425(6)	<u>V(1)-Tr Centr.</u>	<u>1.469</u>
C(4)-C(5)	1.405(7)	C(13)-C(19)	1.373(14)
C(5)-C(6)	1.409(7)	C(13)-C(14)	1.397(15)
C(6)-C(7)	1.421(6)	C(14)-C(15)	1.379(14)
<u>C-C Cp gemittelt</u>	<u>1.4174(28)</u>	C(15)-C(16)	1.382(13)
V(2)-C(8)	2.285(4)	C(16)-C(17)	1.390(12)
V(2)-C(9)	2.274(4)	C(17)-C(18)	1.388(11)
V(2)-C(10)	2.272(5)	C(18)-C(19)	1.397(12)
V(2)-C(11)	2.251(5)	<u>C-C Tr gemittelt</u>	<u>1.3877(47)</u>
V(2)-C(12)	2.257(5)	V(2)-C(20)	2.162(6)
<u>V(2)-C(Cp) gemittelt</u>	<u>2.267(5)</u>	V(2)-C(21)	2.181(6)
<u>V(2)-Cp Centr.</u>	<u>1.919(2)</u>	V(2)-C(22)	2.183(5)
C(8)-C(9)	1.430(6)	V(2)-C(23)	2.195(5)
C(8)-C(12)	1.437(6)	V(2)-C(24)	2.185(5)
C(9)-C(10)	1.417(7)	V(2)-C(25)	2.188(5)
C(10)-C(11)	1.406(8)	V(2)-C(26)	2.167(5)
C(11)-C(12)	1.417(7)	<u>V(2)-C(Tr) gemittelt</u>	<u>2.180(6)</u>
<u>C-C Cp gemittelt</u>	<u>1.4220(29)</u>	<u>V(2)-Tr Centr.</u>	<u>1.463</u>
C(1)-C(2)	1.330(6)	C(20)-C(21)	1.403(9)
C(2)-C(3)	1.487(6)	C(20)-C(26)	1.419(9)
C(2)-C(8)	1.478(6)	C(21)-C(22)	1.401(9)
		C(22)-C(23)	1.389(8)
		C(23)-C(24)	1.396(8)
		C(24)-C(25)	1.399(8)
		C(25)-C(26)	1.404(9)
<u>V(1)-V(2)</u>	<u>5.6747(10)</u>	<u>C-C Tr gemittelt</u>	<u>1.4013(32)</u>

**Tab. 36:** Ausgewählte Torsionswinkel (deg) von **31**

C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-38.6(6)	C(1)-C(2)-C(3)-C(7)	145.5(5)
C(8)-C(2)-C(3)-C(4)	135.9(4)	C(8)-C(2)-C(3)-C(7)	-39.9(6)
C(1)-C(2)-C(8)-C(9)	171.6(5)	C(1)-C(2)-C(8)-C(12)	-5.0(7)
C(3)-C(2)-C(8)-C(9)	-3.0(6)	C(3)-C(2)-C(8)-C(12)	-179.6(4)

Der Diederwinkel der besten Ebenen durch die Cyclopentadienylliganden beträgt 45.3(3)°.

**Abb. 38:** Molekülstruktur und stereobildliche Darstellung der Elementarzelle von **32**



**Tab. 37:** Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände (Å) in **32**

V(1)-C(2)	2.251(3)	V(1)-C(12)	2.149(4)
V(1)-C(3)	2.253(3)	V(1)-C(13)	2.152(4)
V(1)-C(4)	2.265(3)	V(1)-C(14)	2.163(4)
V(1)-C(5)	2.264(3)	V(1)-C(15)	2.163(4)
V(1)-C(6)	2.253(3)	V(1)-C(16)	2.160(5)
<u>V(1)-C(Cp) gemittelt</u>	<u>2.257(3)</u>	V(1)-C(17)	2.145(4)
<u>V(1)-Cp Centr.</u>	<u>1.9082(14)</u>	V(1)-C(18)	2.148(4)
C(2)-C(3)	1.423(4)	<u>V(1)-C(Tr) gemittelt</u>	<u>2.154(5)</u>
C(2)-C(6)	1.436(4)	<u>V(1)-Tr Centr.</u>	<u>1.451</u>
C(3)-C(4)	1.411(4)	C(12)-C(18)	1.466(10)
C(4)-C(5)	1.411(5)	C(12)-C(13)	1.504(10)
C(5)-C(6)	1.404(5)	C(13)-C(14)	1.434(9)
<u>C-C Cp gemittelt</u>	<u>1.4172(18)</u>	C(14)-C(15)	1.356(9)
V(2)-C(7)	2.227(3)	C(15)-C(16)	1.288(9)
V(2)-C(8)	2.228(3)	C(16)-C(17)	1.250(9)
V(2)-C(9)	2.254(3)	C(17)-C(18)	1.364(9)
V(2)-C(10)	2.270(3)	<u>C-C Tr gemittelt</u>	<u>1.3800(35)</u>
V(2)-C(11)	2.264(3)	V(2)-C(19)	2.172(3)
<u>V(2)-C(Cp) gemittelt</u>	<u>2.248(3)</u>	V(2)-C(20)	2.165(3)
<u>V(2)-Cp Centr.</u>	<u>1.8984(15)</u>	V(2)-C(21)	2.172(3)
C(7)-C(11)	1.422(4)	V(2)-C(22)	2.173(3)
C(7)-C(8)	1.427(4)	V(2)-C(23)	2.173(3)
C(8)-C(9)	1.408(5)	V(2)-C(24)	2.175(3)
C(9)-C(10)	1.411(5)	V(2)-C(25)	2.175(3)
C(10)-C(11)	1.417(4)	<u>V(2)-C(Tr) gemittelt</u>	<u>2.172(3)</u>
<u>C-C Cp gemittelt</u>	<u>1.4168(18)</u>	<u>V(2)-Tr Centr.</u>	<u>1.449</u>
V(1')-C(2')	2.245(3)	C(19)-C(25)	1.387(6)
V(1')-C(3')	2.260(3)	C(19)-C(20)	1.415(6)
V(1')-C(4')	2.273(3)	C(20)-C(21)	1.399(6)
V(1')-C(5')	2.260(3)	C(21)-C(22)	1.388(6)
V(1')-C(6')	2.248(3)	C(22)-C(23)	1.415(6)
<u>V(1')-C(Cp) gemittelt</u>	<u>2.257(3)</u>	C(23)-C(24)	1.417(6)
<u>V(1')-Cp Centr.</u>	<u>1.9117(15)</u>	C(24)-C(25)	1.405(6)
C(2')-C(3')	1.423(5)	<u>C-C Tr gemittelt</u>	<u>1.4036(21)</u>
C(2')-C(6')	1.429(4)	V(1')-C(12')	2.188(3)
C(3')-C(4')	1.407(4)	V(1')-C(13')	2.186(3)
C(4')-C(5')	1.394(5)	V(1')-C(14')	2.183(4)

C(5')-C(6')	1.401(5)	V(1')-C(15')	2.179(4)
<u>C-C Cp gemittelt</u>	<u>1.4134(20)</u>	V(1')-C(16')	2.188(3)
V(2')-C(7')	2.236(3)	V(1')-C(17')	2.180(3)
V(2')-C(8')	2.248(3)	V(1')-C(18')	2.196(3)
V(2')-C(9')	2.282(3)	<u>V(1')-C(Tr) gemittelt</u>	<u>2.185(4)</u>
V(2')-C(10')	2.271(3)	<u>V(1')-Tr Centr.</u>	<u>1.466</u>
V(2')-C(11')	2.250(3)	C(12')-C(13')	1.409(5)
<u>V(2')-C(Cp) gemittelt</u>	<u>2.257(3)</u>	C(12')-C(18')	1.410(5)
<u>V(2')-Cp Centr.</u>	<u>1.9095(14)</u>	C(13')-C(14')	1.405(6)
C(7')-C(8')	1.424(4)	C(14')-C(15')	1.421(6)
C(7')-C(11')	1.428(4)	C(15')-C(16')	1.402(6)
C(8')-C(9')	1.412(4)	C(16')-C(17')	1.398(5)
C(9')-C(10')	1.398(5)	C(17')-C(18')	1.402(5)
C(10')-C(11')	1.414(4)	<u>C-C Tr gemittelt</u>	<u>1.4063(20)</u>
<u>C-C Cp gemittelt</u>	<u>1.4156(18)</u>	V(2')-C(19')	2.178(3)
		V(2')-C(20')	2.194(3)
O(1)-C(1)	1.227(4)	V(2')-C(21')	2.190(3)
C(1)-C(7)	1.471(4)	V(2')-C(22')	2.183(3)
C(1)-C(2)	1.483(4)	V(2')-C(23')	2.179(3)
		V(2')-C(24')	2.183(3)
O(1')-C(1')	1.230(4)	V(2')-C(25')	2.187(3)
C(1')-C(2')	1.477(4)	<u>V(2')-C(Tr) gemittelt</u>	<u>2.184(3)</u>
C(1')-C(7')	1.484(4)	<u>V(2')-Tr Centr.</u>	<u>1.463</u>
		C(19')-C(20')	1.397(6)
<u>V(1)-V(2)</u>	<u>5.8757(8)</u>	C(19')-C(25')	1.401(6)
<u>V(1')-V(2')</u>	<u>5.9569(9)</u>	C(20')-C(21')	1.425(5)
		C(21')-C(22')	1.405(5)
		C(22')-C(23')	1.401(5)
		C(23')-C(24')	1.422(5)
		C(24')-C(25')	1.403(5)
		<u>C-C Tr gemittelt</u>	<u>1.4080(19)</u>

**Tab. 38:** Ausgewählte Torsionswinkel (deg.) in **32**

O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	160.5(3)	O(1)-C(1)-C(2)-C(6)	-19.3(4)
O(1)-C(1)-C(7)-C(11)	-173.1(3)	O(1)-C(1)-C(7)-C(8)	1.0(4)
C(7)-C(1)-C(2)-C(3)	-20.0(5)	C(7)-C(1)-C(2)-C(6)	160.2(3)
C(2)-C(1)-C(7)-C(11)	7.4(5)	C(2)-C(1)-C(7)-C(8)	-178.5(3)
O(1')-C(1')-C(2')-C(3')	173.8(3)	O(1')-C(1')-C(2')-C(6')	-7.7(4)

O(1')-C(1')-C(7')-C(11')	-179.4(3)	O(1')-C(1')-C(7')-C(8')	-2.4(4)
C(7')-C(1')-C(2')-C(3')	-7.2(5)	C(7')-C(1')-C(2')-C(6')	171.3(3)
C(2')-C(1')-C(7')-C(11')	1.5(5)	C(2')-C(1')-C(7')-C(8')	178.6(3)

Die Diederwinkel der besten Ebenen durch die Cyclopentadienylliganden betragen 13.76(18)° und 6.53(18)°.

### 4.3 Magnetische Untersuchungen an E- und Z-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen E-30 und Z-30, 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen 31 und Bis([5]trovacenyl)keton 32

Zur Bestimmung der isotropen intramolekularen magnetischen Wechselwirkungen wurden die magnetischen Eigenschaften aller vier Verbindungen durch temperaturabhängige Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten im Bereich von 1.8 K bis 300 K untersucht<sup>94</sup>. Das Magnetfeld wurde konstant gehalten und betrug für **Z-30**, **E-30** und **32** 30 kG, während die Messung im Falle von **31** bei 10 kG durchgeführt wurde. Der Temperaturverlauf der Suszeptibilität weist bei keiner der vier Verbindungen ein deutliches Maximum auf, was darauf hindeutet, dass dieses unterhalb oder zumindest an der Grenze der tiefsten noch erreichbaren Messtemperatur lokalisiert ist. Die Anpassung der Messdaten an das theoretische Modell erfolgt jedoch über den gesamten Kurvenverlauf. Allerdings ist zu erwarten, dass die Austauschwechselwirkung  $J$  für alle Verbindungen von ähnlicher Größenordnung ist, zudem muss man sich darüber im klaren sein, dass es sich hierbei um magnetische Wechselwirkungen handelt, die gerade noch mit der gewählten Methode nachweisbar sind. Dennoch gelingt die Anpassung der experimentellen Daten sehr gut. Die Abb. 39 - 42 zeigen die experimentellen molaren Suszeptibilitäten der Verbindungen **Z-30**, **E-30**, **31** und **32**. Die durchgezogenen Kurven geben den mittels eines least-squares-fit an das theoretische Modell angepassten Verlauf wieder. Die Abweichungen bei tiefen Temperaturen sind auf geringe Anteile nicht austauschgekoppelter Spezies zurückzuführen, die sozusagen eine paramagnetische Verunreinigung darstellen. Für die Anpassung der experimentellen Daten wurde eine modifizierte *Bleaney-Bowers*-Gleichung<sup>15</sup> verwendet, bei der durch Einführung einer

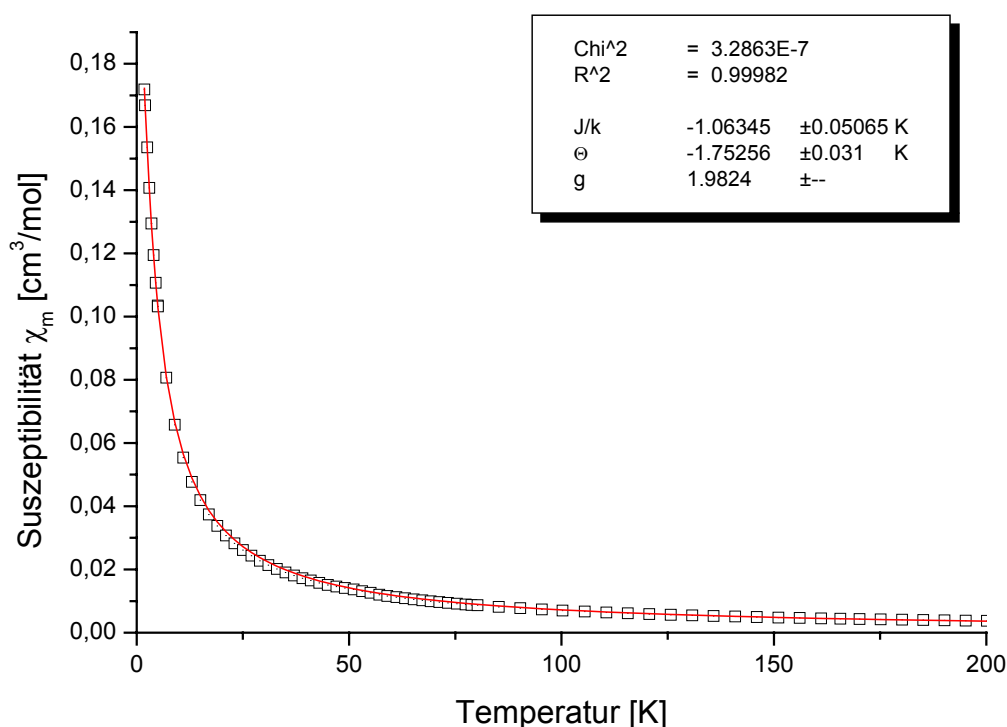
„effektiven“ Temperatur  $T/(T - \Theta)$  alle sekundären, intermolekularen Wechselwirkungen im Fitparameter  $\Theta$  zusammengefasst sind.

$$\chi_m = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{k(T - \Theta)\left(3 + \exp\left(-\frac{J}{kT}\right)\right)}$$

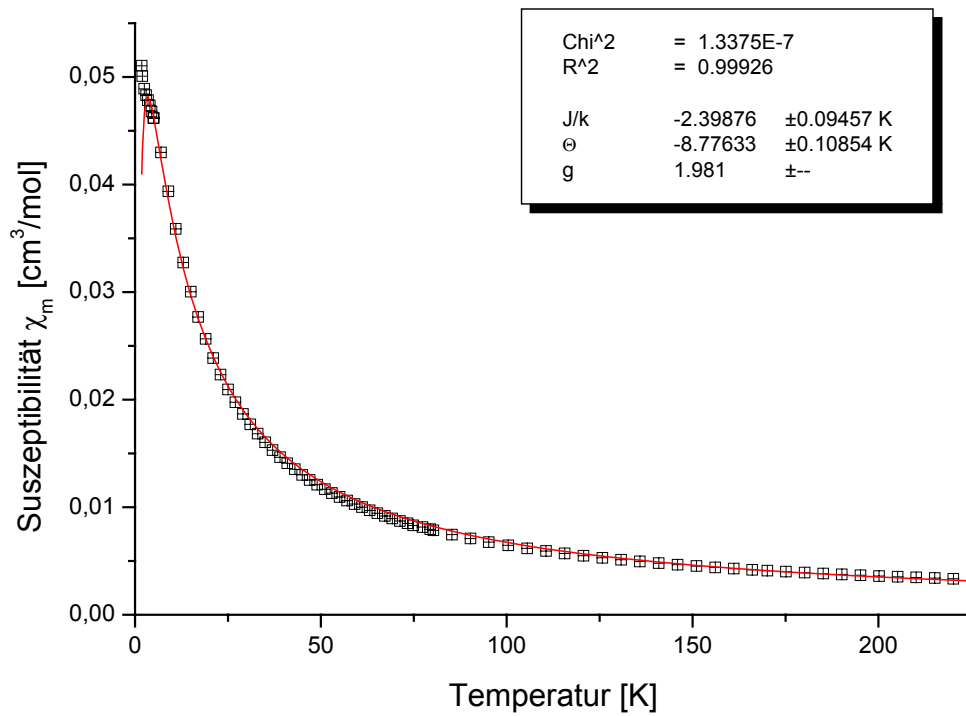
Bei dem least-squares-fit werden die Parameter  $\Theta$  und  $J$  variiert; für  $g$  wird der mittels EPR-Spektroskopie sehr genau bestimmte isotrope  $g$ -Wert der jeweiligen Verbindung als Konstante verwendet. Es muss in diesem Zusammenhang betont werden, dass  $\Theta$  nicht identisch mit der Weiss-Temperatur des Curie-Weiss-Gesetzes ist.

Oberhalb von 200 K weisen die Substanzen nur eine sehr geringe paramagnetische Suszeptibilität auf, so dass die Messwerte oberhalb dieser Temperatur nicht oder nur in sehr eingeschränktem Maße zur Anpassung verwendet werden können.

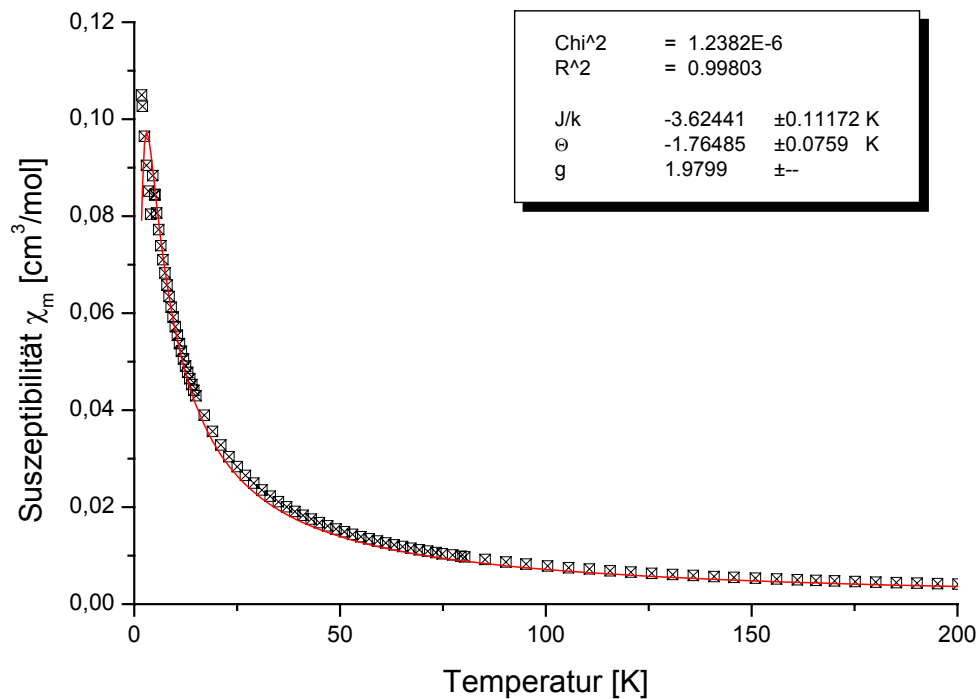
In Tab. 39 sind die aus den magnetischen Messungen gewonnenen Ergebnisse zusammengefasst.



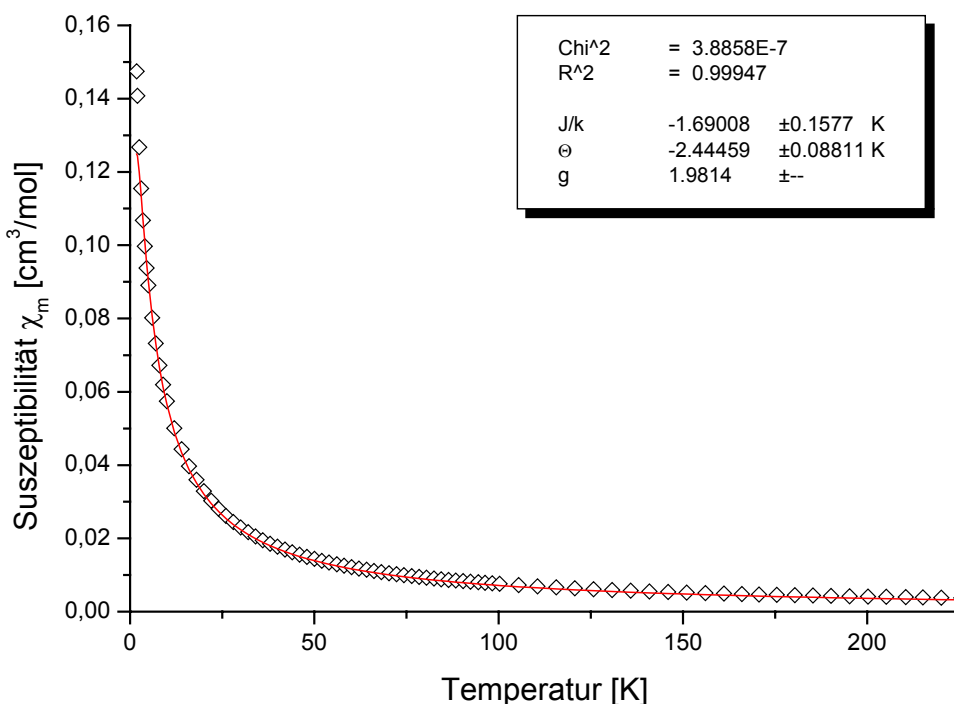
**Abb. 39:** Experimentelle molare Suszeptibilität von **Z-30** und Anpassung der Daten an die modifizierte *Bleaney-Bowers*-Funktion



**Abb. 40:** Experimentelle molare Suszeptibilität von **E-30** und Anpassung der Daten an die modifizierte *Bleaney-Bowers*-Funktion



**Abb. 41:** Experimentelle molare Suszeptibilität von **31** und Anpassung der Daten an die modifizierte *Bleaney-Bowers*-Funktion



**Abb. 42:** Experimentelle molare Suszeptibilität von **32** und Anpassung der Daten an die modifizierte *Bleaney-Bowers*-Funktion

**Tab. 39:** Ergebnisse der magnetischen Messungen

	<b>J/k [K]</b>	<b>J [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>Θ [K]</b>	<b>g</b>
<b>Z-30</b>	-1.06	-0.74	-1.75	1.9824
<b>E-30</b>	-2.39	-1.67	-8.78	1.981
<b>31</b>	-3.62	-2.52	-1.76	1.9799
<b>32</b>	-1.69	-1.18	-2.45	1.9814

Für alle vier Verbindungen ist die Austauschwechselwirkung antiferromagnetisch und sehr vermutlich auf einen through-bond-Mechanismus zurückzuführen, was im folgenden näher begründet werden soll.

Unter den vier Zweikernkomplexen weist die Verbindung **Z-30** den kleinsten Wert für die Austauschkopplung auf; die Verbindung **31** dagegen den größten. Dazwischen liegen die Werte von **32** und **E-30**. Unter Berücksichtigung der aus den Kristallstrukturanalysen erhaltenen Ergebnisse ist zunächst festzustellen, dass unter allen vier Verbindungen **31** im Festkörper den kleinsten intramolekularen Metall-Metall-Abstand (5.67 Å) aufweist. In Bis([5]trovacenyl)keton **32**, welches mit **31** durch die Geometrie des Brückenliganden eng verwandt ist, beträgt der Abstand der Metalle im Molekül nur wenig mehr (5.88 Å bzw. 5.96 Å). Trotzdem ist der Betrag der Austauschwechselwirkung weniger als halb so groß. Dieser Befund spricht eindeutig für einen „through-bond“-Mechanismus der

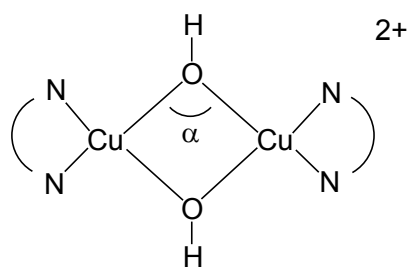
Austauschwechselwirkung, denn hier ist offensichtlich die Natur des Brückenliganden zu berücksichtigen. Durch den Ersatz der Methylengruppe in **31** durch den elektronegativeren Sauerstoff wird der energetische Abstand der Brückenligandorbitale, welche die Austauschwechselwirkung vermitteln, und den Orbitalen des Cyclopentadienylliganden vergrößert. Gleichzeitig werden durch den elektronenziehenden Charakter der Carbonylgruppe die spintragenden Orbitale kontrahiert. Die magnetischen Orbitale der Vanadiumatome können damit weniger stark delokalisiert werden, wodurch insgesamt eine Abnahme des antiferromagnetischen Anteils der Austauschwechselwirkung resultiert.

Wie gut die Austauschwechselwirkung  $J$  durch die Substitution der Ethylenbrücke in 1,1-Position vermittelt wird, kann durch den Vergleich mit [5-5]Bitrovacen **10**<sup>5</sup> verdeutlicht werden. Der intramolekulare Abstand der Metallzentren beträgt hier 5.5 Å, die Austauschwechselwirkung nimmt einen Wert von  $J = -2.78 \text{ cm}^{-1}$  an. Das Beispiel demonstriert auch, wie stark die Kopplung durch die Einführung der Carbonylgruppe als Brückenligand in Bis([5]trovacenyl)keton **32** gedämpft wird.

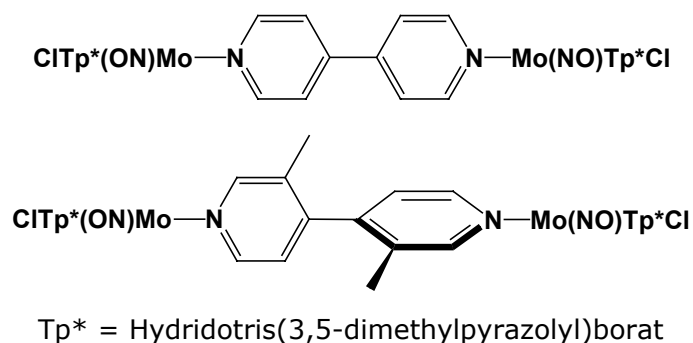
Das in **31** realisierte Substitutionsmuster der Ethylenbrücke ermöglicht im Vergleich zur E- und Z-Substitution eine stärkere Austauschwechselwirkung der beiden ungepaarten Elektronen an den Vanadiumzentren. Eine deutliche Abstufung ist auch zwischen den beiden letzteren zu erkennen. Obwohl der intramolekulare Vanadiumabstand in **Z-30** mit 7.17 Å kleiner ist als in **E-30** mit 7.66 Å, nimmt  $J$  einen weniger als halb so großen Betrag an. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen ergibt sich, dass die Stärke der Austauschwechselwirkung weniger abhängig vom Abstand der spintragenden Zentren ist, als vielmehr von der dem Brückenliganden gegenüber eingenommenen Konformation der Cyclopentadienylringe der Trovaceneinheiten. In **Z-30** ist eine coplanare Anordnung der Cyclopentadienylringe und der verbrückenden C-Atome der Ethylengruppe nicht möglich. Hierdurch wird das Ausmaß der Überlappung der Brückenligandorbitale und der Orbitale der Cp-Liganden stark verringert; die Prozesse der Spinpolarisation und der Delokalisation der magnetischen Orbitale der Vanadiumzentren durch das gesamte  $\pi$ -System sind nur eingeschränkt möglich. Berücksichtigt man, dass sich die gemessene Austauschwechselwirkung  $J_{\text{ges}}$  aus einem ferromagnetischen  $J_{\text{F}}$  und einem antiferromagnetischen Anteil  $J_{\text{AF}}$  zusammensetzt, bedeutet die Änderung der Molekülorbitalenergien und der Überlappungsintegrale, die durch die gegenüber einer coplanaren Anordnung eingenommene Konformation der Cp-Ringe und der Brückenligandatome bedingt wird, dass sich das Verhältnis von  $J_{\text{F}}$  zu  $J_{\text{AF}}$  ändert und zwar in dem Sinne, dass mit kleinerem Überlappungsintegral auch  $J_{\text{AF}}$  abnimmt und/oder  $J_{\text{F}}$  größer wird.

Dieser Erklärungsansatz, der eine Korrelation zwischen strukturellen und magnetischen Eigenschaften vorschlägt, ist in der Literatur nicht ohne Beispiel<sup>24</sup>. *Hatfield* und *Hodgson*

fanden, dass für planare dihydroxoverbrückte Kupfer(II)-Dimerkomplexe die Stärke der Wechselwirkung stetig vom Brückenwinkel  $\text{CuOCu}$  abhängt <sup>135</sup>.



In Abhängigkeit von  $\alpha$  ändert sich das Verhältnis von  $J_f$  zu  $J_{af}$ , und  $J_{\text{ges}}$  nimmt Werte zwischen  $+172 \text{ cm}^{-1}$  ( $\alpha = 95.5^\circ$ ) und  $-509 \text{ cm}^{-1}$  ( $\alpha = 104.1^\circ$ ) an. Die Abhängigkeit von  $J$  von der Konformation des Brückenliganden kann auch am Beispiel der zweikernigen Molybdänkomplexe folgenden Typs verdeutlicht werden <sup>136,137</sup>.



Während im ersten Fall die Verdrillung der Pyridyl-Ringe Berechnungen zufolge nur  $26^\circ$  beträgt, vermindert die Verdrehung der Ringe um  $90^\circ$  im zweiten Fall die Größe von  $J$  um etwa 90%. Im Falle von **Z-30** stellt die Verbindung 1,2-Bis([5]trovacenyl)benzol **7** <sup>4</sup> ein interessantes Vergleichsobjekt dar, sowohl in Bezug auf die Ähnlichkeit der in der Molekülstruktur eingenommenen Konformation der Trovacenylsubstituenten gegenüber dem verbrückenden Benzolring, als auch in der Größe der ermittelten Austauschwechselwirkung  $J = -1.04 \text{ cm}^{-1}$ . Die Korrelation der strukturellen und magnetischen Eigenschaften gelingt daher der obigen Argumentation folgend mühelos. Bei allen untersuchten Verbindungen folgt der Hochtemperaturverlauf der reziproken molaren magnetischen Suszeptibilitäten bis zu Temperaturen von 200 K annähernd Curie-Weiss-Gesetz, so dass durch eine lineare Regression zusätzliche Informationen gewonnen werden können. Neben der Weiss-Konstanten  $\Theta_w$ , die Hinweise auf intermolekulare Wechselwirkungen liefert, kann durch die Beziehung  $\mu_c = 2.83 \cdot \sqrt{C}$  das jeweilige magnetische Moment ermittelt werden. Es soll hier nochmals betont werden, dass zwischen dem Fitparameter  $\Theta$  der modifizierten *Bleaney-Bowers-Funktion* (s. o.) und der Konstante  $\Theta_w$  kein direkter Zusammenhang besteht.



**Tab. 40:** Ergebnisse der Anpassungen an das Curie-Weiss-Gesetz

	<b>C [cm<sup>3</sup>K/mol]</b>	<b>Θ<sub>w</sub> [K]</b>	<b>μ<sub>c</sub> [μ<sub>B</sub>]</b>	<b>μ<sub>v</sub> [μ<sub>B</sub>]</b>
<b>Z-30</b>	0.720	-2.474	2.401	1.698
<b>E-30</b>	0.709	-9.336	2.383	1.685
<b>31</b>	0.833	-4.737	2.583	1.826
<b>32</b>	0.793	-4.447	2.520	1.782

Für alle Verbindungen liegen die erhaltenen Werte für das effektive magnetische Moment nahe bei den durch die spin-only-Formel berechneten. Der etwas größere Wert für **31** fällt hierbei zunächst ins Auge, ist aber möglicherweise auf die bei dieser Messung kleinere Magnetfeldstärke zurückzuführen. Interessant ist außerdem noch der für die Verbindung **E-30** gefundene recht hohe Betrag der Weiss-Konstanten, der als Hinweis auf vergleichsweise starke antiferromagnetische Wechselwirkungen gedeutet werden kann.

#### **4.4 EPR-Spektroskopie an Vinyl-[5]trovacen 29, E- und Z-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen E-30 und Z-30, 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen 31 und Bis([5]trovacenyl)keton 32**

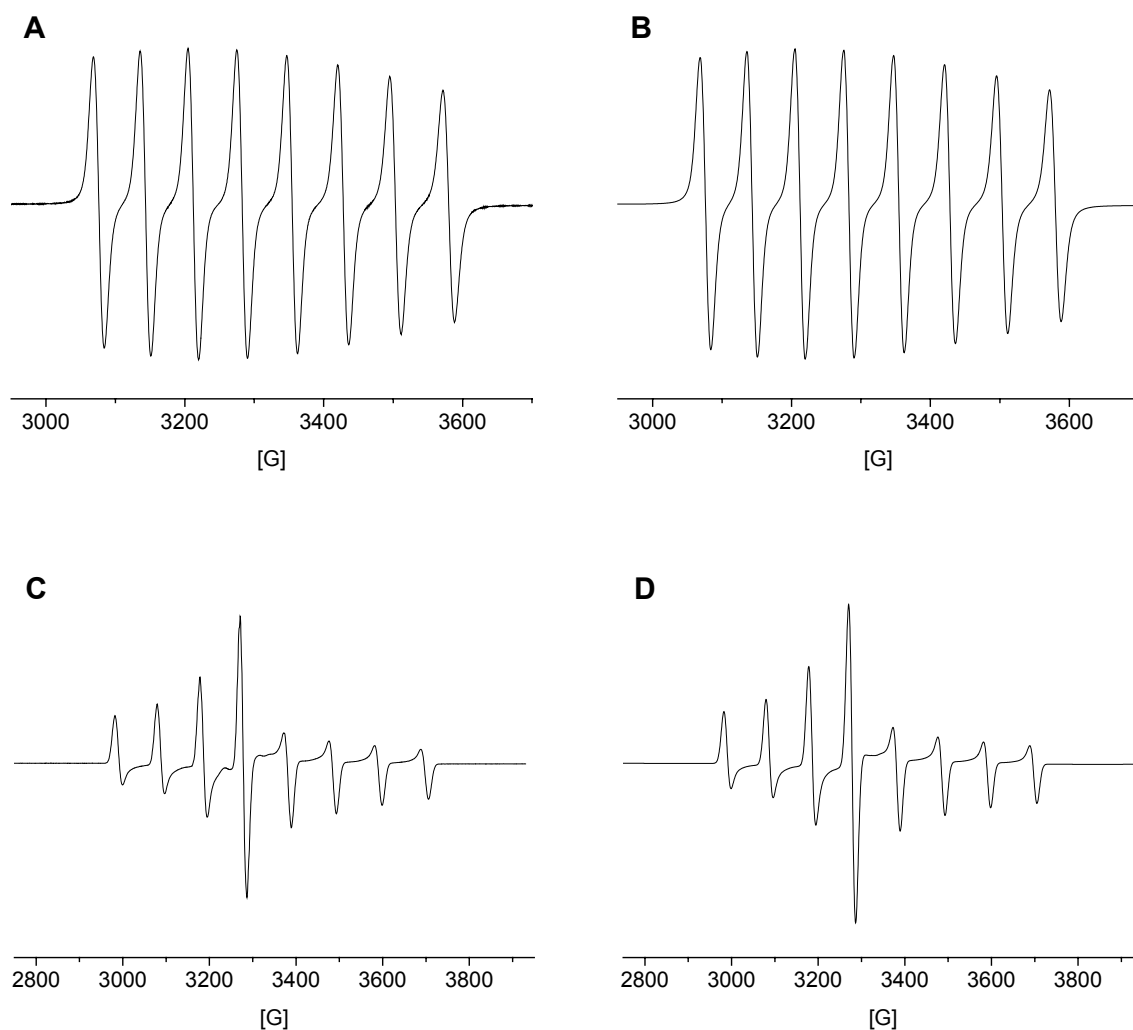
##### **4.4.1 Vinyl-[5]trovacen 29**

Vinyl-[5]trovacen **29** ergibt in flüssiger und glasartig erstarrter Lösung (Toluol) typische von der <sup>51</sup>V-Hyperfeinkopplung geprägte Spektren für Monotrovacenylderivate. Die Kopplung mit den Protonen der beiden Ringe ist dagegen nicht aufgelöst. Die Auswertung der Spektren erfolgt durch Simulation<sup>34</sup>. Aus dem Spektrum in flüssiger Lösung werden die isotrope Hyperfeinkopplungskonstante  $a(^{51}\text{V})$  mit -7.19 mT und der isotrope g-Faktor  $g_{\text{iso}} = \langle g \rangle$  mit 1.9828 erhalten. Im Vergleich mit Trovacen **2** selbst ist die Hyperfeinkopplungskonstante, der ein negatives Vorzeichen zugeordnet wird, um einen Betrag von 0.21 mT vergrößert, was sich auf den leicht elektronenziehenden Charakter der Ethylengruppe zurückführen lässt. Die Akzeptoreigenschaften des Substituenten in der Peripherie verursacht eine Abnahme der Elektronendichte im e<sub>2</sub>-MO, wodurch sich die effektive Kernladung des Vanadiumkerns erhöht. Dies geht mit einer Kontraktion des a<sub>1</sub>-Orbitals einher, die erhöhte Spindichte führt so zu einer Vergrößerung der Hyperfeinkopplungskonstanten.

In glasartig erstarrter Lösung wird ein näherungsweise axialsymmetrischer g- und A-Tensor erhalten. Der Wert für  $g_{\parallel}$  entspricht mit  $g_{\parallel} = 2.0008$  in etwa dem Wert des

freien Elektrons, wohingegen  $g_{\perp} = 1.9738$  deutlich kleiner ausfällt und den Wert für Trovacen **2** unterschreitet. Dies ist ebenfalls die Folge des elektronegativen Substituenten am Cyclopentadienylring, durch dessen Einführung die Symmetrie des Komplexes erniedrigt und die Entartung der  $e_1$ -Orbitale aufgehoben wird. Durch Termwechselwirkung kommt einer der Folgeterme energetisch unterhalb der ursprünglichen Lage von  $e_1$  zu liegen, während  $a_1$  unbeeinflusst bleibt. Dies führt nach  $g_{\perp} = g_e - 6\lambda/\Delta E$  zu einer Erniedrigung von  $g_{\perp}$ , weil  $\Delta E$  kleiner wird.

Die Argumentation kann ohne weiteres auf die übrigen Verbindungen dieses Kapitels übertragen werden.

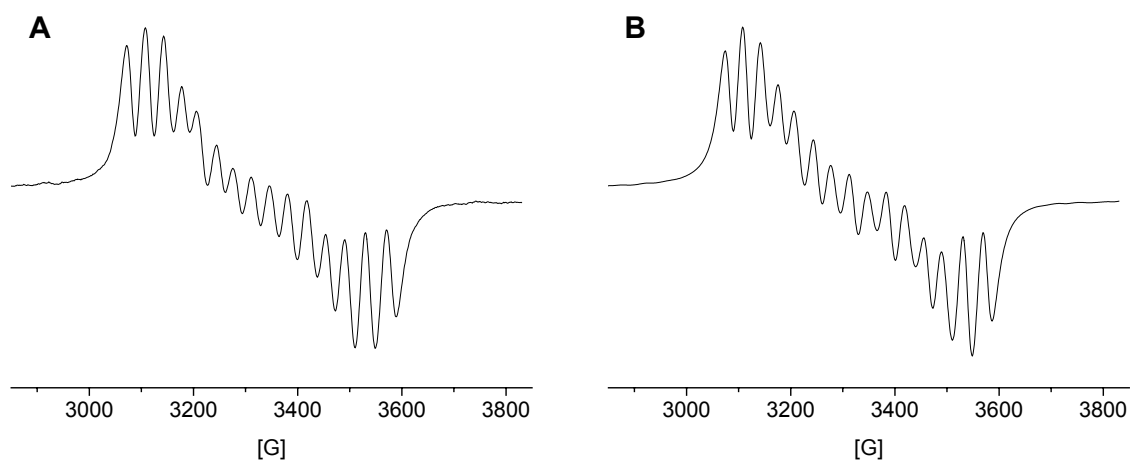


**Abb. 43:** A) Experimentelles EPR-Spektrum von Vinyl-[5]trovacen **29** in flüssiger Lösung (Toluol) bei 295 K ( $f = 9.2444$  GHz), B) Simulation von Spektrum A), C) Experimentelles EPR-Spektrum von Vinyl-[5]trovacen **29** in glasartig erstarrter Lösung (Toluol) bei 122 K ( $f = 9.2470$  GHz), D) Simulation von Spektrum C);  $g_{iso} = 1.9828$ ,  $g_{\parallel} = 2.0008$ ,  $g_{\perp} = 1.9738$ ,  $a(^{51}V) = -7.19$  mT,  $A_{\parallel} = -1.16$  mT,  $A_{\perp} = -10.21$  mT

#### 4.4.2 Z-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen Z-30

Die Verbindung Z-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen **Z-30** wurde in flüssiger Lösung über einen weiten Temperaturbereich (220 K - 370 K) untersucht, ferner wurden Messungen in glasartig erstarrter Lösung vorgenommen, bei denen jedoch kein Halbfeldsignal gefunden wurde. Der Habitus der EPR-Spektren in flüssiger Lösung ist in Abhängigkeit von der Temperatur starken Veränderungen unterworfen, so dass schon geringe Variationen der Messtemperatur zu teilweise außerordentlichen Änderungen der Linienbreiten und der zu beobachtenden Anzahl der Linien führen, was eine Auswertung der Spektren ganz erheblich erschwert. Oberhalb von 330 K können 15-Linien-Spektren erhalten werden, die durch das Phänomen der Linienbreitenalternanz gekennzeichnet sind<sup>36</sup>. In einem recht kleinen Temperaturbereich zwischen 320 K und 330 K werden die Linien teilweise aufgespalten und es kommt zu Überlagerungen, die eine eindeutige Festlegung der Linienanzahl erschweren. Unterhalb von 320 K weisen die EPR-Spektren nur 14 Linien auf und zwar über einen ziemlich weiten Temperaturbereich, ehe bei sehr tiefen Temperaturen unterhalb von 240 K nochmals eine Verringerung der Linienanzahl eintritt. Mit sinkender Temperatur werden sind dann Spektren erhalten, bei denen von der Spektrmitte ausgehend in Richtung höheren Magnetfeldes immer weniger Linien aufgelöst sind.

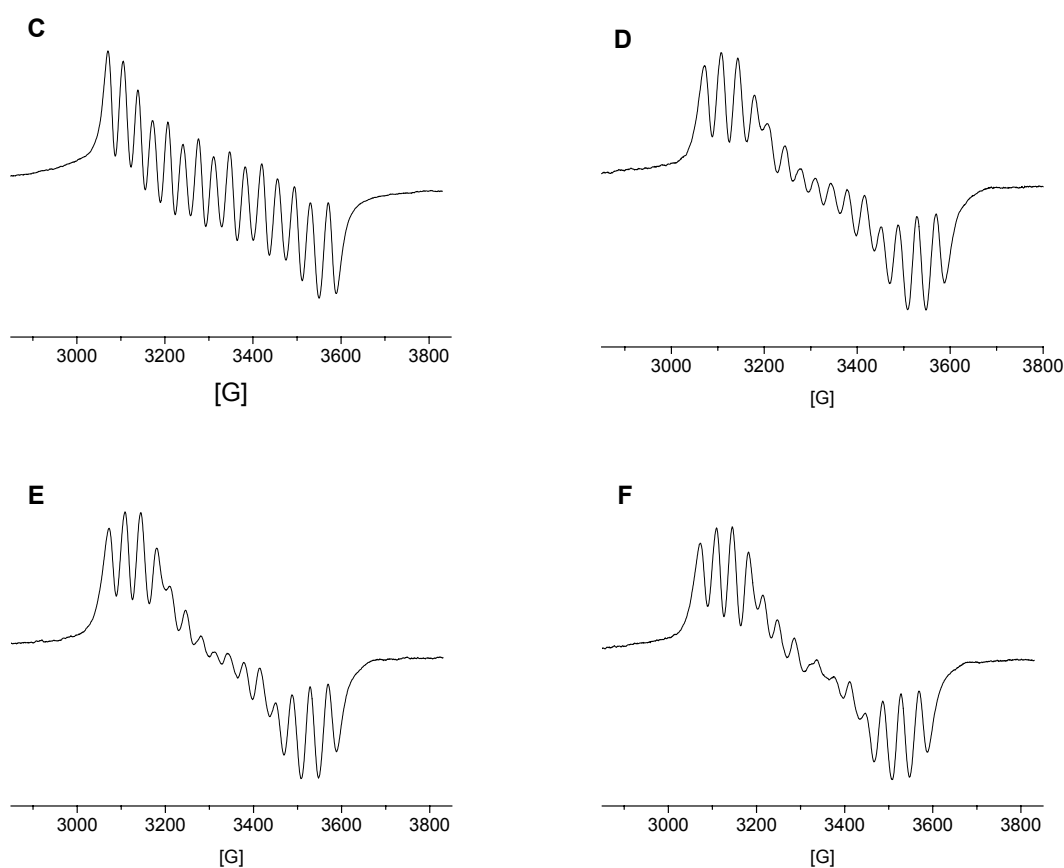
Die 15-Linien-Spektren bei hohen Temperaturen lassen sich einigermaßen gut simulieren, während dies für die weniger Linien aufweisenden Spektren nicht gilt. Allerdings ist die Genauigkeit der Simulation in Bezug auf die Austauschwechselwirkung  $J$  beim Auftreten von Linienbreiteneffekten nicht besonders hoch. Bei 340 K wird ein sehr kleiner Betrag für die Austauschwechselwirkung von  $J = -0.052 \text{ cm}^{-1}$  gefunden.

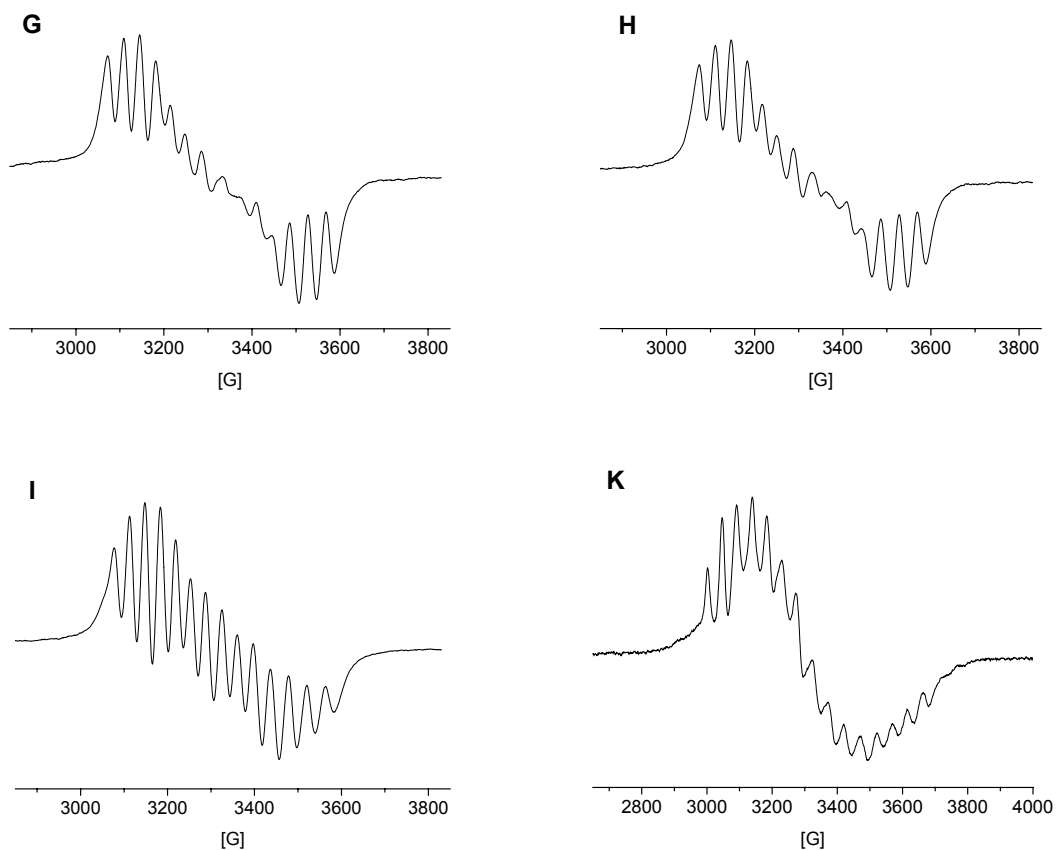


**Abb. 45:** A) Experimentelles EPR-Spektrum von Z-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)-ethylen **Z-30** in flüssiger Lösung (Toluol) bei 340 K ( $f = 9.25042 \text{ GHz}$ ), B) Simulation für Spektrum A);  $g_{\text{iso}} = 1.9824$ ,  $a(^{51}\text{V}) = -7.09 \text{ mT}$ ,  $J = -0.052 \text{ cm}^{-1}$

Die Spektrenserie hat sehr große Ähnlichkeit mit den EPR-Spektren, die für 1,2-Bis([5]trovacenyl)benzol **7** erhalten werden <sup>4</sup>, sowohl in Bezug auf das Vorliegen einer Linienbreitenalternanz bei höheren Temperaturen als auch die Temperaturabhängigkeit der Linienanzahl und den Habitus der Spektren betreffend. Auf die strukturelle Ähnlichkeit der beiden Verbindungen wurde bereits oben hingewiesen. Die Ursache für die Alternanz der Linienbreiten muss darin zu finden sein, dass bei Z-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen **Z-30** die Rotation der Trovacenylsubstituenten um die Bindungen zwischen den Cp-Ringen und der Ethylenbrücke aus sterischen Gründen nur sehr eingeschränkt möglich ist. Zur Verdeutlichung sind in den nach folgenden Abbildungen einige der bei tieferen Temperaturen erhaltenen Spektren abgebildet, die sowohl den Übergang vom 15-Linien-Spektrum zum 14-Linien-Spektrum zwischen 330 K und 320 K als auch das in glasartig erstarrter Lösung aufgenommene Spektrum wiedergeben.

**Abb. 46:** Experimentelle EPR-Spektren von Z-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)-ethylen **Z-30** in flüssiger Lösung (Toluol) bei folgenden Temperaturen: C) 370 K ( $f = 9.24882$  GHz), D) 335 K ( $f = 9.24790$  GHz), E) 330 K ( $f = 9.25063$  GHz), F) 325 K ( $f = 9.24804$  GHz), G) 322.5 K ( $f = 9.24847$  GHz), H) 320 K ( $f = 9.27846$  GHz), I) 290 K ( $f = 9.24761$  GHz), K) 140 K ( $f = 9.25066$  GHz)





Die Linienbreitenalternanz bei den Spektren oberhalb von 340 K wird vermutlich durch einen Wechsel zwischen mehreren, mit unterschiedlichen J-Werten verbundenen Konformationen des Moleküls hervorgerufen. Bei hoher Temperatur erfolgt die Umwandlung in die verschiedenen Konformere auf der EPR-Zeitskala so schnell, dass diese nicht unterschieden werden können, sondern nur ein zeitlich gemitteltes J beobachtet wird. Die unterhalb von 320 K erhaltenen Spektren können als Überlagerung mehrerer Spektren interpretiert werden, die durch verschiedene, sich nur langsam unwandelnde Konformere mit unterschiedlich starken Austauschwechselwirkungen hervorgerufen werden.

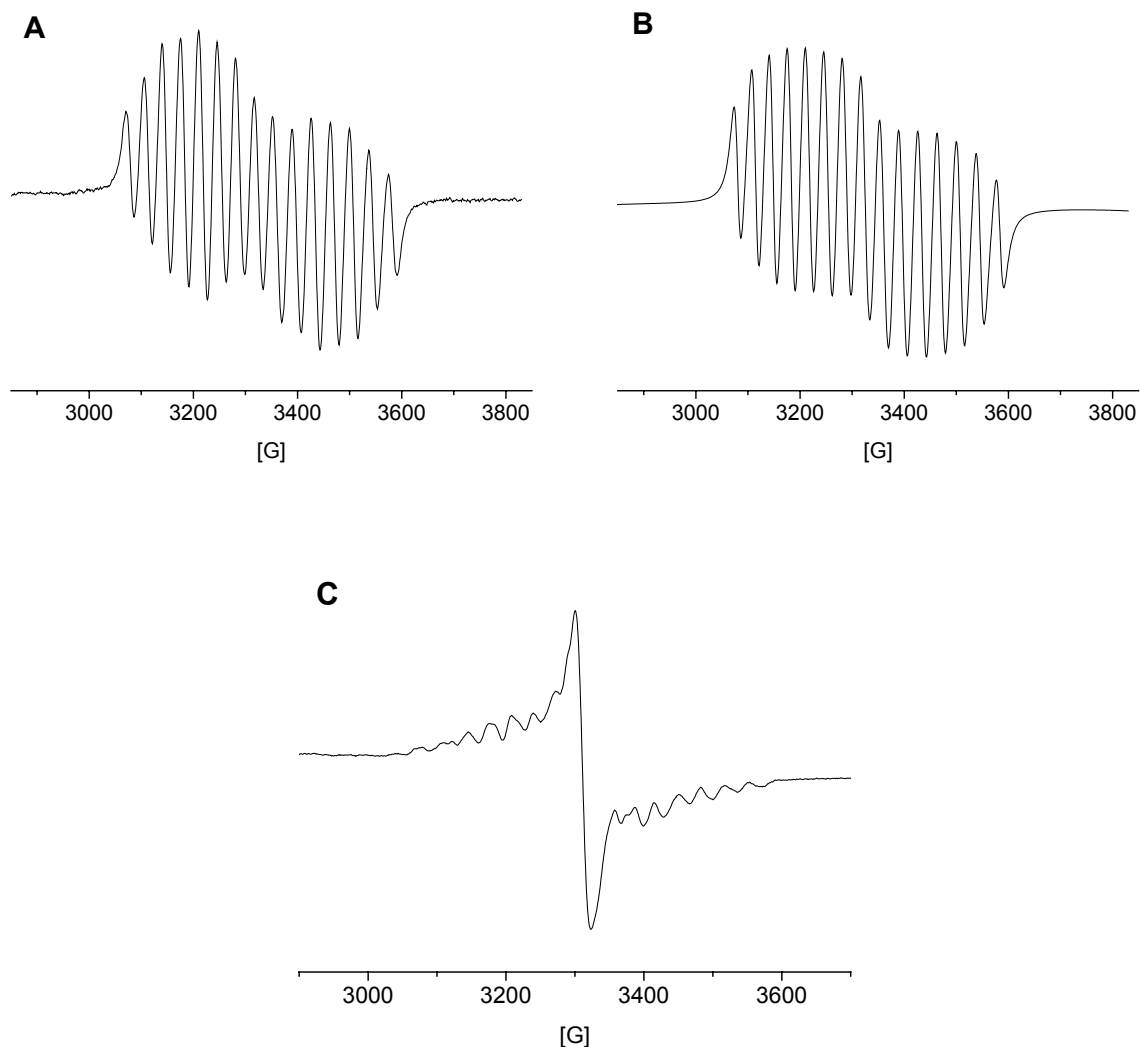
Zweifellos sind Überlegungen dieser Art von spekulativen Bestandteilen nicht frei, weswegen auch nicht versucht werden soll, mögliche Konformationen oder deren Anzahl zu manifestieren. Einen Eindruck einer möglichen Konformation der Trovacenyleinheiten gegenüber der Ethylengruppe kann aus dem Ergebnis der Kristallstrukturanalyse erhalten werden, und der magnetischen Messung zufolge, weist das Molekül offenbar in dieser Konformation eine stärkere Austauschwechselwirkung als in Lösung auf. In Lösung sind offenbar bei höheren Temperaturen auch ungünstigere Konformationen der Cyclopentadienylringe der Trovaceneinheiten gegenüber dem olefinischen Brückenliganden realisiert, so dass die Polarisierung der  $\sigma$ - und vor allem der  $\pi$ -Elektronen

vermindert wird und es im zeitlichen Mittel zu einem sehr kleinen Betrag für die Austauschkopplung kommt.

Der Einfluss der Überlappungsverhältnisse zwischen den die Austauschwechselwirkung vermittelnden Orbitalen der Cyclopentadienylringe und der Ethylenbrücke, der schon bei den Ergebnissen der Suszeptibilitätsmessungen hervortritt, wird durch die spektroskopischen Befunde bestätigt. Aus der NMR-Spektroskopie sind winkelabhängige Änderungen der Polarisation von Bindungselektronen ebenfalls bekannt, und erklärt beispielsweise die Änderung der  $^3J(^1H^1H)$ -Kopplungskonstanten mit zunehmendem Torsionswinkel zwischen den zu polarisierenden Bindungen. Bei schneller Rotation wird für  $^3J(^1H^1H)$  ein Mittelwert erhalten. Eine quantitative Abschätzung der vicinalen Kopplungskonstanten in Abhängigkeit des Torsionswinkels besteht in der *Karplus-Beziehung*<sup>138,139</sup>.

#### 4.4.3 E-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen E-30

Von E-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen **E-30** wurden EPR-Spektren in flüssiger und gefrorener Lösung über einen Temperaturbereich von 142 K (Glasspektren) bis 340 K aufgenommen. Der Habitus der EPR-Spektren ist nur einer geringen Änderung unterworfen und ist im wesentlichen auf die Zunahme der Viskosität des Lösungsmittels mit sinkender Temperatur zurückzuführen, was zu einer Verlangsamung der Molekularbewegung führt. Entsprechend sind die Spektren oberhalb von 290 K am besten aufgelöst und zeigen durch das 15-Linien-Hyperfeinaufspaltungsmuster eindeutig Elektron-Elektron Spin-Spin-Austausch. Die isotropen Spektren können zur Bestimmung der Größe der Austauschkopplungskonstanten  $|J|$ , des isotropen g-Wertes  $g_{iso}$  und der Hyperfeinkopplungskonstanten  $a(^{51}V)$  herangezogen werden<sup>34</sup>. Der Austauschkopplungskonstanten  $J$  kann aufgrund des Ergebnisses der magnetischen Messung ein negatives Vorzeichen entsprechend einer antiferromagnetischen Kopplung der beiden ungepaarten Elektronen zugeordnet werden. In gefrorener Lösung konnte kein Halbfeldsignal detektiert werden.



**Abb. 47:** A) Experimentelles EPR-Spektrum von E-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)-ethylen **E-30** in flüssiger Lösung (Toluol) bei 340 K ( $f = 9.25023$  GHz), B) Simulation von Spektrum A), C) Experimentelles EPR-Spektrum in glasartig erstarrter Lösung (Toluol) bei 142 K ( $f = 9.2163$  GHz);  $g_{\text{iso}} = 1.9810$ ,  $a(^{51}\text{V}) = -7.19$  mT,  $\mathbf{J} = -1.017$  cm $^{-1}$

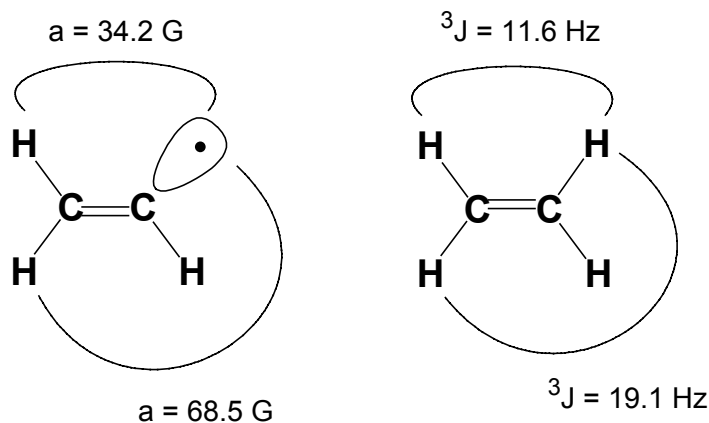
Die Größe der Austauschwechselwirkung  $J$  kommt dem aus der magnetischen Messung erhaltenen Ergebnis recht nahe, der Unterschied gegenüber Z-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen **Z-30** tritt sogar noch deutlicher in Erscheinung.

Das durch die magnetischen Messungen erhaltene Ergebnis, nämlich dass offenbar im vorliegenden Fall eine stärkere intramolekulare Wechselwirkung der beiden ungepaarten Elektronen dann möglich ist, wenn die spintragenden Zentren in Trans-Stellung über eine Ethylenbrücke verknüpft sind, wird durch die EPR-spektroskopische Untersuchung bestätigt. Allerdings ist nochmals zu betonen, dass das Substitutionsmuster am Brückenliganden für die Stärke der Austauschkopplung eher von sekundärer Bedeutung ist, und dass in erster Linie die Geometrie der Überlappungsverhältnisse zwischen den die

Wechselwirkung vermittelnden Orbitalen den bestimmenden Einfluss ausübt. Unter Berücksichtigung der intramolekularen Metall-Metall-Abstände wird deutlich, dass die Wechselwirkung nur durch einen „through-bond“-Mechanismus vermittelt wird.

Während bei der EPR-Spektroskopie intermolekulare Wechselwirkungen durch die hohe Verdünnung der Proben ausgeschlossen werden können, erfolgt bei der Anpassung der experimentellen magnetischen Suszeptibilität die Berücksichtigung intermolekularer Wechselwirkungen nicht im Parameter der Austauschwechselwirkung  $J$  sondern durch den Parameter  $\Theta$ , der im Falle von **E-30** einen recht hohen Betrag annimmt.

Interessant ist die Beobachtung, dass  $J(\text{trans}) > J(\text{cis})$  im übrigen mit dem Trend der skalaren Kopplung der Protonen  ${}^3J(^1\text{H}^1\text{H})$  des Ethylens in dessen  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren parallel geht <sup>140</sup>. Ferner ist eine Analogie in der Abstufung der Protonenhyperfeinwechselwirkung in den ESR-Spektren des Vinylradikals zu konstatieren <sup>141</sup>. Beide Befunde implizieren eine Ähnlichkeit der Kopplungsmechanismen.



#### 4.4.4 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen **31** und Bis([5]trovacenyl)keton **32**

Von beiden Verbindungen wurden EPR-Spektren in flüssiger Lösung über einen bestimmten Temperaturbereich aufgenommen, und zwar im Falle von **31** zwischen 280 K und 340 K; **32** wurde im Temperaturbereich zwischen 240 K und 340 K untersucht. Ferner wurden Messungen in glasartig erstarrter Lösung vorgenommen, ein Halbfeldsignal konnte nicht gefunden werden. Die Spektren beider Verbindungen sind mit Änderung der Temperatur keinen wesentlichen Änderungen unterworfen, daher genügt es, sich auf die bei 340 K erhaltenen Spektren zu beschränken. Die nachfolgenden Abbildungen geben zunächst die für **31** erhaltenen Spektren nebst Simulation <sup>34</sup> wieder. Die Spektren sind durch das Hyperfeinaufspaltungsmuster austauschgekoppelter

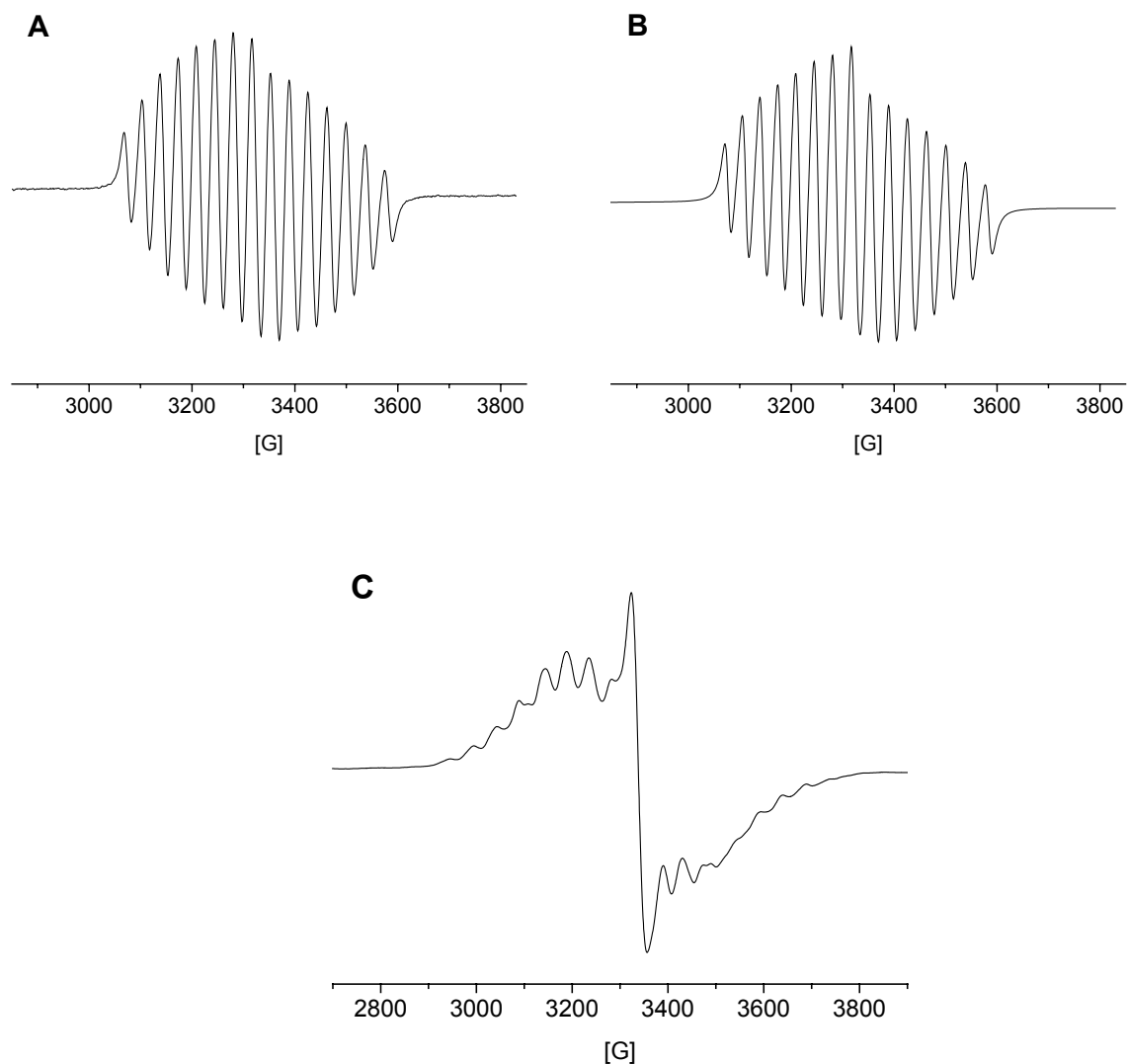


zweikerniger Trovacenderivate gekennzeichnet, und schon eine kurze Inspektion macht deutlich, dass sich das System an der Grenze zum „schnellen“ Austausch befindet. Im Vergleich mit **Z-30** und **E-30** ist das Vorliegen einer stärkeren Austauschwechselwirkung nicht überraschend, denn die Kopplung erfolgt hier nur noch über ein  $sp^2$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom einer Ethylengruppe, wodurch sich auch der intramolekulare Vanadiumabstand deutlich verringert, wie aus den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse entnommen werden kann. Der coplanaren Anordnung der Cp-Ringe und der Brückenligandatome sind anders als bei **Z-30** keinerlei Beschränkungen sterischer Art auferlegt.

Die aus der Simulation gewonnenen Ergebnisse sind für **31** und **32** in Tab. 41 zusammengefasst. Für beide Verbindungen wird gemäß der Ergebnisse aus den Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten eine antiferromagnetische Austauschkopplung etabliert.

Für **31** wird der größte Betrag für  $J$  ermittelt, wenn sich dieser auch kleiner als der durch die magnetische Messung erhaltene ausnimmt. Dies ist auch der Fall für die EPR-spektroskopisch festgestellte Austauschwechselwirkung der Verbindung **32**, trotzdem ist die Reihenfolge der Abstufung der  $J$ -Werte für alle vier Verbindungen nach beiden Untersuchungsmethoden völlig analog. Die spektroskopisch bestimmten, gegenüber den Ergebnissen der magnetischen Untersuchungen kleineren Beträge für die Austauschwechselwirkung  $J$  haben ihre Ursache darin, dass bei der Untersuchung in Lösung die Rotationsbewegung der Trovacenyleinheiten ermöglicht ist, so dass letztendlich ein gemittelter  $J$ -Wert erhalten wird.

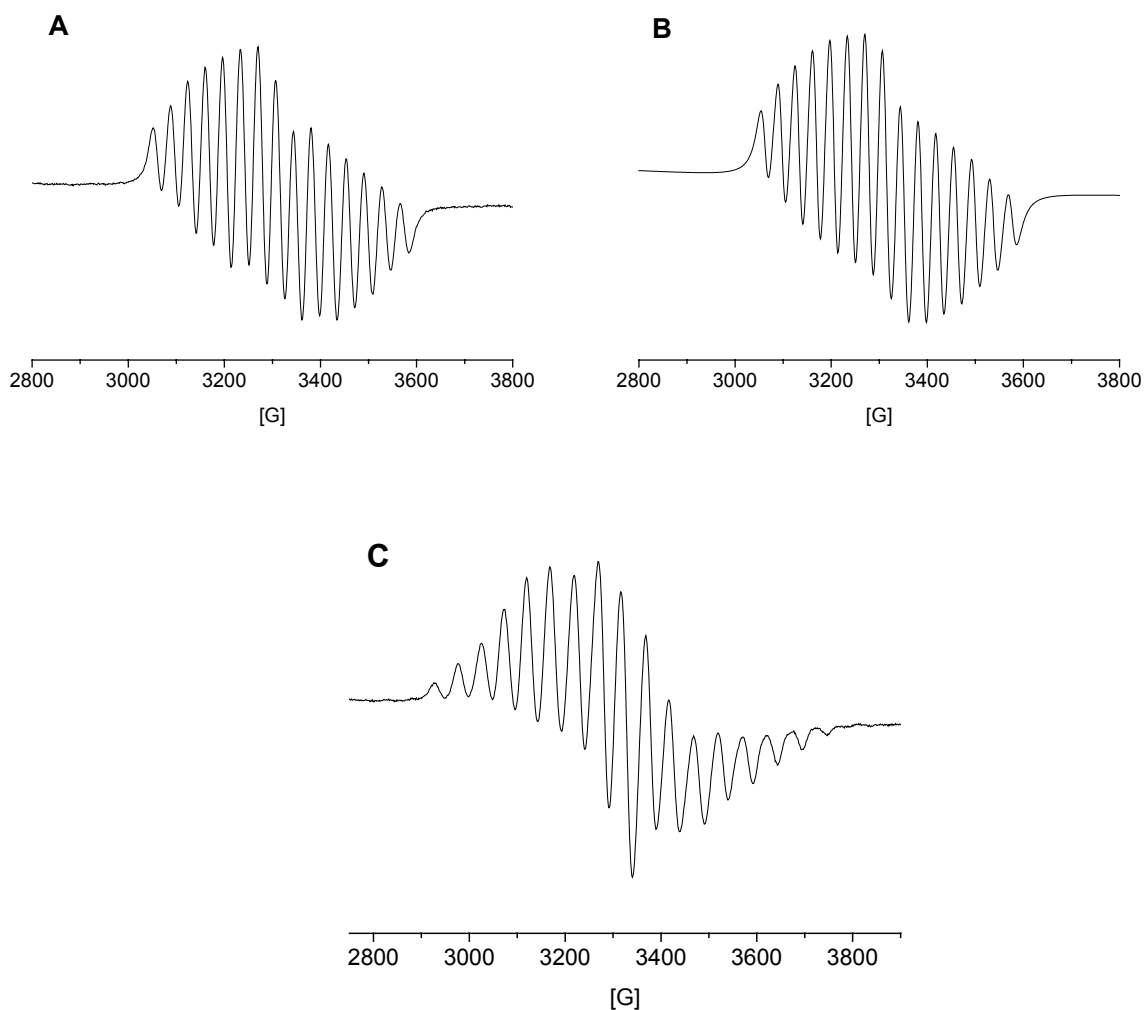
Für Bis([5]trovacenyl)keton wird in glasartig erstarrter Lösung ein recht gut aufgelöstes Spektrum erhalten. Aus der Gesamtbreite der Spektrums von  $1008 \text{ G} = 2|D| + 14/2 \cdot A_{\perp}({}^{51}\text{V})$  (auf der Tieffeld- und der Hochfeldseite befinden sich jeweils noch zwei weitere Signale, die nur bei starker Vergrößerung sichtbar sind) kann mit  $A_{\perp} = -100 \text{ G}$  die Nullfeldaufspaltung zu  $|D| = 0.014 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt werden. Nach  $D = 0.65 \cdot g_{\parallel}^2 / r^3$  wird unter Verwendung des isotropen  $g$ -Wertes  $g_{\text{iso}} = 1.9814$  der interelektronische Abstand zu  $r = 5.67 \text{ \AA}$  ermittelt<sup>198</sup>. Das Ergebnis steht den durch die Kristallstrukturanalysen erhaltenen Abständen der Vanadiummetalle in **32** ( $5.87 \text{ \AA}$ ) und **31** ( $5.67 \text{ \AA}$ ) recht nahe.



**Abb. 48:** A) Experimentelles EPR-Spektrum von 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen **31** in flüssiger Lösung (Toluol) bei 340 K ( $f = 9.2411$  GHz), B) Simulation von Spektrum A), C) Experimentelles EPR-Spektrum in glasartig erstarrter Lösung (Toluol) bei 134 K ( $f = 9.2531$  GHz)

**Tab. 42:** EPR-Parameter für 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen und Bis([5]trovacenyl)keton

	$a(^{51}\text{V})$	$g_{\text{iso}}$	$J$
$\begin{array}{c} \text{T}\dot{\text{V}}\text{C}=\text{C}\dot{\text{V}}\text{T} \\ \mathbf{31} \end{array}$	-7.23 mT	1.9799	$-1.202 \text{ cm}^{-1}$
$\begin{array}{c} \text{T}\dot{\text{V}}\text{C}=\text{C}(\text{O})\dot{\text{V}}\text{T} \\ \mathbf{32} \end{array}$	-7.33 mT	1.9814	$-0.740 \text{ cm}^{-1}$

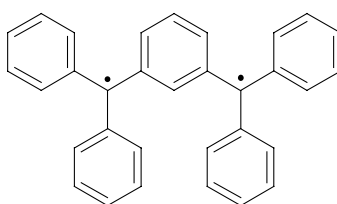


**Abb. 49:** A) Experimentelles EPR-Spektrum von Bis([5]trovacenyl)keton **32** in flüssiger Lösung (Toluol) bei 340 K ( $f = 9.2116$  GHz), B) Simulation von Spektrum A), C) Experimentelles EPR-Spektrum in glasartig erstarrter Lösung (Toluol) bei 113 K ( $f = 9.2141$  GHz)

Der Unterschied in den Elektron-Elektron Spin-Spin Austauschwechselwirkungen der beiden Verbindungen ist auch in einem weiteren Zusammenhang bemerkenswert. Diradikale, in denen die beiden Spinzentren durch eine 1,1-substituierte Ethylengruppe verknüpft sind, werden aufgrund dieses Strukturmerkmals häufig als Vergleichsobjekte für das Trimethylenmethan (TMM) <sup>142</sup>, Prototyp eines Triplett-Radikals, herangezogen. Hierbei wird vor allem nach Erklärungsmustern für die Präferenz des Triplett-Grundzustandes in TMM gesucht, ferner sind die Synthese von organischen high-spin-Molekülen, die Strukturelemente des Trimethylenmethans aufweisen, sowie die Frage, auf welche Weise der energetische Abstand zwischen Triplett- und Singulett-Zustand moduliert werden kann, Gegenstand des Interesses <sup>143</sup>. Trimethylenmethan kommt vor allem auch daher besondere Bedeutung zu, weil die experimentelle Bestätigung <sup>144</sup> des

von der Theorie vorhergesagten Grundzustandes für TMM <sup>145</sup> sowie die Beobachtung des Triplett-Grundzustandes in einigen anderen, das gleiche Konnektivitätsmuster aufweisenden Diradikalen dazu geführt hat, die zwei Spinzentren verknüpfende 1,1-Ethylenbrücke als ferromagnetische Kopplungseinheit zu bezeichnen.

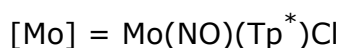
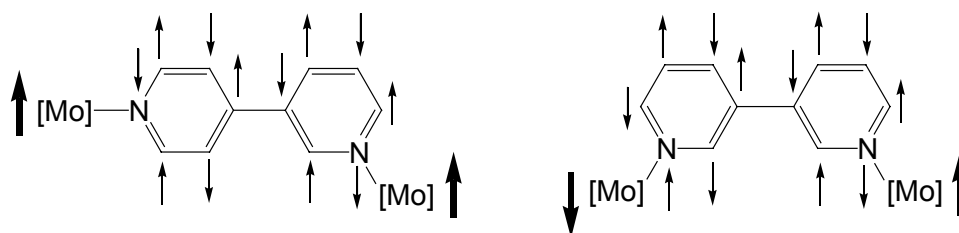
Trimethylenmethan gehört zu einer Klasse von Molekülen mit konjugierten  $\pi$ -Systemen, für welche keine klassischen Kekulé-Strukturen gezeichnet werden können und die daher als alternierende nicht-Kekulé-Kohlenwasserstoffe bezeichnet werden <sup>146</sup>. Ein weiteres Beispiel für diese Gruppe von Molekülen ist der wohlbekannte Schlenksche Kohlenwasserstoff <sup>147</sup>, welcher ebenfalls einen Triplett-Grundzustand aufweist <sup>148,149</sup>.



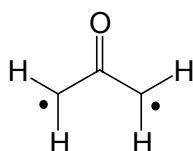
Schlenkscher Kohlenwasserstoff

Die Vorhersage des Grundzustandes eines alternierenden Kohlenwasserstoffs gelingt häufig durch die Anwendung qualitativer Betrachtungen. Ausgehend von der MO-Theorie wird für einen alternierenden Kohlenwasserstoff die Zahl der einfach besetzten nichtbindenden Molekülorbitale (NBMOs) durch die Beziehung  $(N - 2T)$  erhalten, wobei  $N$  die Anzahl der Kohlenstoffatome und  $T$  die maximale Zahl der Doppelbindungen einer Resonanz-Struktur bezeichnet. Für TMM wird beispielsweise die Anzahl zwei erhalten, woraus unter der Voraussetzung einer planaren Geometrie entsprechend der Hundschen Regel ein Triplett-Grundzustand folgt <sup>150</sup>. Die zweifache Entartung der NBMOs hat weniger mit der geometrischen Symmetrie des Moleküls zu tun, sondern vielmehr mit der Konnektivität der Radikalzentren und der Phasenbeziehung der Atomorbitale im konjugierten System, was gelegentlich als „topologische Symmetrie“ bezeichnet wird <sup>151</sup>. Im Rahmen der VB-Theorie wurde von *Ovchinnikov* <sup>152</sup> für die Spin-Polarisation das Konzept eingeführt, die Kohlenstoffatome in alternierenden Kohlenwasserstoffen mit Sternen zu versehen, und zwar in der Weise, dass eine Valenzstrichformel mit der maximal möglichen Anzahl von Sternen versehen wird, ohne dass zwei gesternte Atome benachbart sind. Der Gesamtspin  $S$  des alternierenden Kohlenwasserstoffs ergibt sich dann aus der Zahl der gesternten  $n^*$  und der ungesterten Kohlenstoffatome  $n$  nach der Beziehung  $S = (n^* - n)/2$ . Anschaulich läßt sich dieses Verfahren anwenden, wenn den gesternten Atomen beispielsweise  $\alpha$ -Spin zugeordnet wird, für die ungesterten Atome folgt so durch Spin-Polarisation jeweils  $\beta$ -Spin und es wird entweder eine ferromagnetische oder antiferromagnetische Kopplung der Spin-Zentren erhalten. Dieses Konzept der Spin-Kopplung läßt sich leicht auch auf ausgedehnte Diradikale mit

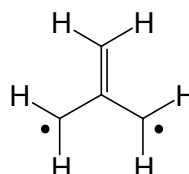
mehreren Kopplungseinheiten ausweiten und trifft gelegentlich auch für Diradikale, in denen die spintragenden Zentren Übergangsmetalle darstellen, zutreffende Voraussagen <sup>136</sup>.



Unter Berücksichtigung dieser Konzepte wäre für 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen **31** eine ferromagnetische Austauschwechselwirkung der beiden ungepaarten Elektronen zu erwarten, zumal paramagnetische Metallocene gelegentlich als spinreduzierte Analoga organischer Radikale angesehen werden, unabhängig davon, ob es sich jeweils um mononukleare oder gekoppelte Systeme handelt <sup>153,154,155</sup>. In diesem Zusammenhang wäre ferner Bis([5]trovacenyl)keton **32** mit dem Oxyallyl (OXA) in Beziehung zu setzen, welches sich von TMM formal durch den Ersatz einer Methylengruppe durch ein Sauerstoffatom herleitet.



OXA

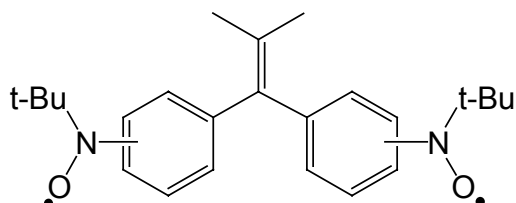


TMM

Das Oxyallyl (OXA) unterscheidet sich in seinen Eigenschaften jedoch fundamental von TMM. Obwohl bislang experimentell nicht bestätigt, wird durch Berechnungen für OXA nur eine schwache Präferenz des Triplett-Grundzustandes und eine geringe energetische Separierung zwischen Singulett- und Triplett-Zustand gefunden, womit beide als fast entartet angesehen werden können. Theoretische <sup>156,157,158</sup> und experimentelle Ergebnisse zeigen, dass Alkylderivate des OXA tatsächlich als Singulett-Spezies anzusehen sind <sup>159</sup>. Die Ursache der Stabilisierung des Singulett-Zustandes in OXA ist einerseits im Unterschied der  $\pi$ -Bindungen in den Singulett- und Triplett-Zuständen des TMM zu finden. Im Singulett-Zustand führt die Coulomb-Abstoßung der beiden Elektronen mit unterschiedlichem Spin zu deren Lokalisierung an zwei der Methylengruppen, so dass die C-C- $\pi$ -Bindung an der dritten Methylengruppe lokalisiert ist, wohingegen der Triplett-Zustand partielle  $\pi$ -Bindungen zu allen drei Methylengruppen aufweist. Der Ersatz einer Methylengruppe durch Sauerstoff führt aufgrund der stärkeren

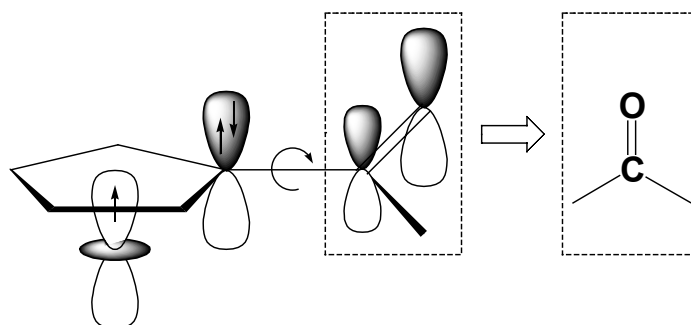
C-O- $\pi$ -Bindung zu einem Energiegewinn, der den Singulett-Zustand in höherem Maße als den Triplett-Zustand stabilisiert. Gleichzeitig führt die höhere  $\pi$ -Bindungsordnung zum Sauerstoff in Triplett-OXA zu einer geringeren  $\pi$ -Bindungsordnung zu den übrigen Methylengruppen, wodurch im Vergleich zu Triplett-TMM ein gewisser Anteil der delokalisierten  $\pi$ -Bindung geopfert wird und so zu einer geringeren Singulett-Triplett-Aufspaltung führt. Ferner ist im Rahmen einer MO-Betrachtung die größere Elektronegativität des Sauerstoffs einzubeziehen, welche zu einer Stabilisierung des Singulett-Zustandes in OXA beiträgt; jedoch sei in diesem Zusammenhang auf die Darstellung in der Literatur verwiesen <sup>160</sup>.

Im Hinblick auf die beiden Verbindungen 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen **31** und Bis([5]trovacenyl)keton **32** ist nun aufgrund der vorliegenden Ergebnisse festzustellen, dass eine Vorhersage des Grundzustandes anhand der oben angestellten Überlegungen nicht möglich ist, da für beide Spezies eine antiferromagnetische Wechselwirkung der beiden ungepaarten Elektronen gefunden wird. Eine Anwendung des oben dargestellten Formalismus der topologischen Symmetrie ist einerseits wegen der nichtalternierenden Natur der Cyclopentadienylsysteme nicht möglich, andererseits wird hierdurch die Art der Bindung zwischen dem Cyclopentadienylring und dem Zentralmetall wohl auf zu undifferenzierte Weise berücksichtigt. Vielmehr legt der Vergleich mit organischen Diradikalen wie den isomeren Vinylidenbis(phenylnitroxiden),



für welche in Abhängigkeit von der Topologie der Radikalzentren bezüglich der verbrückenden Ethylengruppe ( $m, m'$ ;  $m, p'$  und  $p, p'$ ) jeweils ferromagnetische und antiferromagnetische Austauschkopplungen gefunden werden <sup>161</sup>, nahe, dass die Cyclopentadienylliganden und die Zentralmetalle in die Betrachtung einbezogen werden müssen. Dabei erhebt sich die Frage, auf welche Weise die interelektronische Spin-Spin Wechselwirkung in Sandwichkomplexen von der Art des Trovacens und wie die Spinpolarisation der Cyclopentadienylringe überhaupt vermittelt werden, wenn der Elektronenspin im wesentlichen in einem nichtbindenden, metallzentrierten Molekülorbital lokalisiert ist. Hier liefert die Annahme eines Polarisationsmechanismus vom einfach besetzten  $a_1$ -MO auf das voll besetzte  $e_2$ -MO, wodurch Spindichte auf die Ring-C-Atome übertragen wird und von hier auf den in der Ringperipherie befindlichen Substituenten, eine erste Verständnisbrücke. Dieser Mechanismus wird unterstützt durch eine direkte Delocalisation von Spindichte auf die Ringliganden-MOs <sup>162</sup>. Da die Spinpopulation in der

Peripherie jeweils abhängig ist vom Molekülorbitalkoeffizienten, kann die kleinere Austauschwechselwirkung in Bis([5]trovacenyl)keton **32** durch den kleineren MO-Koeffizienten der C-O- $\pi$ -Orbitals am Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe erklärt werden. Es erscheint unter Berücksichtigung der Symmetrie der beteiligten Orbitale ferner plausibel, für den Mechanismus der Spinübertragung eine Winkelabhängigkeit in der Art der *Heller-McConnell-Beziehung*<sup>163</sup> anzunehmen, durch welche die Hyperfeinkopplung der  $\beta$ -Protonen in der Peripherie von  $\pi$ -Radikalen beschrieben werden kann. Das folgende Schema versucht den Gedanken zu verdeutlichen:



Immerhin gehen die an 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen **31** und Bis([5]trovacenyl)keton **31** durch die EPR-Spektroskopie und die magnetischen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse mit dem auch für organische Diradikale beobachteten Trend konform, dass die Carbonylgruppe gegenüber der 1,1-Ethylengruppe als schlechterer Vermittler von Elektron-Elektron Spin-Spin Austausch anzusehen ist<sup>164</sup>.

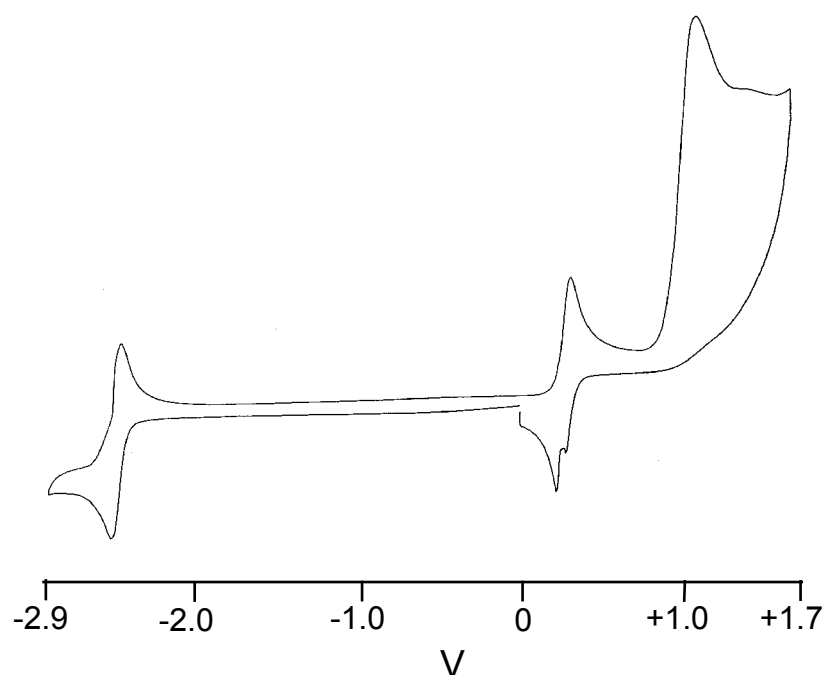
## 4.5 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

### 4.5.1 Vinyl-[5]trovacen

Das für Vinyl-[5]trovacen **29** erhaltene Cyclovoltammogramm ist in Abb. 50 dargestellt, die daraus gewonnenen elektrochemischen Daten sind in Tab. 43 zusammengestellt.

In Analogie zu Trovacen **2** weist das für Vinyl-[5]trovacen **29** erhaltene CV jeweils eine reversible Oxidation und Reduktion auf. Durch die Substitution mit der Vinylgruppe sind die Oxidation und die Reduktion gegenüber TVC **2** nur geringfügig in die anodische Richtung verschoben. Im Vergleich mit Ethinyl-[5]trovacen **22** wird hierdurch der wesentlich schwächere elektronenziehende Effekt der Vinylgruppe gegenüber der Ethinylgruppe deutlich. Die reversible Welle der Erstoxidation weist beim kathodischen Rücklauf eine Schulter auf, die nur nach Potentialumkehr oberhalb von +0.5 V zu

beobachtet ist. Die Form des Umkehrpeaks weist auf Elektrodenbelegung an der Elektrodenoberfläche hin<sup>165</sup>. Die Zweitoxidation ist wie gewöhnlich irreversibel.



**Abb. 50:** Cyclovoltammogramm von Vinyl-[5]trovacen **29**

**Tab. 43:** Elektrochemische Daten von Vinyl-[5]trovacen **29** (Redoxpotentiale  $E_{1/2}$  [V], Peakseparationen  $\Delta E_p$  [mV], Peakstromverhältnisse  $r = i_{pa}/i_{pc}$ ), gemessen in DME/0.1 M TBAP, vs. SCE,  $v = 0.1$  V/s,  $T = -35$  °C

$E_{1/2}^{(+/0)}$	$\Delta E_p^a$	$r = i_{pa}/i_{pc}$	$E_{pa}^{(2+/+)}$	$E_{1/2}^{(0/-)}$	$\Delta E_p^a$	$r = i_{pa}/i_{pc}$
+0.273 V	74 mV	1	+1.114 V	-2.468 V	75 mV	1

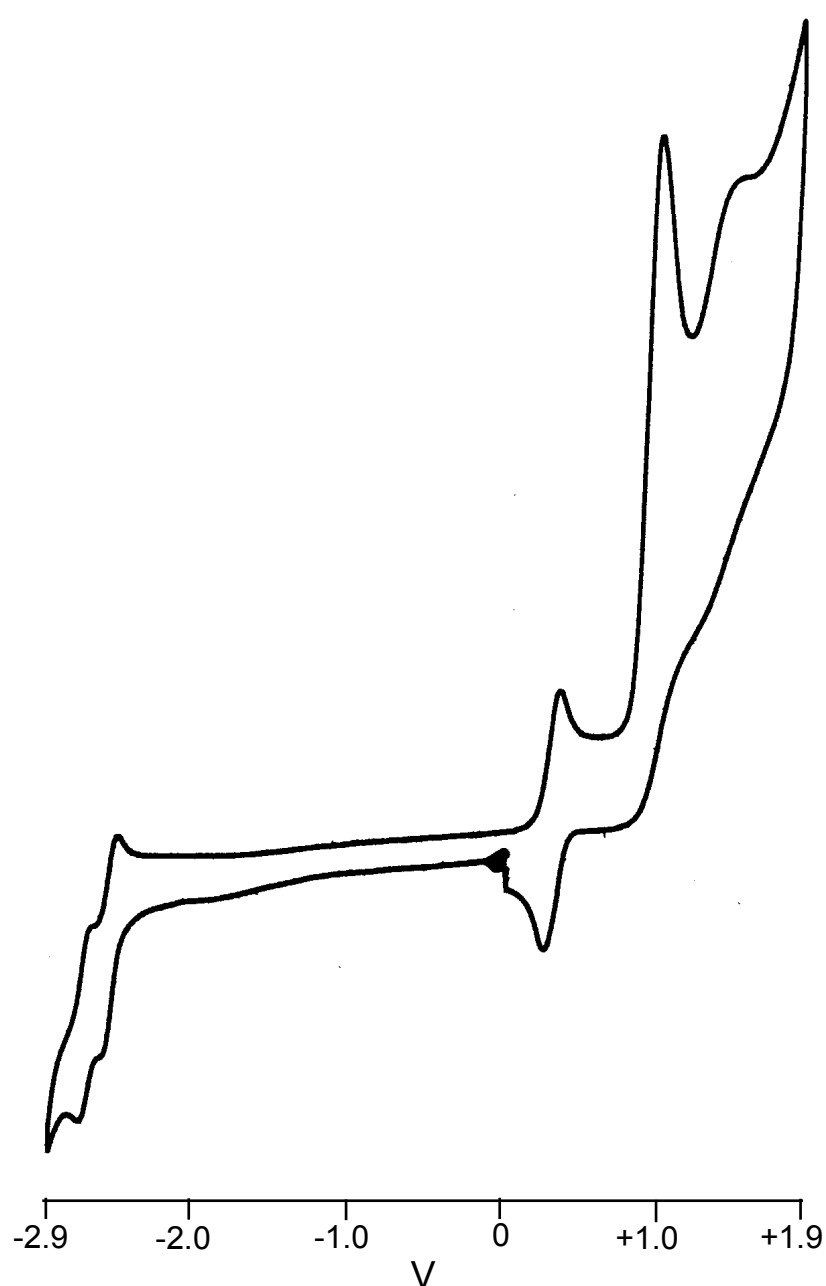
<sup>a</sup>  $\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc})$

#### 4.5.2 Z- und E-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen, 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen und Bis([5]trovacenyl)keton

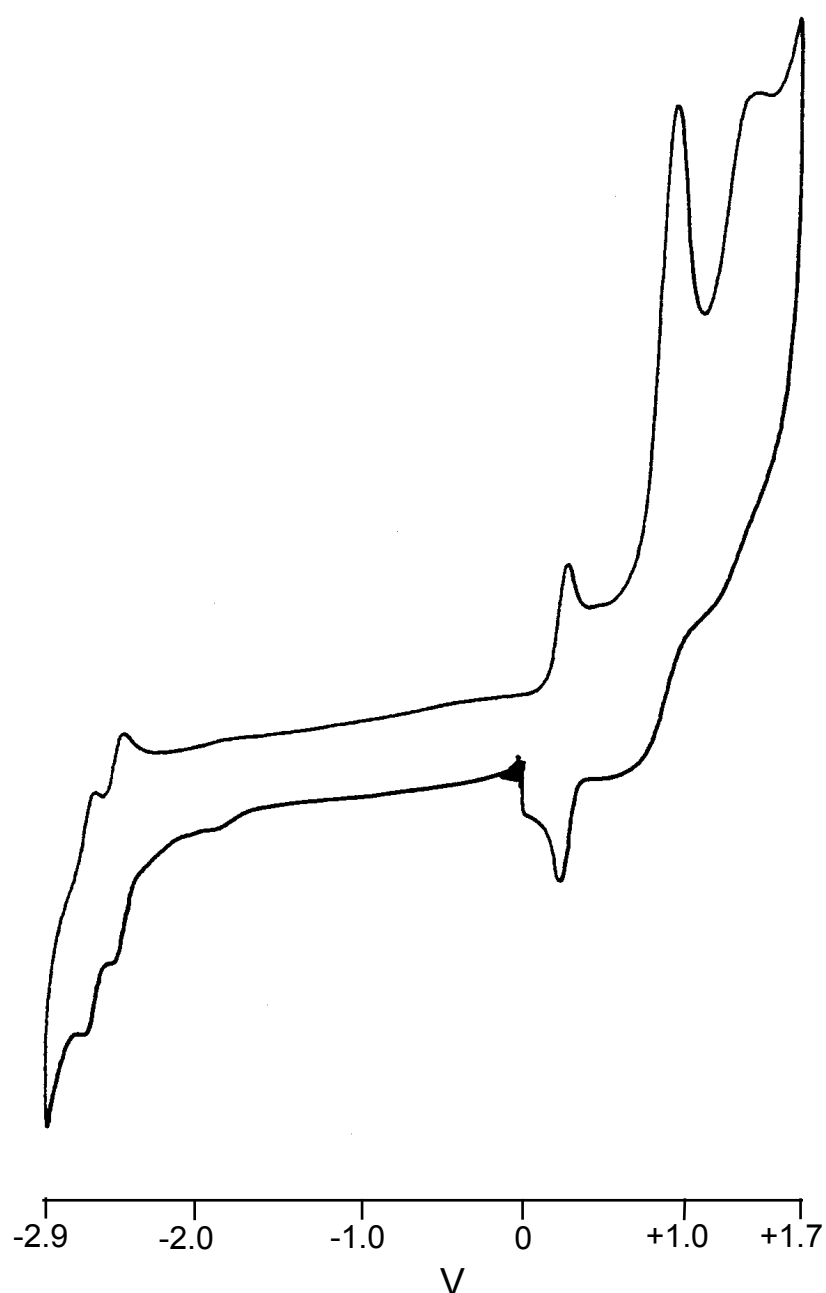
Um kooperative Effekte zwischen den durch die verschiedenen Brückenliganden verbundenen Trovacenyleinheiten zu untersuchen, wurden die vier Verbindungen unter den gleichen Bedingungen cyclovoltammetrisch untersucht. Diagnostisches Kriterium für eine intermetallische Wechselwirkung ist im Fall dieser zweikernigen Komplexe das Vorliegen einer Redoxaufspaltung, d.h. eine Separation der beiden Halbstufenpotentiale nacheinander folgender Reduktions- bzw. Oxidationsschritte, welche die beiden Zentralmetalle in die gleiche Oxidationsstufe überführen. Die Interaktion ist unter



anderem abhängig von der Art, der Länge und der Konformation des Brückenliganden (through-bond-Wechselwirkung), wird aber auch durch direkte Metall-Metall-Wechselwirkung (through space) hervorgerufen und ist dann elektrostatischer Natur. Sie entsteht dann beispielsweise daraus, dass eines der beiden Metalle bereits reduziert ist, während das andere noch in einer höheren Oxidationsstufe vorliegt. Liegt eine hinreichend große Redoxaufspaltung vor, so könnte die Erzeugung einer gemischt-valenten Verbindung möglich sein. Dies würde dann Untersuchungen bezüglich der durch die Art, Länge, Konformation und Substitutionsmuster des Brückenliganden bedingten Effekte auf einen intramolekularen Elektronentransfer ermöglichen. Die Tabelle 44 fasst die Ergebnisse der Messungen für **Z-30** und **E-30** zusammen.



**Abb. 51:** Cyclovoltammogramm für **Z-30**

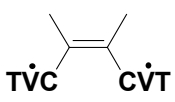
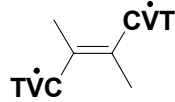


**Abb. 52:** Cyclovoltammogramm für **E-30**

Die Messergebnisse zeigen, dass sich **Z-30** und **E-30** elektrochemisch recht ähnlich sind. Die Erst- und Zweitoxidationen sind gegenüber Trovacen nur leicht in die anodische Richtung verschoben. Die beiden Verbindungen zeigen jedoch im Gegensatz zu TVC **2** jeweils eine zusätzlich irreversible Oxidation bei  $E_{pa} = +1.53$  V resp.  $E_{pa} = +1.42$  V. Im Vergleich mit Vinyl-[5]trovacen **29** ist im Falle von **E-30** praktisch das gleiche Potential der Erstoxidation festzustellen, während bei **Z-30** die Oxidation  $E_{1/2}^{(+/0)}$  um 20 mV kathodisch, die folgende zweite Oxidation  $E_{1/2}^{(2+/+)}$  aber um 36 mV anodisch verschoben ist. **E-30** weist keine aufgelöste Redoxaufspaltung der beiden Oxidation auf, bei **Z-30** ist diese nur schlecht aufgelöst. Dagegen zeigen beide Spezies Reduktionen bei deutlich

separierten Potentialen, so dass sich für **Z-30** eine Redoxaufspaltung von 130 mV, für **E-30** von 170 mV ergibt. Die Peakströme von  $E_{1/2}^{(2+/0)}$ ,  $E_{1/2}^{(0/-)}$  und  $E_{1/2}^{(-/2-)}$  bilden zueinander das Verhältnis 2:1:1, da die Oxidation der beiden Vandiumzentren aufgrund der nicht aufgelösten Redoxaufspaltung *fast* gleichzeitig stattzufinden scheint. Die Gesamtzahl der übertragenen Elektronen wurde ebenfalls durch die Zugabe einer equimolaren Menge Ferrocen und Vergleich der Peakströme erhalten.

**Tab. 44:** Elektrochemische Daten für Z- und E-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen (Redoxpotentiale  $E_{1/2}$  [V], Peakseparationen  $\Delta E_p$  [mV], Peakstromverhältnisse  $r = i_{pa}/i_{pc}$  und Redoxaufspaltungen  $\delta E_{1/2}$  [mV]), gemessen in DME/0.1 M TBAP, vs. SCE,  $v = 0.1$  V/s,  $T = -35$  °C

	 <b>Z - 30</b>	 <b>E - 30</b>
$E_{1/2}^{(+/0)}$ [V]	+0.254	+0.27 <sup>c</sup>
$\Delta E_p^a$ [mV]	62	64
$r = i_{pa}/i_{pc}$	1	1
$E_{1/2}^{(2+/+)}$ [V]	+0.309	+0.27 <sup>c</sup>
$\Delta E_p^a$ [mV]	77	64
$r = i_{pa}/i_{pc}$	1	1
$\delta E_{1/2}^b$ [mV]	<b>56</b>	<b>n. a.</b> <sup>c</sup>
$E_{pa,1}^d$ [V]	+1.06	+0.94
$E_{pa,2}^d$ [V]	+1.53	+1.42
$E_{1/2}^{(0/-)}$ [V]	-2.48	-2.43
$\Delta E_p^a$ [mV]	56	57
$r = i_{pa}/i_{pc}$	0.69	0.53
$E_{1/2}^{(-/2-)}$ [V]	-2.61	-2.60
$\Delta E_p^a$ [mV]	40	60
$r = i_{pa}/i_{pc}$	0.85	0.75
$\delta E_{1/2}^b$ [mV]	<b>130</b>	<b>170</b>

<sup>a</sup>  $\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc})$     <sup>b</sup>  $\delta E_{1/2} = (E_{1/2}^{(n\pm 1/n\pm 2)} - E_{1/2}^{(n/n\pm 1)})$     <sup>c</sup> Redoxaufspaltung nicht aufgelöst    <sup>d</sup> irreversibel

Gegenüber Vinyl-[5]trovacen **29** resultieren die Aufspaltungen der Reduktionspotentiale aus einer kathodischen Verschiebung der Zweitreduktion  $E_{1/2}^{(-/2-)}$ .

Für zweikernige Trovacenderivate werden gewöhnlich für aufeinanderfolgende Reduktionen größere Redoxaufspaltungen gefunden als für aufeinanderfolgende Oxidationen. Dies spiegelt die unterschiedliche Radialverteilung der Elektronen auf der

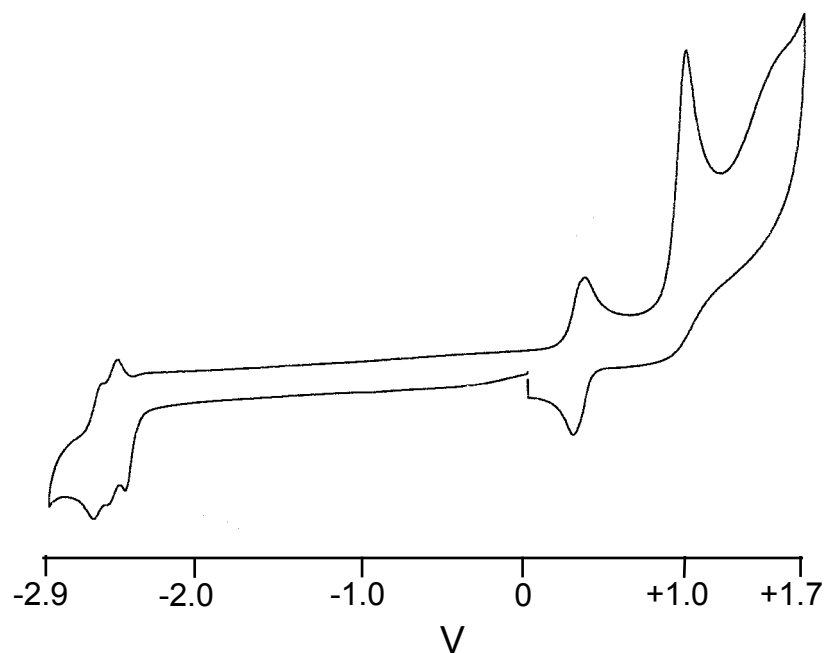
Kationen- und der Anionstufe des zentralen Metalls wieder. Dass offensichtlich die Abstoßung gleichgeladener Zentren im Falle der Dianionen größer ist als bei den Dikationen, hat seine Ursache in der mit der ersten Oxidation einhergehenden Kontraktion des  $a_1$ -Orbitals, wodurch die Metall-Metall-Wechselwirkung verringert wird. Umgekehrt erfährt das  $a_1$ -Orbital, natürlich vorausgesetzt, es handelt sich hierbei um das Redoxorbital, mit der ersten Reduktion eine räumliche Ausdehnung, was zu einer Verstärkung der Metall-Metall-Wechselwirkung führt. In diesem Zusammenhang ist auch die Möglichkeit einer größeren Stabilisierung der Monoanionen durch eine bessere Delokalisierung der negativen Ladung gegenüber der Stabilisierung der gemischten Valenz im Falle der Monokationen zu berücksichtigen.

Die schon mehrfach konstatierte Ähnlichkeit von Z-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen **Z-30** und 1,2-Bis([5]trovacenyl)benzol **7**<sup>4</sup> gestattet auch eine Gegenüberstellung der elektrochemischen Eigenschaften. Die Redoxaufspaltung der Reduktionen von **7** beträgt hier 129 mV und nimmt damit fast den gleichen Wert wie bei **Z-30** an, wohingegen die Oxidation keine aufgelöste Separation der einzelnen Potentiale zeigt ( $\delta E_{1/2} \leq 70$  mV).

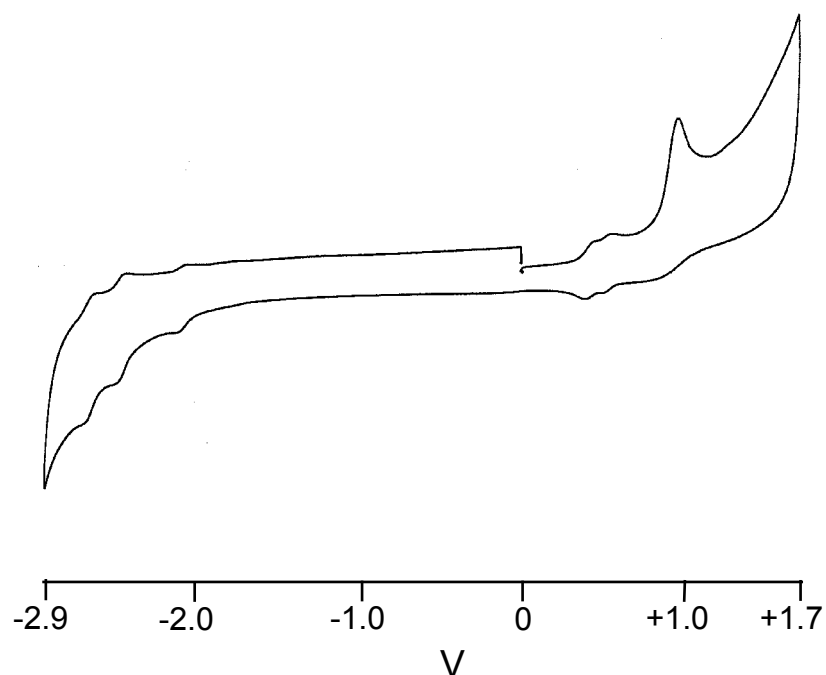
Im Vergleich von Z- und E-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen mit den entsprechenden Ferrocen-Derivaten sind zwar ähnliche Größenordnungen der Redoxaufspaltungen allerdings in entgegengesetzter Reihenfolge festzustellen. Für Z-1,2-Dimethyl-1,2-bis(ferrocenyl)ethylen wird eine Aufspaltung der Oxidation von 170 mV, für E-1,2-Dimethyl-1,2-bis(ferrocenyl)ethylen von 159 mV gefunden<sup>111</sup>. Die Unterschiede sind jedoch als außerordentlich gering anzusehen. Hingegen wird bei einer Untersuchung des Redoxverhaltens von cis- und trans-Azoferrocen eine geringere intermetallische Wechselwirkung für das cis-Isomer gefunden, was auf eine geringere Coplanarität der Cp-Ringe und des Brückenliganden zurückgeführt wird<sup>166</sup>.

Die Verbindungen 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen **31** und Bis([5]trovacenyl)keton **32** weisen in elektrochemischer Hinsicht einige interessante Eigenschaften auf. Die erhaltenen Cyclovoltammogramme sind in den Abbildungen 53 und 54 dargestellt und die daraus gewonnenen Daten in Tab. 45 zusammengefasst. Als monomere Vergleichsverbindungen kommen Vinyl-[5]trovacen **29** und Trovacen[5]aldehyd **12** in Betracht, während der Vergleich von **31** mit **Z-30** und **E-30** wegen des unterschiedlichen Substitutionsmusters des Brückenliganden, das bei **31** eine Verbrückung über nur ein  $sp^2$ -hybridisiertes C-Atom ermöglicht, weniger instruktiv ist. Ferner kann mit Bis(ferrocenyl)keton **36** eine zweikernige Vergleichssubstanz gefunden werden, deren Redox Eigenschaften denen von Bis([5]trovacenyl)keton **32** in gewissen Aspekten ähnlich sind. Bisher sind die elektrochemischen Eigenschaften von Bis(ferrocenyl)keton **26** nicht ausreichend beschrieben worden, daher wurde die Verbindung im Rahmen dieser Arbeit

zum Vergleich dargestellt und cyclovoltammetrisch untersucht. Die erhaltenen Daten sind in Tab. 45 zu finden.



**Abb. 53:** Cyclovoltammogramm von **31**

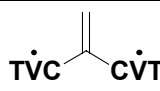
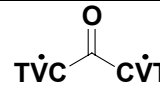
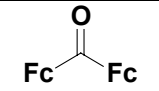


**Abb. 54:** Cyclovoltammogramm von **32**

Gegenüber Vinyl-[5]trovacen **29** ist bei **31** das Potential der Oxidation, die keine Redoxaufspaltung erkennen lässt, um 38 mV in die anodische Richtung verschoben. Es folgt eine irreversible Oxidation bei  $E_{pa} = 1.056$  V. Auf der Seite der Reduktion ist zunächst eine irreversible Welle bei einem Potential von  $E_{pc} = -2.426$  V zu erkennen; die

Größe des Peakstromes impliziert eine Übertragung von zwei Elektronen. Bei  $E_{1/2} = -2.500$  V und  $E_{1/2} = -2.590$  V folgen zwei fast reversible Einelektronenübergänge, die um 90 mV voneinander separiert sind.

**Tab. 45:** Elektrochemische Daten für 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen **31**, Bis([5]trovacenyl)keton **32** und Bis(ferrocenyl)keton **36** (Redoxpotentiale  $E_{1/2}$  [V], Peakseparationen  $\Delta E_p$  [mV], Peakstromverhältnisse  $r = i_{pa}/i_{pc}$  und Redoxaufspaltungen  $\delta E_{1/2}$  [mV]), gemessen in DME/0.1 M TBAP, vs. SCE,  $v = 0.1$  V/s,  $T = -35$  °C

	 <b>31</b>	 <b>32</b>	 <b>36</b>
$E_{1/2}^{(+/0)}$ [V]	+0.311 <sup>c</sup>	+0.414	+0.680
$\Delta E_p^a$ [mV]	88	52	100
$r = i_{pa}/i_{pc}$	1	1	1
$E_{1/2}^{(2+/+)}$ [V]	+0.311 <sup>c</sup>	+0.513	+0.828
$\Delta E_p^a$ [mV]	88	54	80
$r = i_{pa}/i_{pc}$	1	1	1
$\delta E_{1/2}^b$ [mV]	<b>n. a.</b> <sup>c</sup>	<b>99</b>	<b>148</b>
$E_{pa,1}^d$ [V]	+1.056	+0.960	---
$E_{pc,1}^d$ [V]	-2.426 <sup>d</sup>	---	---
$E_{1/2}^{(0/-)}$ [V]	---	-2.058	-2.008
$\Delta E_p^a$ [mV]	---	76	78
$r = i_{pa}/i_{pc}$	---	1	1
$E_{1/2}^{(-/2-)}$ [V]	-2.500	-2.427	-2.295 <sup>d</sup>
$\Delta E_p^a$ [mV]	79	57	---
$r = i_{pa}/i_{pc}$	0.69	1	---
$E_{1/2}^{(2-/3-)}$ [V]	-2.590	-2.617	---
$\Delta E_p^a$ [mV]	70	63	---
$r = i_{pa}/i_{pc}$	0.85	1	---
$\delta E_{1/2}^b$ [mV]	<b>90</b>	<b>190</b>	---

<sup>a</sup>  $\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc})$     <sup>b</sup>  $\delta E_{1/2} = (E_{1/2}^{(n\pm 1/n\pm 2)} - E_{1/2}^{(n/n\pm 1)})$     <sup>c</sup> Redoxaufspaltung nicht aufgelöst    <sup>d</sup> irreversibel

Das Cyclovoltammogramm von Bis([5]trovacenyl)keton **32** weist zwei reversible, um 99 mV voneinander separierte Oxidationswellen auf, gefolgt von einer irreversiblen Oxidation bei  $E_{pa} = 0.960$  V. Die Erstoxidation ist gegenüber Trovacen[5]aldehyd **12** um 43 mV kathodisch, die folgende Oxidation zum Dikation dagegen um 56 mV anodisch verschoben. Hierbei tritt offenbar eine Kombination des elektronenziehenden Charakters

der Carbonylgruppe zusammen mit der Möglichkeit der Stabilisierung der positiven Ladung durch verstärkte Rückbindung der Sauerstoff- $\pi$ -Elektronen in Erscheinung. Auf der reduktiven Seite des Cyclovoltammogramms finden sich drei reversible Reduktionswellen bei  $E_{1/2} = -2.058$  V,  $E_{1/2} = -2.427$  V und  $E_{1/2} = -2.617$  V. Die erste Reduktion ist auch im CV von Trovacen[5]aldehyd **12** bei  $E_{1/2} = -2.088$  V zu finden und kann allgemein bei Aren-Metall-Komplexen mit stark elektronenaffinen Substituenten wie Aroylgruppen als eine Elektronenübertragung in ein ligandenzentriertes LUMO angesehen werden<sup>167,168,169,170</sup>. Diese Reduktion ist ebenso im Falle des Bis(ferrocenyl)ketons **36** präsent und wird bei der cyclovoltametrischen Untersuchung unter den gleichen Bedingungen bei einem Potential von  $E_{1/2} = -2.008$  V gefunden. Die beiden letzten Reduktionen im CV des Bis([5]trovacenyl)ketons **32** werden den beiden Vanadiumzentren zugeordnet, wodurch sich eine Redoxaufspaltung von 190 mV für aufeinanderfolgende Metallreduktionen ergibt. Die erste Reduktion ist gegenüber Trovacen[5]aldehyd **12** entsprechend einer anodischen Verschiebung des Potentials um 72 mV etwas erleichtert, während die zweite metallzentrierte Reduktion um 118 mV kathodisch verschoben ist.

Die für 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen **31** und Bis([5]trovacenyl)keton **32** erhaltenen recht unterschiedlichen Ergebnisse bei vergleichbaren intermetallischen Abständen und ähnlicher Molekülstruktur müssen auf die jeweiligen speziellen Eigenschaften der beiden Brückenliganden zurückzuführen sein. Die folgende Diskussion soll zeigen, dass die elektrochemisch nachweisbaren intermetallischen Wechselwirkungen in diesen beiden Fällen nicht allein durch die im Prinzip gleiche räumliche Anordnung der beiden Redoxzentren bedingt sind.

Im Gegensatz zu **31** ist bei **32** eine Separierung der beiden zur Stufe des Dikations führenden Redoxpotentiale festzustellen. Der Grund für den Unterschied ist vor allem im stärker elektronenziehenden Charakter der zentralen Carbonylgruppe zu finden, ferner möglicherweise auch darin, dass die beiden Brückenliganden jeweils ein anderes HOMO besitzen. Während es sich bei dem ligandenzentrierten HOMO von **31** um ein bindendes  $\pi$ -MO handelt, weist das entsprechende HOMO von **32** neben seinem nichtbindenden Charakter auch eine andere Symmetrie auf.

Die Cyclovoltammogramme der beiden Verbindungen unterscheiden sich signifikant im Bereich unterhalb von  $-2.0$  V. Das mit einem stark elektronenaffinen Liganden in der Peripherie der Sandwicheinheiten ausgestattete Bis([5]trovacenyl)keton **32** zeigt zunächst bei  $E_{1/2} = -2.058$  V einen Redoxprozess, durch den ein Elektron in das LUMO des Carbonylliganden übertragen wird. Es ist festzustellen, dass durch die Lokalisierung der negativen Ladung auf dem Brückenliganden die nachfolgende metallzentrierte Reduktion im Vergleich zu Trovacen[5]aldehyd **12** nicht erschwert ist. Gegenüber Trovacen **2** selbst ist diese Reduktion um 130 mV in die anodische Richtung verschoben.

Dies wird verständlich, wenn eine Möglichkeit der Delokalisierung der zweiten negativen Ladung auf den Brückenliganden angenommen wird. Durch die Übertragung des ersten Elektrons auf das LUMO der Carbonylgruppe ändern sich die Orbitalenergien des Liganden. Dies könnte mithin eine Vergrößerung der MO-Koeffizienten des Brückenliganden in den Sandwicheinheiten zur Folge haben. Jedenfalls ist die Übertragung des dritten Elektrons auf den Komplex wesentlich erschwert, was einerseits aus rein elektrostatischer Sicht plausibel erscheint, da hierdurch ein Trianion generiert wird, andererseits ist die Delokalisierung eines dritten Elektrons über das LUMO der Carbonylgruppe ausgeschlossen.

Schwieriger gestaltet sich die Interpretation der für 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen **31** erhaltenen Ergebnisse. Aufgrund der Lage des Redoxpotentials kann die erste irreversible Reduktion bei  $E_{pc} = -2.462$  V als metallzentriert angesehen werden, bei der beide Elektronen gleichzeitig auf die Vanadiumatome übertragen werden, der Komplex dann aber in irgendeiner Weise weiterreagiert. Folgt man jedoch der obigen Argumentation, so würden zunächst die beiden Elektronen auf das LUMO der Ethylengruppe übertragen, die nachfolgenden Reduktionen wären dann aber nicht erleichtert, weil über das doppelt besetzte HOMO, vormals LUMO, keine Delokalisierung möglich wäre. Ordnet man dann die beiden nachfolgenden Reduktionen bei  $E_{1/2} = -2.500$  V und  $E_{1/2} = -2.590$  V den Vanadiumzentren zu, so ergibt sich eine Redoxaufspaltung von  $\delta E_{1/2} = 90$  mV. In beiden Fällen wird insofern das gleiche Ergebnis impliziert, als das 1,1-Substitutionsmuster der Ethylenbrücke aufgrund der Kreuzkonjugation mit den Cyclopentadienylingen die Delokalisierung von negativen Ladungen sowohl vom Brückenligand auf die Trovacenylreste und umgekehrt behindert. Wird die erste, irreversible Reduktion bei  $E_{pc} = -2.462$  V als Elektronenübertragung auf die Ethylengruppe angesehen, so sollte im Falle der Möglichkeit einer Delokalisierung auf die Trovacenylreste die energetische Anforderung an nachfolgende metallzentrierte Reduktionen erhöht sein. Gegenüber Trovacen **2** selbst ist dies aber bei den beiden nachfolgenden Reduktionen kaum festzustellen. Unter der Annahme, dass es sich bei der ersten Reduktion um eine metallzentrierte Elektronenübertragung handelt, deutet das Fehlen einer Redoxaufspaltung auf eine geringe Delokalisierungstendenz über den Brückenliganden hin. Der Unterschied zwischen den verschiedenen substituierten Brückenliganden in der Möglichkeit der Delokalisierung negativer Ladungen, der sich im Vergleich des kreuzkonjugierten 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen **31** und des „linear“ konjugierten E-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen **E-30** offenbart, wird auch an anderen Systemen, die diese Strukturmerkmale aufweisen, beobachtet<sup>171,172</sup>.

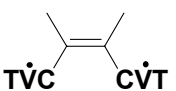
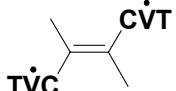
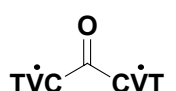
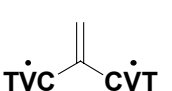
Für die vier Verbindungen kann nach  $\ln K_c = \delta E_{1/2}(F/RT)$ <sup>104,105</sup> die jeweilige Komproportionierungskonstante des Gleichgewichts



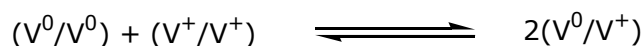
bestimmt werden.



**Tab. 46:** Komproportionierungskonstanten  $K_c$ 

 <b>Z - 30</b>	 <b>E - 30</b>	 <b>32</b>	 <b>31</b>
563	3958	10490	80

Entsprechend der großen Redoxaufspaltung der Reduktionen liegt das Gleichgewicht im Falle von **32** weiter auf der rechten Seite als für die anderen Verbindungen. Für **32** ergibt sich auf der gemischt-valenten Monokationstufe eine Komproportionierungskonstante von  $K_c = 124$ , womit das Gleichgewicht ebenfalls auf der rechten Seite liegt.



In einem abschließenden Vergleich der vier Verbindungen E- und Z-1,2-Dimethyl-1,2-Bis([5]trovacenyl)ethylen **E-30** und **Z-30**, 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen **31** und Bis([5]trovacenyl)keton **32** kann festgestellt werden, dass die gefundene Abstufung der intramolekularen Wechselwirkungen weniger auf das Substitutionsmuster an den einzelnen Brückenliganden durch die Trovacenyleinheiten zurückzuführen ist, als auf das Vorliegen von mehr oder weniger günstigen Überlappungsverhältnissen zwischen den  $\pi$ -Systemen der Brückenliganden und der Cyclopentadienylringe. So hat die viel kleinere Austauschwechselwirkung in **Z-30** gegenüber **E-30** ihre Ursache in der gegenseitigen sterischen Hinderung der auf der gleichen Seite der C-C-Doppelbindung befindlichen Trovacenylreste, die keine coplanare Anordnung der Cyclopentadienylringe und der C-Atome der Ethylengruppe ermöglicht. Dies manifestiert sich ebenfalls in der kleineren Redoxaufspaltung  $\delta E_{1/2} = 130$  mV zwischen den Reduktionen bei **Z-30** gegenüber dem Wert von  $\delta E_{1/2} = 170$  mV, welcher bei **E-30** gefunden wird. Die Verbindung ähnelt auch dem geometrisch analogen 1,2-Bis([5]trovacenyl)benzol **7** im Hinblick auf die intermetallischen Wechselwirkungen. Die 1,1-Ethylengruppe in **31** ist als vergleichsweise starke Spin-Kopplungseinheit zwischen den zwei Trovacenylresten anzusehen, was gegenüber von **E-30** und **Z-30** auf die günstigen Überlappungsverhältnisse zwischen Brückenligandorbitalen und Cp-Ring-Orbitalen sowie auf die Verringerung der Bindungsanzahl zwischen den beiden Trovacenylresten zurückzuführen ist. Im Vergleich des 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylens **31** mit seinem geometrischen Analogon Bis([5]trovacenyl)keton **32** kommt der elektronenziehende Effekt der Carbonylgruppe zum Ausdruck. Die kleinere Austauschwechselwirkung in **32** beruht auf einer geringeren Polarisierung des bindenden Molekülorbitals der C-O-Gruppe, welches aufgrund des elektronegativeren Sauerstoffatoms einen kleineren Koeffizienten am verbrückenden

$sp^2$ -Kohlenstoff-Atom aufweist als das bindende Molekülorbital der Ethylengruppe. Die stärkere C-O-Doppelbindung führt zu einer stärkeren Lokalisierung der Elektronenspins. Die Austauschwechselwirkung wird bei fast identischen intermetallischen Abständen etwas besser durch die trans-substituierte Ethylengruppe vermittelt als durch die Ethingruppe, was auf eine etwas bessere energetische Anpassung der Ethylengruppenorbitale an die  $\pi$ -Orbitale der Cyclopentadienylringe des Trovacens zurückzuführen ist. Dieser Trend kommt ebenfalls durch die Ergebnisse der Cyclovoltammetrie zum Ausdruck.

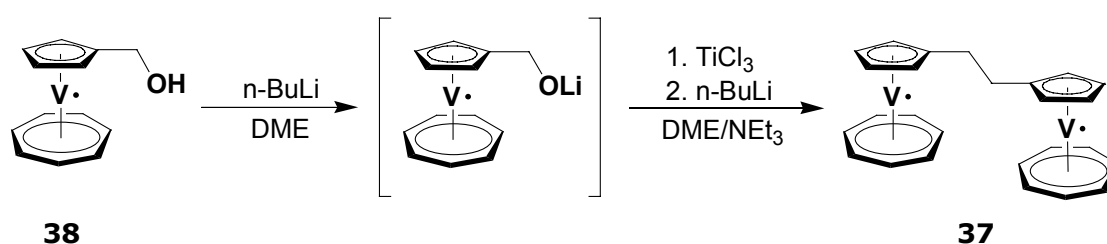
## **5. Ein Zweikernkomplex mit $sp^3$ -hybridisiertem Brückenligand: 1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan 37**

Im Vergleich mit den zweikernigen Komplexen des Trovacens, bei denen die beiden Sandwicheinheiten durch eine ungesättigte Trenngruppe miteinander verbunden sind, ist der Wechsel zu einem gesättigten Brückenliganden im Hinblick auf dessen Einfluss auf die intermetallischen Wechselwirkungen besonders interessant, denn im allgemeinen wird hierdurch eine Schwächung der Metall-Metall-Wechselwirkungen erreicht<sup>3,51</sup>. Bisher ist für Trovacen allerdings kein Beispiel eines solchen Zweikernkomplexes, dessen Brückenligand ausschließlich aus gesättigten C-Atomen aufgebaut ist, bekannt. Versuche, durch katalytische Hydrierung aromatischer Trenngruppen oder durch katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen des metallierten Trovacens mit Alkylhalogeniden eine gesättigte Trenngruppe einzuführen, sind bislang erfolglos verlaufen<sup>4</sup>. Am Cyclopentadienylring halogenierte Derivate sind vergleichsweise schlecht zugänglich, ferner zeigt sich Trovacen unreaktiv in elektrophilen Substitutionsreaktionen<sup>212</sup>. Die meisten der für zweikernige Ferrocen-Derivate etablierten Methoden zur Einführung eines Alkyl-Brückenliganden erfordern mehrstufige Syntheserouten oder recht drastische Reaktionsbedingungen, die aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit des Trovacens nicht aussichtsreich erscheinen.

Es sind daher Reaktionen vorzuziehen, welche die Einführung eines solchen Brückenliganden durch Reduktion leicht zugänglicher funktioneller Gruppen am Trovacenylrest ermöglichen.

## 5.1 Synthese von 1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan **37**

Die Synthese von 1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan **37** erfolgt in Anlehnung an eine modifizierte Variante der *McMurry*-Kupplung, welche von *Schlögl* für die Darstellung von 1,2-Diferrocenylethanen berichtet wird <sup>173</sup>. Hierbei wird das Lithium-Salz des Trovacenylmethanols **38** mit equimolaren Mengen  $\text{TiCl}_3$  und  $n\text{-BuLi}$  bei  $-78\text{ °C}$  in Gegenwart von Triethylamin in DME als Lösungsmittel umgesetzt. Trovacenylmethanol (Hydroxymethyl-[5]trovacen) **38** ist in fast quantitativer Ausbeute durch Reduktion des oben beschriebenen Trovacen[5]aldehyd **12** mit  $\text{NaBH}_4$  zu erhalten und wird weiter unten beschrieben.

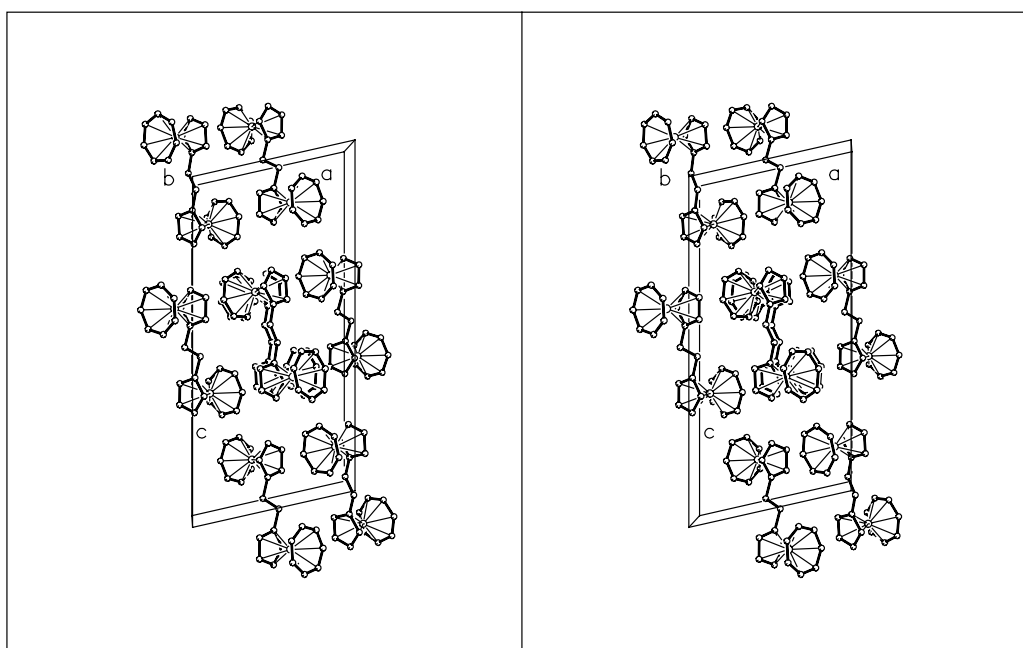
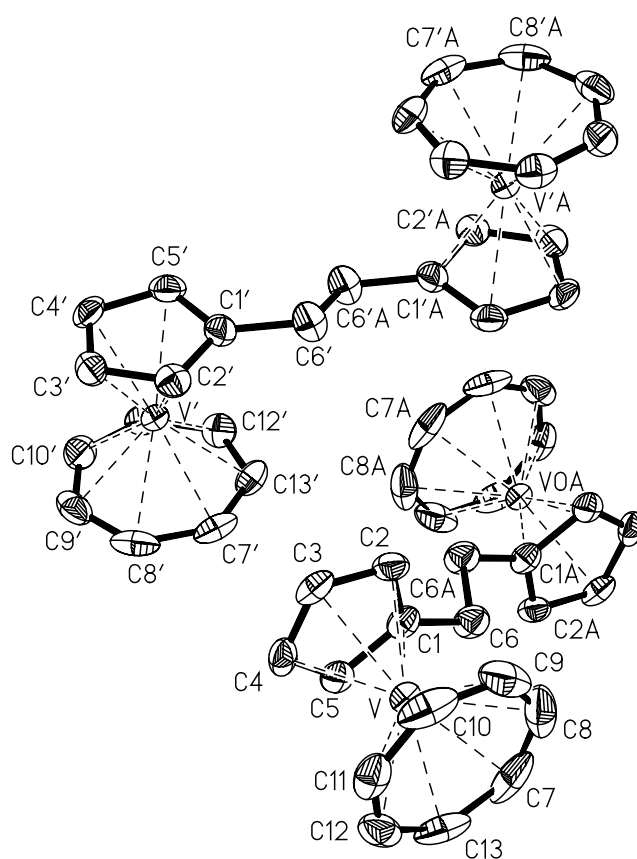


1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan **37** fällt als violetter Feststoff an, der sich mäßig in heißen aromatischen Lösungsmitteln löst und aus Benzol in Form kleiner Rhomben kristallisiert werden kann.

## 5.2 Kristallstruktur von 1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan **37**

1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan **37** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  ( $Z = 4$ ) mit den Zellparametern  $a = 10.897(1)\text{ Å}$ ,  $b = 8.025(1)\text{ Å}$ ,  $c = 22.987(2)\text{ Å}$ ,  $\beta = 102.744(10)^\circ$ . Das Zellvolumen beträgt  $1960.6(3) \cdot 10^6\text{ pm}^3$  ( $1.9606(3)\text{ nm}^3$ ), weitere Daten finden sich im Anhang zu dieser Arbeit.

In der Elementarzelle sind zwei symmetrieunabhängige Moleküle zu finden, die beide jeweils ein Inversionszentrum in der Mitte der verbrückenden Ethangruppe aufweisen. Der Diederwinkel zwischen den Cyclopentadienylingen in jedem der beiden Moleküle beträgt daher  $0^\circ$ . Die intramolekularen Metall-Metall-Abstände betragen für V und Va  $7.9725(10)\text{ Å}$ , für V' und V'a dagegen nur  $7.2574(9)\text{ Å}$ . Die Molekülstruktur ist derjenigen des 1,2-Bis(ferrocenyl)ethan recht ähnlich; der intramolekulare Fe-Fe-Abstand beträgt hier  $7.599(1)\text{ Å}$  <sup>174</sup>.



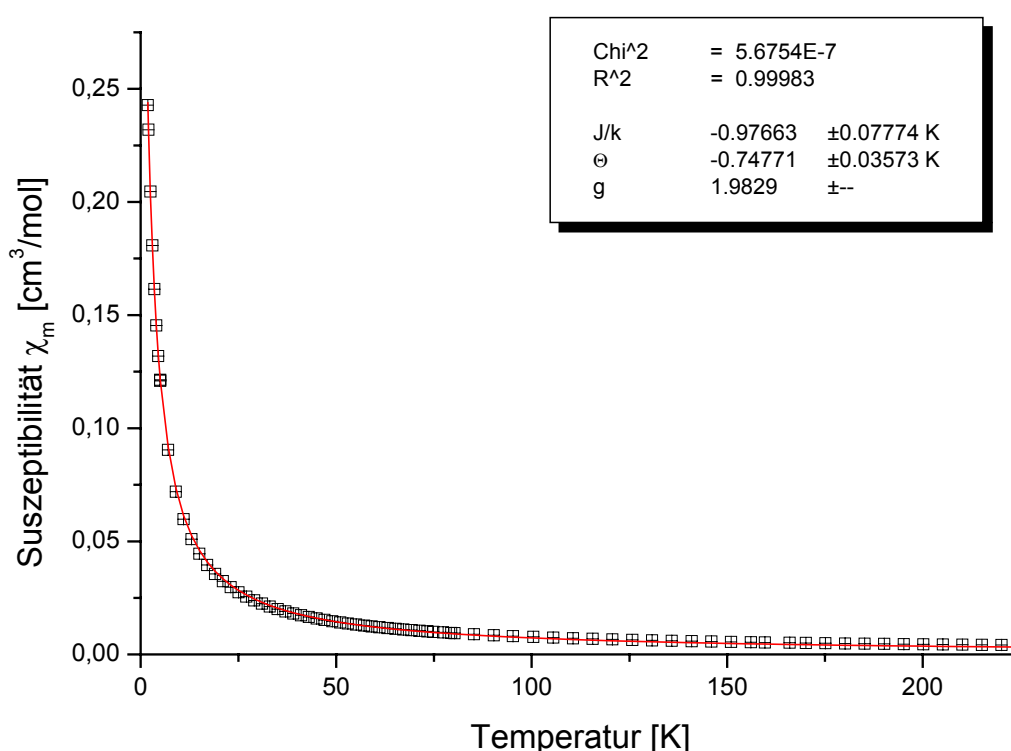
**Abb. 55:** Molekülstruktur und stereobildliche Darstellung der Elementarzelle von **37**

**Tab. 47:** Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände (Å) in **37**

V-C(1)	2.259(3)	V-C(7)	2.159(3)
V-C(2)	2.260(3)	V-C(8)	2.168(4)
V-C(3)	2.261(3)	V-C(9)	2.167(4)
V-C(4)	2.250(3)	V-C(10)	2.174(4)
V-C(5)	2.247(3)	V-C(11)	2.180(3)
<u>V-C(Cp) gemittelt</u>	<u>2.255(3)</u>	V-C(12)	2.191(3)
<u>V-Cp Centr.</u>	<u>1.9079(15)</u>	V-C(13)	2.170(3)
C(1)-C(2)	1.412(4)	<u>V-C(Tr) gemittelt</u>	<u>2.172(4)</u>
C(1)-C(5)	1.423(4)	<u>V-Tr Centr.</u>	<u>1.4702(16)</u>
C(2)-C(3)	1.423(5)	C(7)-C(8)	1.389(7)
C(3)-C(4)	1.399(5)	C(7)-C(13)	1.376(6)
C(4)-C(5)	1.411(4)	C(8)-C(9)	1.393(6)
<u>C-C Cp gemittelt</u>	<u>1.4141(20)</u>	C(9)-C(10)	1.406(6)
C(1)-C(6)	1.511(4)	C(10)-C(11)	1.384(6)
C(6)-C(6)a	1.530(6)	C(11)-C(12)	1.382(5)
V'-C(1')	2.278(3)	C(12)-C(13)	1.389(6)
V'-C(2')	2.248(3)	<u>C-C Tr gemittelt</u>	<u>1.3879(22)</u>
V'-C(3')	2.241(3)	V'-C(7')	2.167(3)
V'-C(4')	2.252(3)	V'-C(8')	2.179(3)
V'-C(5')	2.265(3)	V'-C(9')	2.179(3)
<u>V'-C(Cp) gemittelt</u>	<u>2.256(3)</u>	V'-C(10')	2.180(4)
<u>V'-Cp Centr.</u>	<u>1.9120(16)</u>	V'-C(11')	2.188(3)
C(1')-C(2')	1.407(4)	V'-C(12')	2.199(3)
C(1')-C(5')	1.425(5)	V'-C(13')	2.181(3)
C(2')-C(3')	1.403(4)	<u>V'-C(Tr) gemittelt</u>	<u>2.181(4)</u>
C(3')-C(4')	1.389(5)	<u>V'-Tr Centr.</u>	<u>1.4669(15)</u>
C(4')-C(5')	1.424(5)	C(7')-C(8')	1.413(6)
<u>C-C Cp gemittelt</u>	<u>1.4097(21)</u>	C(7')-C(13')	1.390(5)
C(1')-C(6')	1.511(4)	C(8')-C(9')	1.412(5)
C(6')-C(6')a	1.520(6)	C(9')-C(10')	1.401(5)
		C(10')-C(11')	1.393(5)
<u>V-Va</u>	<u>7.9725(10)</u>	C(11')-C(12')	1.403(5)
<u>V'- V'a</u>	<u>7.2574(9)</u>	C(12')-C(13')	1.402(5)
		<u>C-C Tr gemittelt</u>	<u>1.4013(19)</u>

### 5.3 Magnetische Untersuchung an 1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan **37**

Die magnetische Suszeptibilität von 1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan **37** wurde bei einem konstanten Magnetfeld von 30 kG im Temperaturbereich von 1.8 K bis 300 K gemessen<sup>94</sup>. Bei höheren Temperaturen weist die Verbindung allerdings nur eine sehr kleine Suszeptibilität auf, so dass für die Anpassung der Daten an das theoretische Modell nur die Messwerte bis 170 K verwendet werden können. Der Temperaturverlauf der Messwerte zeigt kein für ein antiferromagnetisch austauschgekoppeltes System zu erwartendes Maximum, es ist daher nur ein kleiner Betrag für die Austauschwechselwirkung zu erwarten. Die Anpassung der Messwerte erfolgte mit der modifizierten *Bleaney-Bowers*-Funktion<sup>15</sup> unter Verwendung des mittels EPR-Spektroskopie bestimmten g-Wertes. Weitere Angaben sind im vorangegangenen Kapitel zu finden. Die folgende Abbildung zeigt die Messpunkte der experimentellen molaren magnetischen Suszeptibilität gegenüber der Temperatur zusammen mit dem an die Theorie angepassten Ergebnis in Form der durchgezogenen Kurve.



**Abb. 56:** Experimentelle molare Suszeptibilität gegen Temperatur von 1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan **37** und Anpassung der Daten an die modifizierte *Bleaney-Bowers*-Funktion

Das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

**Tab. 48:** Ergebnis der magnetischen Messung an 1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan **37**

J/k [K]	J [cm <sup>-1</sup> ]	Θ [K]	g
-0.97	-0.67	-0.74	1.9829

Im Vergleich zu den beiden zweikernigen Trovacenderivaten mit olefinischer Trenngruppe Z- und E-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen **Z-30** und **E-30** fällt die ermittelte Austauschwechselwirkung mit  $J = -0.67 \text{ cm}^{-1}$  für 1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan **37** betragsmäßig kleiner aus. Aufgrund der ähnlichen Größenordnung der intramolekularen Metall-Metall-Abstände der drei Verbindungen ist die Ursache für die Schwächung der Austauschkopplung auf den Einfluss des gesättigten Brückenliganden zurückzuführen, der eine Vermittlung durch Delokalisierung erschwert. Ein Elektron-Elektron Spin-Spin Austausch kann somit im wesentlichen nur durch die  $\sigma$ -Bindungen der Ethangruppe erfolgen. Allerdings ist der Unterschied der durch die magnetischen Untersuchungen bestimmten Austauschwechselwirkungen zwischen **Z-30** und **37** recht klein, so dass hier die eindeutige Festlegung einer Abstufung allein durch die Ergebnisse dieser Methode nicht getroffen werden kann. Die Beurteilung der intermetallischen Wechselwirkungen in **Z-30** erfordert zudem schon im Vergleich zu seinem Diastereomeren eine genauere Betrachtung, weswegen eine Klassifizierung der Fähigkeit zur Vermittlung der untersuchten Wechselwirkungen am besten unter Berücksichtigung der im Falle von **E-30** deutlicher hervortretenden Eigenschaften der olefinischen Trenngruppe erfolgt. Die Anpassung des Hochtemperaturverlaufs der reziproken Suszeptibilität führt zu folgendem Ergebnis:

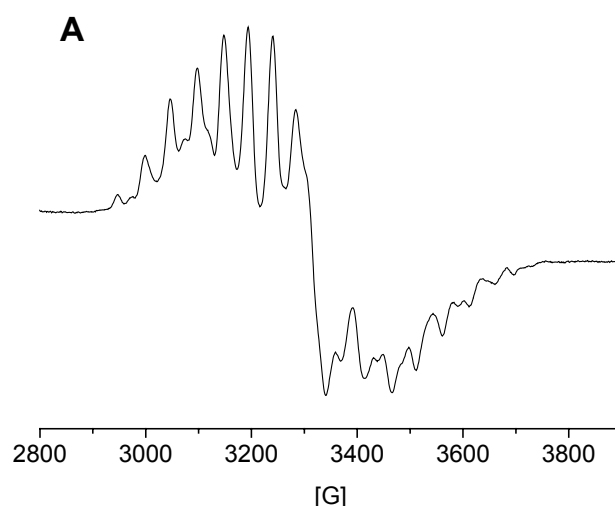
**Tab. 49:** Ergebnis der Anpassung an das Curie-Weiss-Gesetz

C [cm <sup>3</sup> K/mol]	Θ <sub>w</sub> [K]	μ <sub>c</sub> [μ <sub>B</sub> ]	μ <sub>v</sub> [μ <sub>B</sub> ]
0.762	-2.055	2.470	1.746

## 5.4 EPR-Spektroskopie an 1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan **37**

1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan **37** wurde über einen Temperaturbereich von 250 K bis 330 K in flüssiger und bei 140 K in glasartig erstarrter Lösung EPR-spektroskopisch untersucht. In flüssiger Lösung ist der Habitus der erhaltenen Spektren temperaturabhängigen Änderungen unterworfen. Die Spektren zeigen darüber hinaus

den Effekt der Linienbreitenalternanz, was entsprechend der konformativen Beweglichkeit des Moleküls auf eine Modulation der Austauschwechselwirkung hindeutet <sup>36</sup>. Im Gegensatz zu Z-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen **Z-30** ist die konformative Beweglichkeit weniger stark eingeschränkt, und die Unwandlungen erfolgen hinreichend schnell, so dass über einen weiten Temperaturbereich ein zeitlich gemittelter Betrag für die Austauschwechselwirkung durch Simulation bestimmt werden kann. In der Abbildung 58 sind einige der gemessenen Spektren nebst zugehöriger Simulationen dargestellt, deren Ergebnisse in Tab. 50 zusammengefasst sind. Das Spektrum in glasartig erstarrter Lösung (Abb. 57) ist nicht auszuwerten; ein Halbfeldsignal konnte nicht beobachtet werden. Auf die Ähnlichkeit der in flüssiger Lösung erhaltenen EPR-Spektren mit denen von 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** sei an dieser Stelle hingewiesen.

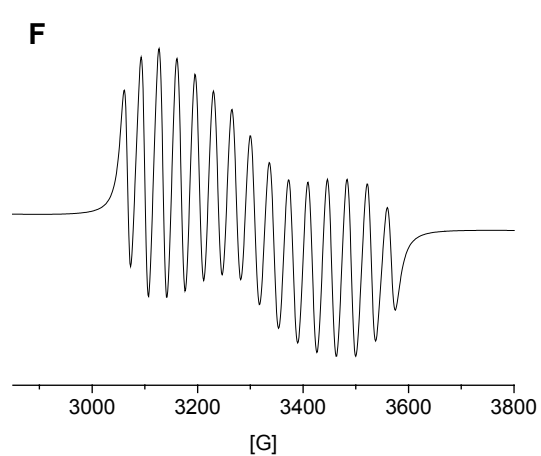
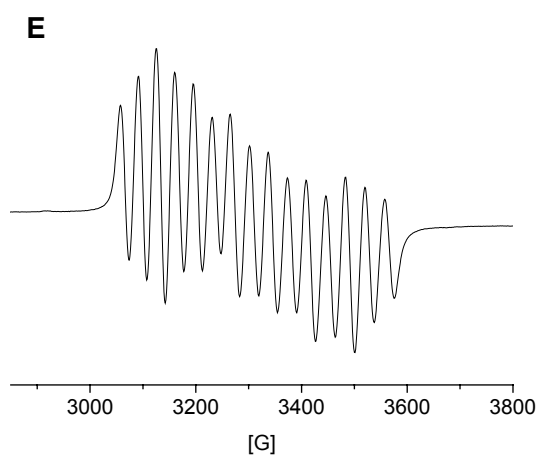
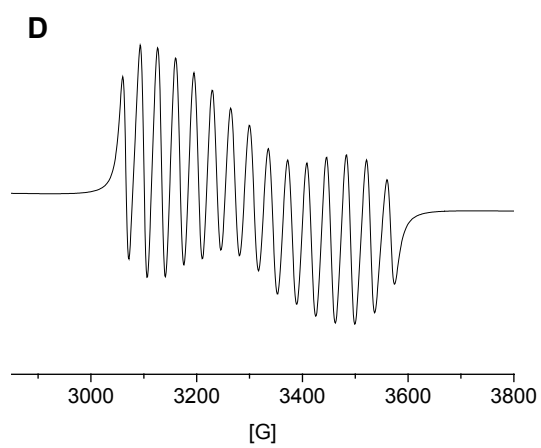
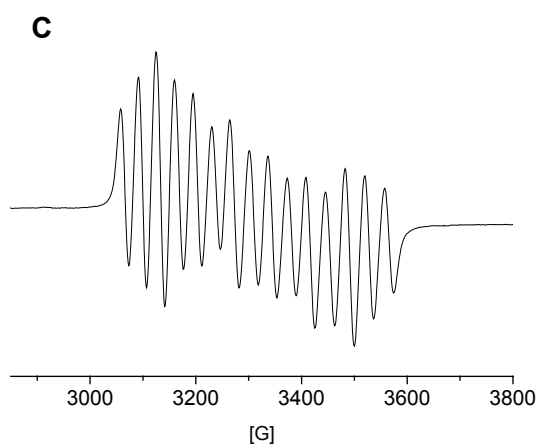
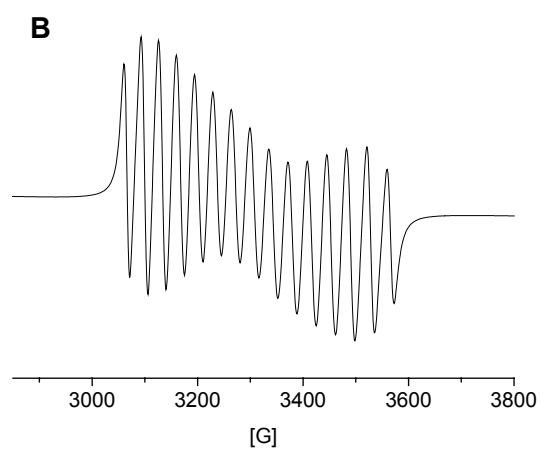
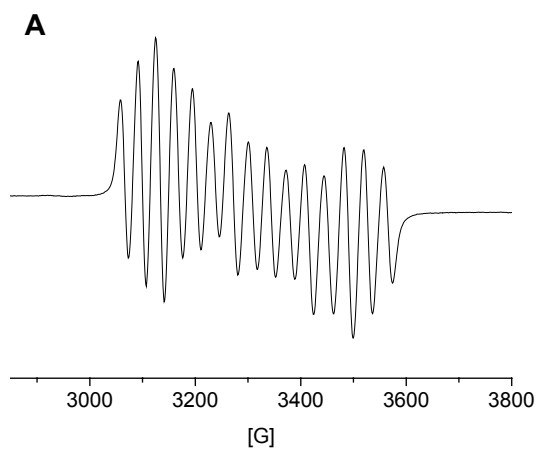


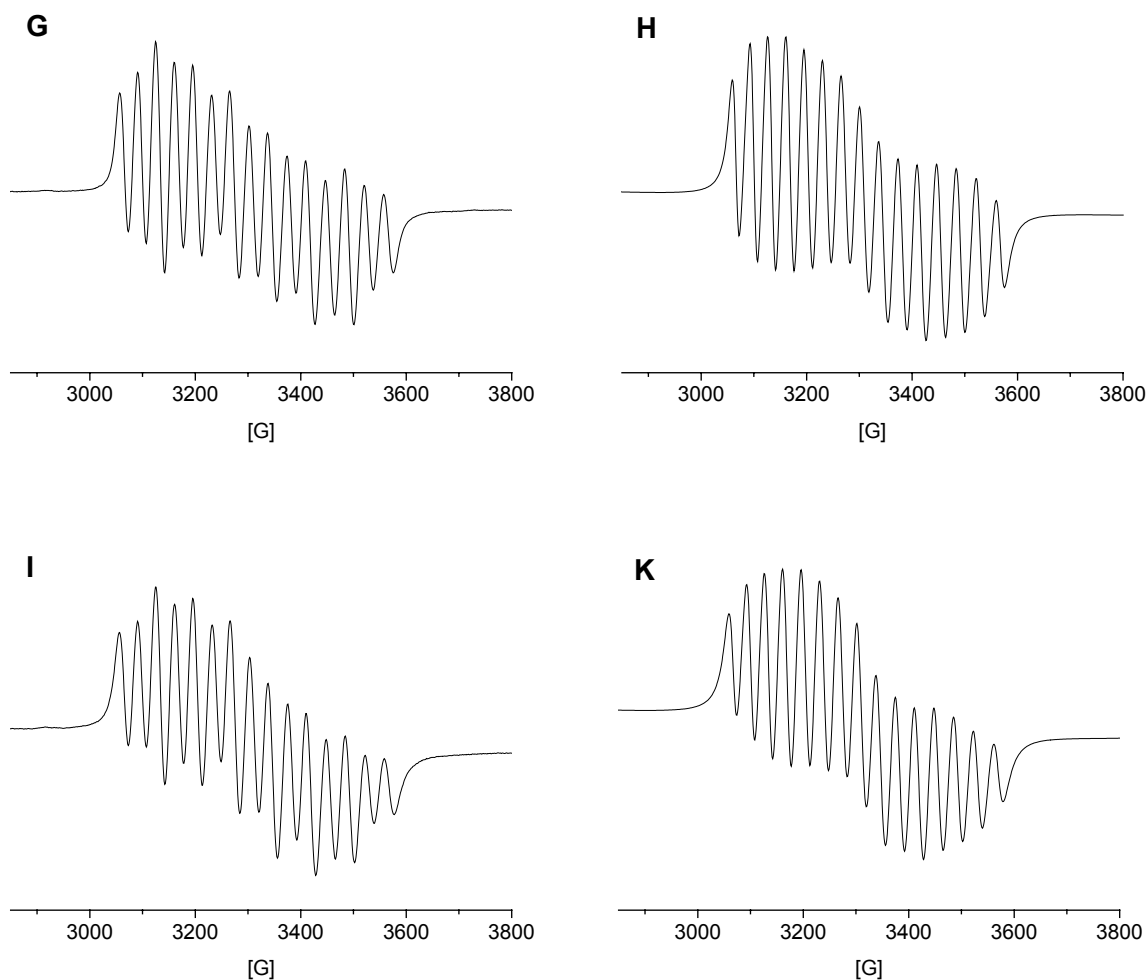
**Abb. 57:** A) Experimentelles EPR-Spektren von 1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan **37** in glasartig erstarrter Lösung (Toluol) bei 140 K ( $f = 9.2157$  GHz)

**Tab. 50:** Ergebnisse der Simulationen für 1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan **37**

Simulation	Temperatur	$a(^{51}\text{V})$	$g_{\text{iso}}$	$J$
B	330 K	-7.14 mT	1.9829	-0.52 $\text{cm}^{-1}$
D	310 K	-7.14 mT	1.9828	-0.51 $\text{cm}^{-1}$
F	295 K	-7.14 mT	1.9827	-0.50 $\text{cm}^{-1}$
H	273 K	-7.15 mT	1.9827	-0.63 $\text{cm}^{-1}$
K	250 K	-7.16 mT	1.9824	-0.65 $\text{cm}^{-1}$







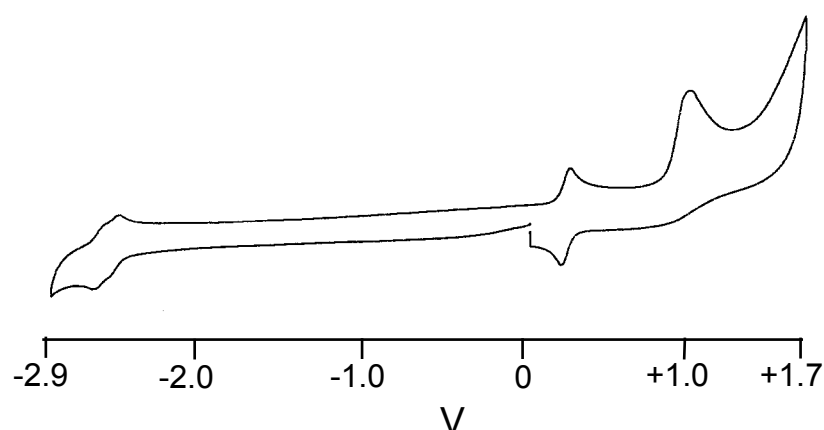
**Abb. 58:** Experimentelle EPR-Spektren von 1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan **37** in flüssiger Lösung (Toluol) bei verschiedenen Temperaturen: A) 330 K ( $f = 9.2137$  GHz), C) 310 K ( $f = 9.2146$  GHz), E) 295 K ( $f = 9.2157$  GHz), G) 273 K ( $f = 9.2155$  GHz), I) 250 K ( $f = 9.2171$  GHz). Daneben befinden sich jeweils die zugehörigen Simulationen B, D, F, H, K.

Über den gemessenen Temperaturbereich variiert der Betrag der Austauschwechselwirkung nur geringfügig und tendiert mit abnehmender Temperatur zu größeren Beträgen. Dies geht konform mit der Vorstellung, dass mit höherer Temperatur durch eine schnellere Molekülbewegung größere mittlere Metall-Metall-Abstände eingenommen werden und hierdurch ein kleinerer zeitlich gemittelter Betrag für die Austauschwechselwirkung  $J$  beobachtet wird. Diese Betrachtung setzt allerdings voraus, dass die Wechselwirkung durch den Raum („through space“), durch direkten Elektron-Elektron Spin-Spin Austausch vermittelt wird. Geht man von einem Polarisationsmechanismus über die  $\sigma$ -Bindungen der  $sp^3$ - $sp^3$ -Kohlenstoffbindungen aus, so kann die Modulation der Austauschkopplung nicht hinreichend plausibel begründet werden, so dass eine Kombination beider Mechanismen am wahrscheinlichsten erscheint.

Im ganzen betrachtet kommt der EPR-spektroskopisch bestimmte Betrag der Austauschwechselwirkung dem aus der Messung der magnetischen Suszeptibilität erhaltenen Ergebnis sehr nahe, wodurch eindeutig die Auffassung bestätigt wird, dass durch den Übergang von einem olefinischen zu einem gesättigten Brückenliganden bei gleicher Anzahl der separierenden Bindungen die antiferromagnetische Kopplung zweier ungepaarter Elektronen geschwächt wird. Dieser Gang der Abstufung wird auch an anderen Systemen beobachtet <sup>175</sup>. Ferner ist allerdings noch beim Vergleich mit **Z-30** festzustellen, dass bei Vorliegen von ungünstigen Überlappungsverhältnissen aufgrund sterischer Hinderung sich die Wechselwirkung beim Übergang vom „ungünstigen“  $sp^2$ -System zum  $sp^3$ -System kaum ändert. Dies kann als Hinweis auf einen Polarisationsmechanismus durch die  $\sigma$ -Bindungen gesehen werden.

## 5.5 Cyclovoltammetrie an 1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan **37**

1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan **37** wurde unter den üblichen, im experimentellen Teil näher beschriebenen Bedingungen cyclovoltammetrisch untersucht. Das erhaltene Cyclovoltammogramm ist in Abbildung 59 wiedergegeben, und die daraus gewonnenen Ergebnisse in Tab. 51 zusammengefasst.



**Abb. 59:** Cyclovoltammogramm von 1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan **37**

**Tab. 51:** Elektrochemische Daten für 1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan **37** (Redoxpotentiale  $E_{1/2}$  [V], Peakseparationen  $\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc})$  [mV], Peakstromverhältnisse  $r = i_{pa}/i_{pc}$  und Redoxaufspaltungen  $\delta E_{1/2}$  [mV]), gemessen in DME/0.1 M TBAP, vs. SCE,  $v = 0.1$  V/s,  $T = -35$  °C

$E_{1/2}^{(2+/0)}$	$\Delta E_p$	$r = i_{pa}/i_{pc}$	$E_{pa}^{irr.}$	$\delta E_{1/2}$
0.218 V	64 mV	1	0.996 V	n. a.

$E_{1/2}^{(0/-)}$	$\Delta E_p$	$r = i_{pa}/i_{pc}$	$E_{1/2}^{(-/2-)}$	$\Delta E_p$	$r = i_{pa}/i_{pc}$	$\delta E_{1/2}$
-2.507 V	69 mV	1	-2.589 V	75 mV	1	<b>82 mV</b>

Die Verbindung zeigt reversible Oxidationen und Reduktionen, wobei nur die Reduktion des Monoanions zum Dianion eine geringe Redoxaufspaltung erkennen lässt. Die Zahl der übertragenen Elektronen wurde durch Zugabe einer equimolaren Menge Ferrocen und Vergleich der Peakstromhöhen überprüft. Die Oxidation zum Dikation ist gegenüber Trovacen **2** um 42 mV kathodisch verschoben, entsprechend einer schwachen elektronenschiebenden Wirkung der Ethylgruppe. Im Fall der Reduktion ist das Potential der ersten Elektronenübertragung um 43 mV in die anodische Richtung, das der zweiten um 39 mV in die kathodische Richtung verschoben. Die durch  $\ln K_c = \delta E_{1/2}(F/RT)^{104,105}$  zu bestimmende Komproportionierungskonstante des Gleichgewichts



beträgt  $K_c = 54$  und zeigt, dass das Gleichgewicht auf der rechten Seite liegt.

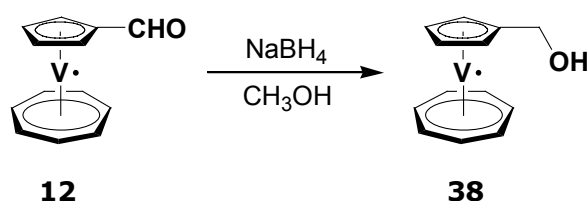
Insgesamt ist die intermetallische Wechselwirkung, die durch eine Redoxaufspaltung von nur 82 mV zum Ausdruck kommt, gegenüber Z- und E-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen als deutlich abgeschwächt zu bezeichnen, ein Trend der im allgemeinen auch beim Vergleich zweikerniger, durch gesättigte und ungesättigte Trenngruppen verbrückter Ferrocen-Derivate festzustellen ist<sup>176,177,178</sup>.

## 5.6 Synthese von Hydroxymethyl-[5]trovacen (Trovacenylmethanol) **38** und Diphenylhydroxymethyl-[5]trovacen (1,1-Diphenyl-1-trovacenylmethanol) **39**

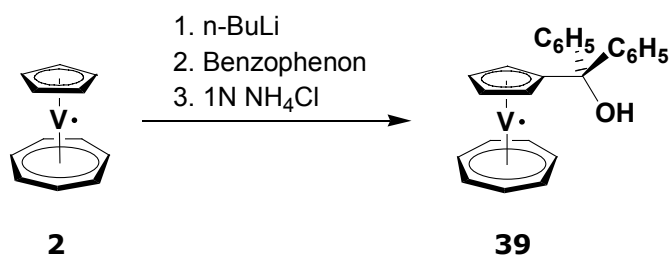
Beide Verbindungen wurden als Vorstufe für die Synthese zweikerniger Trovacenyllderivate mit gesättigten Brückenliganden dargestellt. Nur Trovacenylmethanol **38** kam für die oben beschriebene Synthese zum 1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan **37** zum Einsatz. Von einem Zweikernkomplex mit Tetraphenylethanbrücke ist eine stärkere

sterische Hinderung bei Konformationsumwandlungen in Lösung (s. EPR-Spektroskopie an 1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan) und höhere Löslichkeit zu erwarten. Aus magnetochemischer Sicht ist die Erhöhung der Molekülmasse durch Hinzufügen diamagnetischer Gruppen allerdings unvorteilhaft.

Trovacenylmethanol **38** wird in fast quantitativer Ausbeute durch die Reduktion von Trovacen[5]aldehyd **12** mit  $\text{NaBH}_4$  in Methanol bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten und fällt als leuchtend violetter Feststoff an. Aus unpolaren Lösungsmitteln fällt die Verbindung bei tiefer Temperatur als feine Nadeln von rotvioletter Farbe aus. Trovacenylmethanol **38** ist in polaren Lösungsmitteln sehr gut, in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich.



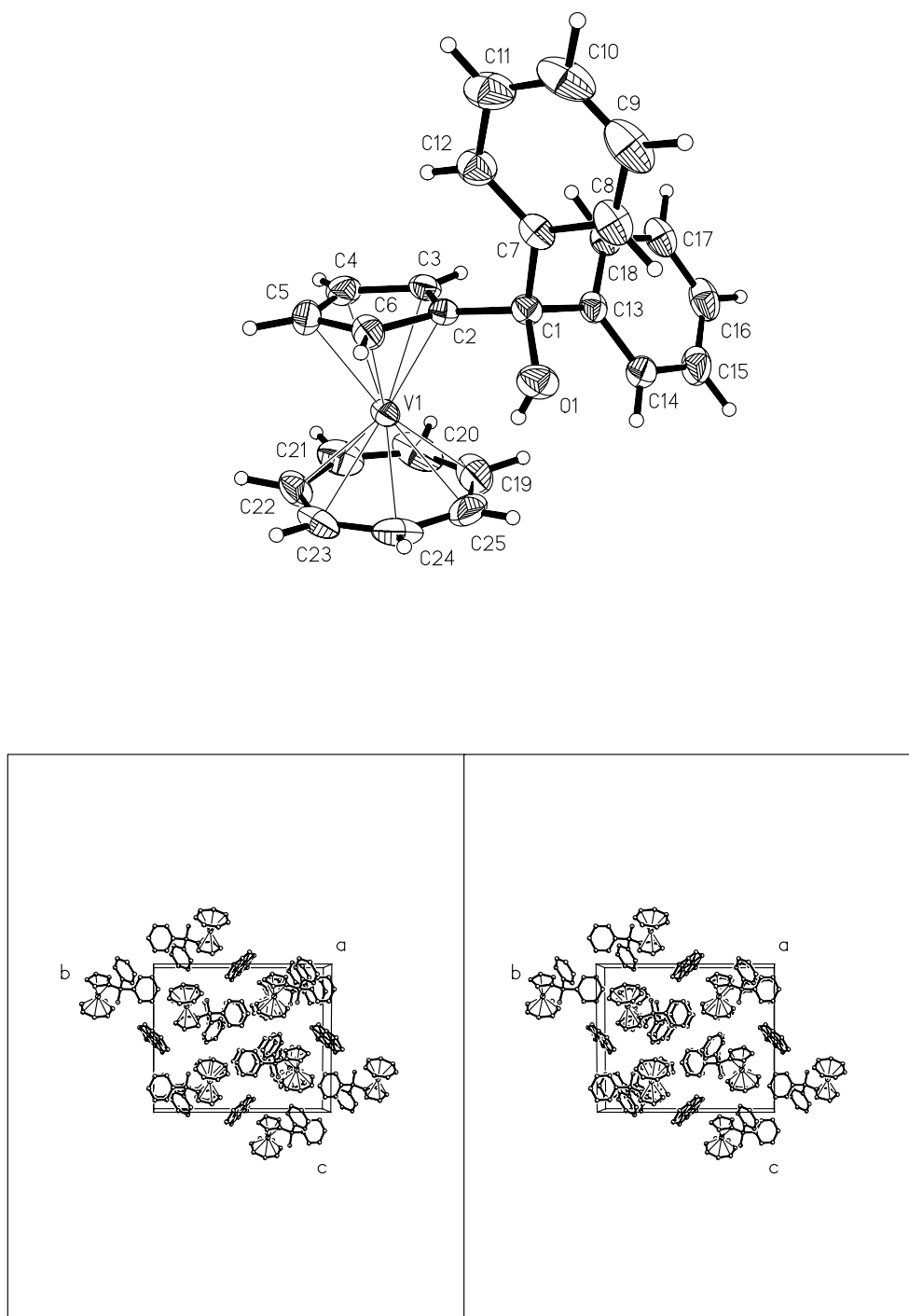
Diphenylhydroxymethyl-[5]trovacen **39** wird in guter Ausbeute durch Umsetzung von lithiiertem Trovacen mit Benzophenon erhalten und bildet einen violetten Feststoff, der aus Toluol bei tiefer Temperatur meist als Nadeln oder Blättchen anfällt. Aus einer konzentrierten toluolischen Lösung konnten für eine Kristallstrukturanalyse geeignete, quaderförmige Kristalle erhalten werden, die allerdings Lösungsmiteleinbau aufwiesen. In PE ist die Substanz so gut wie unlöslich, dagegen besitzt sie eine sehr gute Löslichkeit in polaren und aromatischen Lösungsmitteln.



### 5.6.1 Kristallstruktur von Diphenylhydroxymethyl-[5]trovacen **39**

Diphenylhydroxymethyl-[5]trovacen **39** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  ( $Z = 4$ ) mit den Zellparametern  $a = 8.368(1)\text{ \AA}$ ,  $b = 17.633(1)\text{ \AA}$ ,  $c = 14.805(1)\text{ \AA}$ ,  $\beta = 94.086(7)^\circ$ . Das Volumen der Einheitszelle beträgt  $2179.3(2) \cdot 10^6\text{ pm}^3$  ( $2.1793(2)\text{ nm}^3$ ). Pro Molekül Diphenylhydroxymethyl-[5]trovacen **39** ist ein Molekül Toluol eingebaut, welches zu einer Fehlordnung führt. Weitere Einzelheiten der Strukturanalyse

finden sich im Anhang dieser Arbeit. Die Struktur weist keine wesentlichen Besonderheiten auf, eine agostische Wechselwirkung durch das Proton zwischen dem Hydroxylsauerstoff und dem Vanadiumatom ist nicht zu beobachten. In der folgenden Abbildung sind die Molekülstruktur und eine Ansicht der Elementarzelle dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tab. 52 - 53 zusammengefasst.



**Abb. 60:** Molekülstruktur und stereobildliche Darstellung der Elementarzelle von Diphenylhydroxymethyl-[5]trovacen **39**

**Tab. 52:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) in Diphenylhydroxymethyl-[5]trovacen **39**

V(1)-C(2)	2.2834(14)	V(1)-C(19)	2.180(2)
V(1)-C(3)	2.2673(15)	V(1)-C(20)	2.183(2)
V(1)-C(4)	2.2519(18)	V(1)-C(21)	2.183(2)
V(1)-C(5)	2.2530(17)	V(1)-C(22)	2.1903(17)
V(1)-C(6)	2.2641(17)	V(1)-C(23)	2.1943(17)
<u>V(1)-C(Cp) gemittelt</u>	<u>2.2639(18)</u>	V(1)-C(24)	2.183(2)
<u>V(1)-C(Tr) gemittelt</u>	<u>2.1851(17)</u>	V(1)-C(25)	2.182(2)
C(2)-C(3)	1.412(2)	C(19)-C(25)	1.404(4)
C(2)-C(6)	1.428(2)	C(19)-C(20)	1.410(4)
C(3)-C(4)	1.419(2)	C(20)-C(21)	1.406(4)
C(4)-C(5)	1.413(3)	C(21)-C(22)	1.408(3)
C(5)-C(6)	1.414(3)	C(22)-C(23)	1.397(3)
<u>C-C Cp gemittelt</u>	<u>1.417(3)</u>	C(23)-C(24)	1.402(3)
<u>C-C Tr gemittelt</u>	<u>1.405(4)</u>	C(24)-C(25)	1.407(4)
C(1)-C(2)	1.521(2)		
C(1)-C(7)	1.537(2)	O(1)-C(1)	1.438(2)
C(1)-C(13)	1.540(2)	O(1)-H(1)	0.73(3)
C(13)-C(14)	1.391(2)	C(7)-C(8)	1.390(3)
C(13)-C(18)	1.392(2)	C(7)-C(12)	1.387(3)
C(14)-C(15)	1.393(3)	C(8)-C(9)	1.390(3)
C(15)-C(16)	1.381(3)	C(9)-C(10)	1.376(4)
C(16)-C(17)	1.377(3)	C(10)-C(11)	1.374(4)
C(17)-C(18)	1.389(2)	C(11)-C(12)	1.401(3)

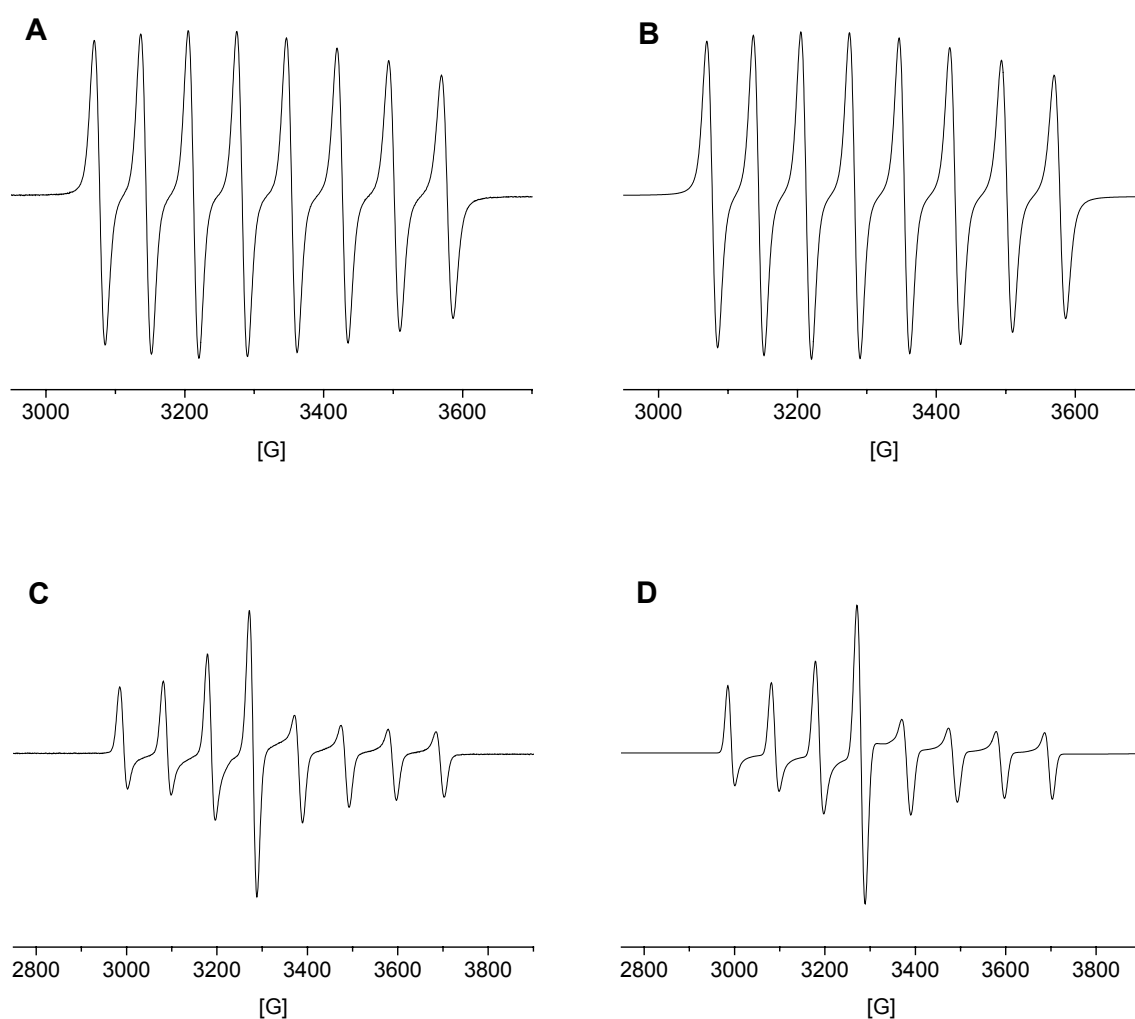
**Tab. 53:** Ausgewählte Bindungswinkel (deg) für Diphenylhydroxymethyl-[5]trovacen **39**

O(1)-C(1)-C(7)	105.71(13)	O(1)-C(1)-C(2)	109.78(12)
O(1)-C(1)-C(13)	110.15(13)	C(2)-C(1)-C(7)	111.24(13)
C(7)-C(1)-C(13)	108.20(12)	C(2)-C(1)-C(13)	111.59(13)
C(3)-C(2)-C(1)	128.41(14)	C(6)-C(2)-C(1)	123.58(15)

### 5.6.2 EPR-Spektroskopie an Hydroxymethyl-[5]trovacen **38** und Diphenylhydroxymethyl-[5]trovacen **39**

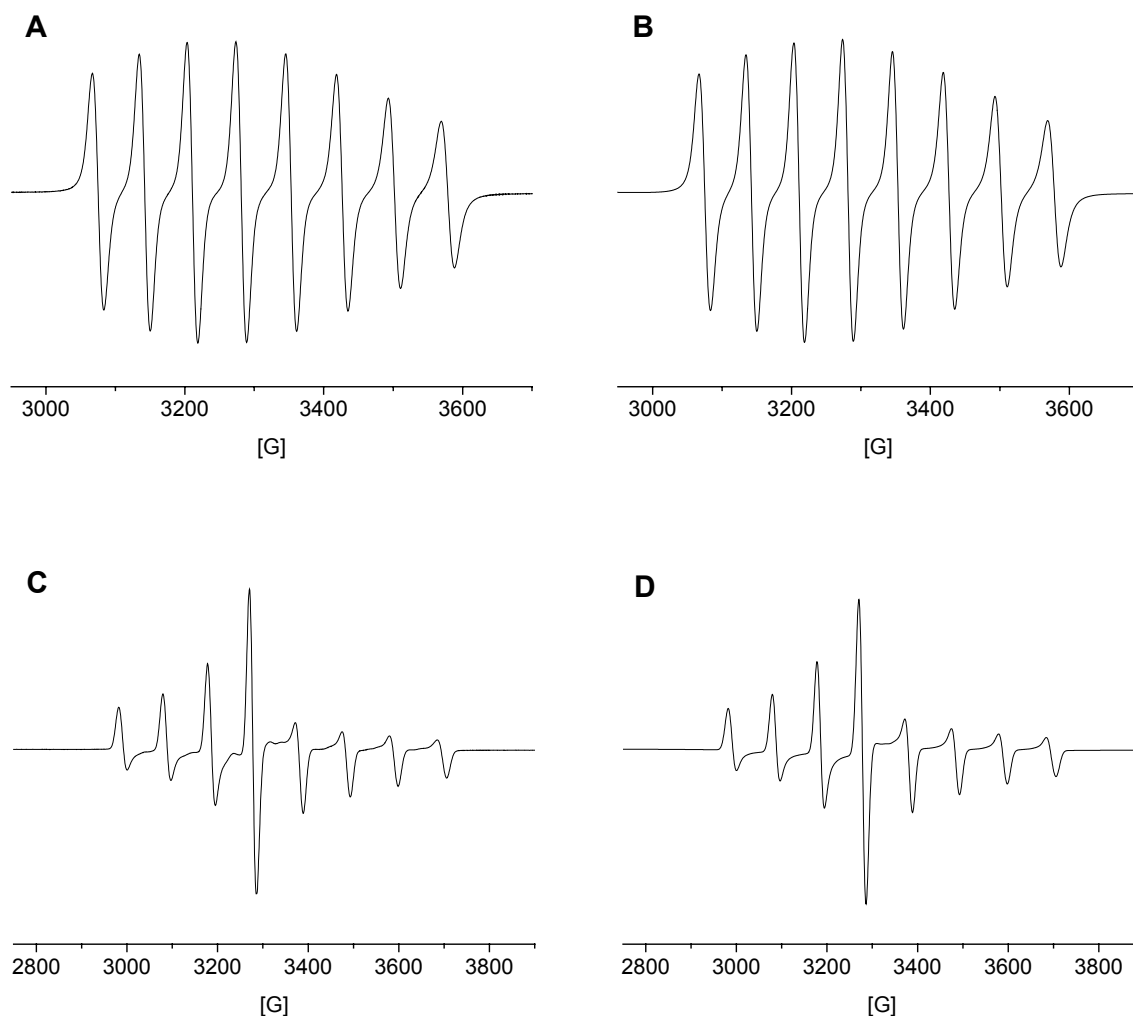
Für Trovacenylmethanol **38** wird ebenso wie für Trovacen **2** selbst ein Spektrum axialer Symmetrie mit  $g_{\perp} < g_{\parallel} \approx g_e$  gefunden. Dagegen gelingt die Simulation für das

Glasspektrum von Diphenylhydroxymethyl-[5]trovacen **39** am besten mit orthorhombischen  $g$ - und  $A$ -Tensoren; die Abweichung von der axialen Symmetrie ist allerdings gering. Die betragsmäßige Zunahme der Hyperfeinkopplungskonstanten gegenüber Trovacen ist auf den Einfluss der elektronegativen Substituenten zurückzuführen, während für die kleineren Werte der senkrechten Komponenten der  $g$ -Tensoren die schon bei der EPR-Spektroskopie an Trovacen[5]aldehyd **12** eingeführte Argumentation gilt.



**Abb. 61:** A) Experimentelles EPR-Spektrum von Hydroxymethyl-[5]trovacen **38** in flüssiger Lösung (MTHF) bei 294 K ( $f = 9.2449$  GHz), B) Simulation von Spektrum A), C) experimentelles EPR-Spektrum in glasartig erstarrter Lösung (MTHF) bei 124 K ( $f = 9.2498$  GHz), D) Simulation von Spektrum C);  $g_{\text{iso}} = 1.9832$ ,  $g_{\parallel} = 2.0008$ ,  $g_{\perp} = 1.9744$ ,  $a(^{51}\text{V}) = -7.15$  mT,  $A_{\parallel} = -1.18$  mT,  $A_{\perp} = -10.13$  mT





**Abb. 62:** A) Experimentelles EPR-Spektrum von Diphenylhydroxymethyl-[5]trovacen **39** in flüssiger Lösung (Toluol) bei 295 K ( $f = 9.2451$  GHz), B) Simulation von Spektrum A), C) experimentelles EPR-Spektrum in glasartig erstarrter Lösung (Toluol) bei 121 K ( $f = 9.2478$  GHz), D) Simulation von Spektrum C);  $g_{\text{iso}} = 1.9837$ ,  $g_x = 1.9750$ ,  $g_y = 1.9736$ ,  $g_z = 1.9957$ ,  $a(^{51}\text{V}) = -7.19$  mT,  $A_x = -10.0$  mT,  $A_y = -10.4$  mT,  $A_z = -1.3$  mT

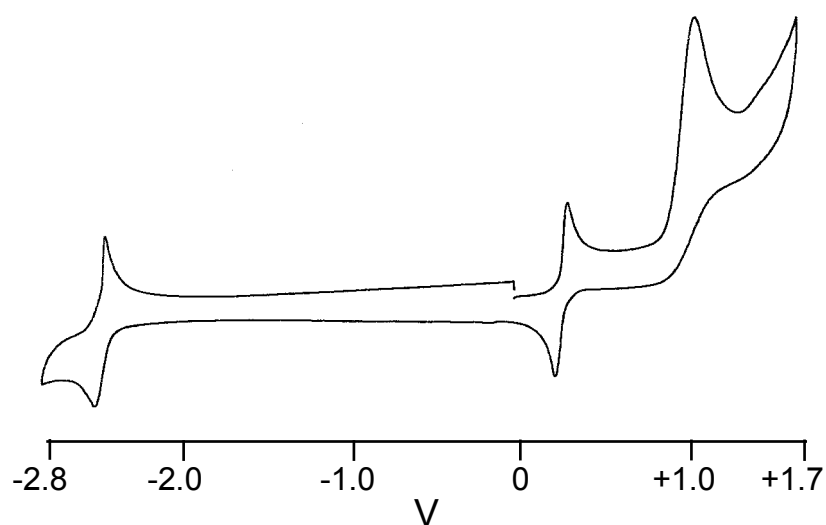
### 5.6.3 Cyclovoltammetrie an Hydroxymethyl-[5]trovacen **38** und Diphenylhydroxymethyl-[5]trovacen **39**

Beide Verbindungen zeigen reversible Oxidationen und Reduktionen, in beiden Fällen folgt auf die reversible Erstoxidation eine zweite, irreversible Oxidation, die gewöhnlich zur Zersetzung der Komplexe führt. Die Reduktionen zum Anion zeigen je nach Scanrichtung eine kleine Schulter, die möglicherweise auf eine Reduktion des Hydroxylwasserstoffs zurückzuführen ist. Sie ist nicht zu sehen, wenn zuvor der

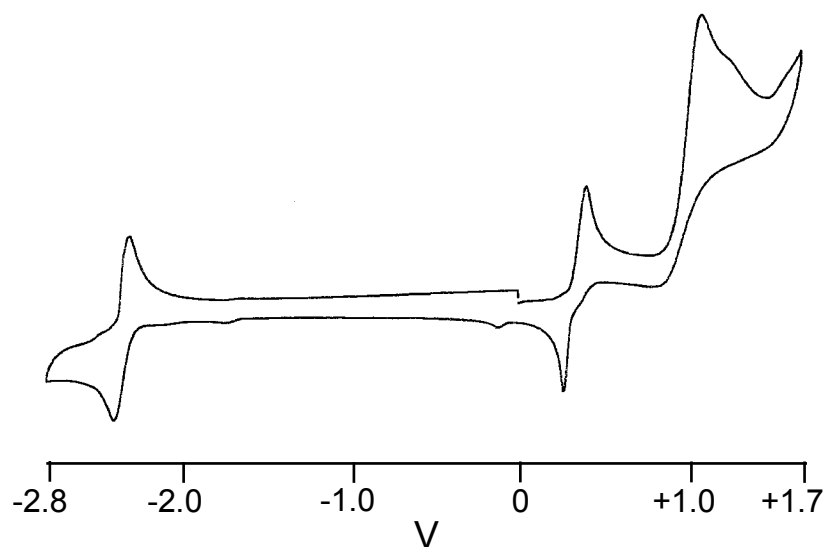
anodische Potentialbereich überstrichen wurde. Dies ist auf eine nach der irreversiblen Oxidation erfolgende Elektrodenbelegung zurückzuführen.

Die Oxidationen und Reduktionen bei Diphenylhydroxymethyl-[5]trovacen **39** gegenüber Trovacenylmethanol **38** etwas in die anodische Richtung verschoben, was auf die durch die Phenylgruppen erhöhte Elektronenaffinität des Hydroxymethyl-Substituenten zurückgeführt wird. Ebenso ergibt sich im Vergleich mit Trovacen eine anodische Verschiebung der Redoxpotentiale um 70 mV resp. 215 mV für Oxidation bzw. Reduktion. Diese anodische Verschiebung ist im Fall von Trovacenylmethanol **38** entsprechend weniger stark und beträgt für die Reduktion 90 mV.

Die aus den elektrochemischen Messungen gewonnenen Daten sind in Tab. 54 den Werten von Trovacen gegenübergestellt.

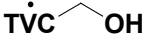
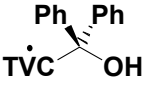



**Abb. 63:** Cyclovoltammogramm der Verbindung Trovacenylmethanol **38**



**Abb. 64:** Cyclovoltammogramm der Verbindung Diphenylhydroxymethyl-[5]trovacen **39**

**Tab. 54:** Elektrochemische Daten von Hydroxymethyl-[5]trovacen **38**, Diphenylhydroxymethyl-[5]trovacen **39** und Trovacen **2** (Redoxpotentiale  $E_{1/2}$  [V], Peakseparationen  $\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc})$  [mV], Peakstromverhältnisse  $r = i_{pa}/i_{pc}$ ), gemessen in DME/0.1 M TBAP, vs. SCE,  $v = 0.1$  V/s,  $T = -35$  °C

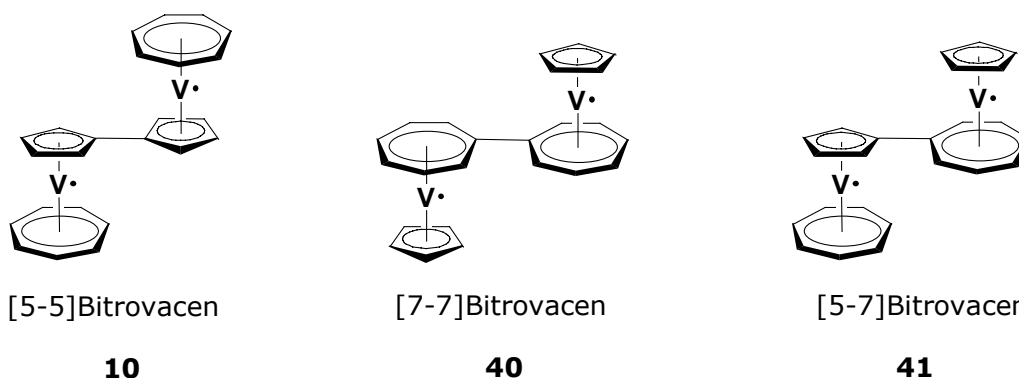
			
	<b>38</b>	<b>39</b>	<b>2</b>
$E_{1/2}^{(+/0)}$ [V]	0.273	0.332	0.260
$\Delta E_p$ [mV]	73	151	64
$r = i_{pa}/i_{pc}$	1	1	0.93
$E_{pa}^a$ [V]	1.043	1.067	1.03
$E_{1/2}^{(0/-)}$ [V]	-2.460	-2.355	-2.55
$\Delta E_p$ [mV]	71	90	66
$r = i_{pa}/i_{pc}$	1	1	1

<sup>a</sup> irreversible Oxidation

## 6. [7-7]Bitrovacene 40

Die ausgeprägtesten intramolekularen Wechselwirkungen sind in zweikernigen Sandwich-Komplexen zu finden, in denen die Verknüpfung direkt zwischen den cyclischen Liganden erfolgt. Im Fall des Trovacens als unsymmetrischer Sandwich-Komplex erscheint die Möglichkeit, den Einfluß der unterschiedlichen Verknüpfungsmöglichkeiten zwischen den beiden ungleichen Ringliganden auf die intermetallischen Wechselwirkungen zu studieren als besonders attraktiv. Bei gleichen Zentralmetallen sollten deutliche Unterschiede zwischen den koordinierenden Ringsystemen in deren Fähigkeit zur Vermittlung der intramolekularen Kommunikation feststellbar sein. In der Reihe der Vanadium-Komplexe mit  $d^5d^5$ -Konfiguration der Valenzelektronen, von denen bislang nur die Verbindungen  $\mu$ -( $\eta^6$ : $\eta^6$ -Biphenyl)-bis[( $\eta^6$ -benzol)vanadium] **6**<sup>9</sup> und [5-5]Bitrovacene **10**<sup>5</sup> mit  $\mu$ - $\eta^6$ : $\eta^6$ -Biphenyl bzw.  $\mu$ - $\eta^5$ : $\eta^5$ -Fulvalendiyl als verbrückender Einheit bekannt waren, stellen [5-7]Bitrovacene **41** und [7-7]Bitrovacene **40**, in denen die Verknüpfung der beiden

Vanadiumzentren durch einen  $\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^7\text{-}$ Sesquifulvalendiyl- bzw. durch einen  $\mu\text{-}\eta^7\text{:}\eta^7\text{-}$ Heptafulvalendiyl-Liganden erfolgt, Vertreter besonders seltener Komplexe dar. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte die Verbindung [7-7]Bitrovacen **40** dargestellt und eingehend untersucht werden.



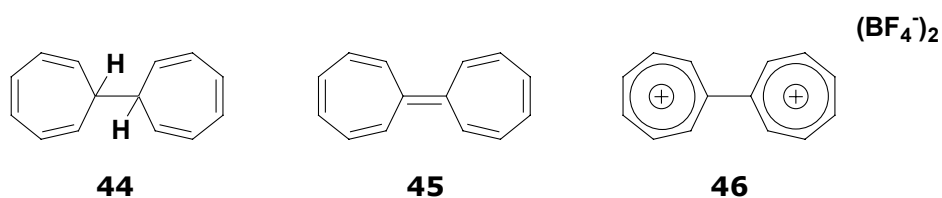
## 6.1 Synthese von [7-7]Bitrovacen **40**

Im Gegensatz zu den Cyclopentadienyl- und Aren-Metall-Komplexen ist das Gebiet der Cycloheptatrienyl-Metall-Komplexe vergleichsweise unterentwickelt. Zwar ist eine gewisse Anzahl von  $\eta^7\text{-}$ Cycloheptatrienyl-Komplexen insbesondere der frühen Übergangsmetalle wohlbekannt <sup>179</sup>, jedoch sind Beispiele zweikerniger Metallkomplexe, in denen die Cycloheptatrienyl-Einheit als Teil eines Brückenliganden dient, äußerst rar <sup>180,181,182</sup>. Noch seltener sind Zweikernkomplexe mit Bicycloheptatrienyl als Brückenligand, denn es existiert unter wenigen, knapp beschriebenen Verbindungen des Molybdäns nur ein auch strukturell charakterisiertes Beispiel <sup>183</sup>. Daneben sind auch noch die wenigen Zweikernkomplexe zu erwähnen, in denen das 7,7-Bi(cycloheptatrienyl) (Ditropylyl) **44** als Brückenligand auftritt. Es handelt sich hierbei vor allem um die  $\mu\text{-}$ (Bi-2,4,6-cycloheptatrien-1-yl)-bis(tricarbonylmetall)-Verbindungen des Chroms <sup>184</sup>, Molybdäns <sup>185</sup> und Wolframs <sup>186</sup>  $[\text{M}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_{14}\text{H}_{14})]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) <sup>187</sup>. Im Falle des Chroms und des Molybdäns sind auch noch die beiden Heptafulvalen-Komplexe  $[\text{Cr}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_{14}\text{H}_{12})]$  <sup>188</sup> und  $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_{14}\text{H}_{12})]$  <sup>183</sup> bekannt. Alle diese Verbindungen sind nur in sehr geringen Ausbeuten erhältlich und kaum in Hinblick auf intermetallische Wechselwirkungen untersucht worden.

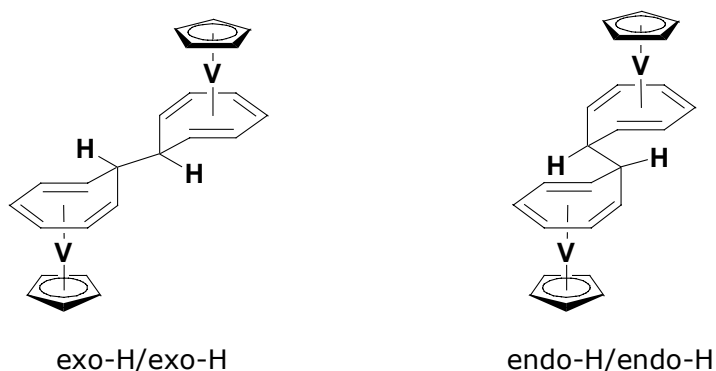
Die Synthesestrategie zur Darstellung von [7-7]Bitrovacen **40** geht zweckmäßigerweise nicht von einer C-C-Verknüpfung monomerer Trovacen-Einheiten an den Tropylium-Ringen aus, sondern von einer Koordination der Cyclopentadienyl-Vanadium-Fragmente an das schon weitgehend vorgebildete Ringsystem des Bicycloheptatrienyls. Für die Wahl des Syntheseweges ist vor allem die Tatsache ausschlaggebend, dass die Synthese von  $\eta^7\text{-}$ Cycloheptatrienyl-Vanadium-Komplexen in nur einem Schritt ausgehend von

Carbonyl-Vanadium-Verbindungen und Cycloheptatrienen erfolgt. Dieser einstufige Reaktionsablauf ist besonders bemerkenswert, denn die entsprechenden  $\eta^7$ -Cycloheptatrienyl-Metall-Carbonyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs werden erst nach Oxidation der primär gebildeten ( $\eta^6$ -C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)Metall-Carbonyle durch Hydrid-Abstraktion mit Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup> erhalten. Durch Umsetzung von CpV(CO)<sub>4</sub> **42** bzw. V(CO)<sub>6</sub> **43** mit substituierten Cycloheptatrienen konnte so eine Reihe von Trovacenderivaten hergestellt werden <sup>189</sup>. Eine selektive Substitution des Tropylium-Ringes in Trovacen **2** selbst ist nicht möglich.

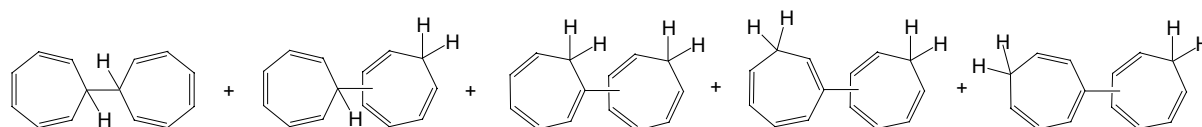
Als geeignete Vorläufer für das Bicycloheptatrienyl-Ligandsystem in [7-7]Bitrovacen **40** sind die Verbindungen 7,7-Bi(cycloheptatrienyl) (Ditropylyl) **44**, Heptafulvalen **45** und Bi(tropylium)-difluorborat **46** anzusehen, unter denen das 7,7-Bi(cycloheptatrienyl) **44** am leichtesten zugänglich ist <sup>190</sup>.



7,7-Bi(cycloheptatrienyl) **44** reagiert jedoch mit CpV(CO)<sub>4</sub> **42** in siedendem Methylcyclohexan auch über einen längeren Zeitraum nicht. Ursächlich ist wohl die Verknüpfung der Cycloheptatrienylringe in der allylischen 7-Position, denn die intermediäre Bildung eines olefinischen  $\eta^6$ -Komplexes führt zu unterschiedlichen Stereoisomeren mit exo- und endo-Konfiguration der Protonen an den Brückenkopf-Kohlenstoffatomen, so dass die Hydridabspaltung mehr oder weniger stark erschwert ist <sup>191</sup>. Dies sei anhand zweier hypothetischer  $\eta^6$ -Komplexe veranschaulicht, in denen der 7,7-Bi(cycloheptatrienyl)-Ligand durch zwei Cyclopentadienyl-Vanadium-Einheiten komplexiert ist.



Diese erschwerte Hydridabspaltung macht eine vorherige thermische Isomerisierung des 7,7-Bi(cycloheptatrienyl) **44** notwendig, durch die infolge einer Serie von sigmatropen [1,5]-H-Verschiebungen ein Tautomeren-Gemisch erhalten wird, in dem die Verknüpfung der beiden Cycloheptatrienylringe überwiegend in vinyllischen Positionen erfolgt <sup>192,193</sup>.



Nach einer  $\eta^6$ -Komplexierung durch ein Vanadiumatom ist die Hydridabspaltung aus den nun peripheren  $\text{CH}_2$ -Gruppen wesentlich erleichtert. Die Synthese von [7-7]Bitrovacen **40** gelingt in guter Ausbeute durch mehrstündiges Erhitzen von  $\text{CpV}(\text{CO})_4$  **42** mit frisch isomerisiertem Bi(cycloheptatrienyl) **44** in Diglyme auf 160 °C. [7-7]Bitrovacen **40** fällt in blauviolettten Blättchen an, die sich recht gut in polaren und unpolaren Lösungsmitteln lösen. Aus Toluol/PE, Benzol/PE und aus DME konnten beim Abkühlen sehr dünne, blauviolette Kristallplättchen erhalten werden, die jedoch nicht für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Verbindung kann bei 170 °C im Hochvakuum ( $p < 5 \cdot 10^{-6}$  mbar) sublimiert werden.

[7-7]Bitrovacen **40** stellt im übrigen das erste Beispiel eines neutralen zweikernigen Bicycloheptatrienylkomplexes dar.

## 6.2 Magnetische Untersuchungen an [7-7]Bitrovacen 40

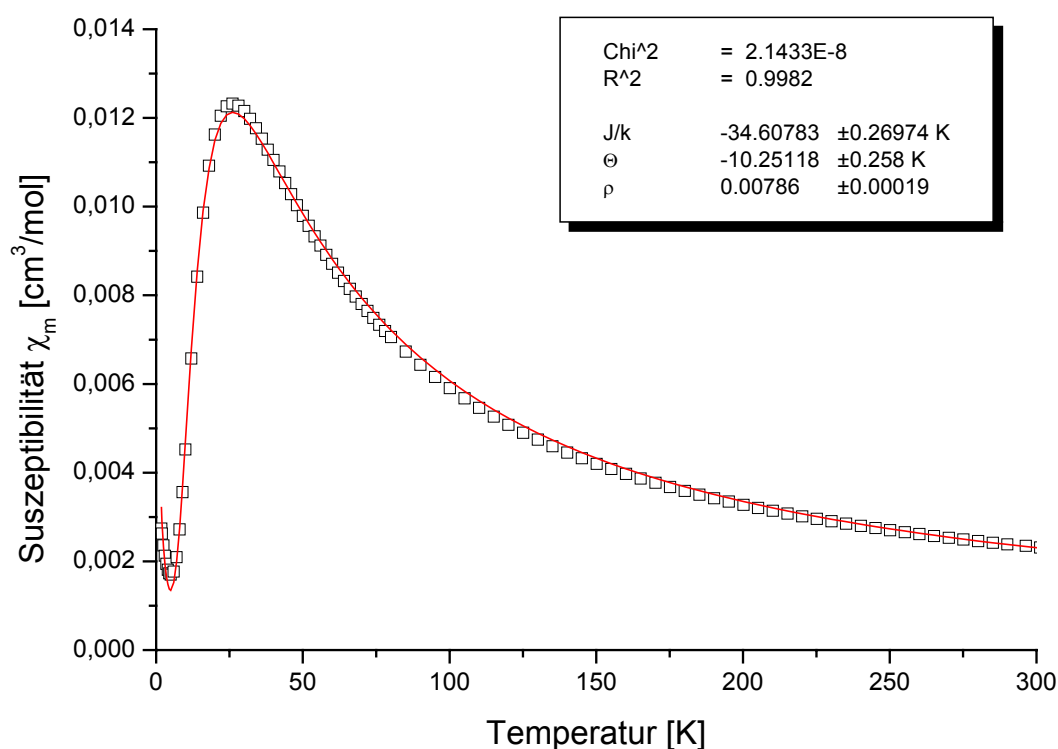
Für [7-7]Bitrovacen **40** wurde im Temperaturbereich von 1.8 K bis 300 K die magnetische Suszeptibilität bei konstantem Magnetfeld gemessen<sup>94</sup>. Die Messung wurde für verschiedene Magnetfeldstärken von 5 kG, 10 kG, 15 kG und 30 kG durchgeführt. Die experimentellen Daten lassen sich sehr gut mit einer modifizierten *Bleaney-Bowers*-Funktion<sup>15</sup> beschreiben und entsprechen einem Zweispinsystem mit antiferromagnetischer Austauschwechselwirkung. Die Suszeptibilität steigt mit abnehmender Temperatur an, erreicht bei  $T_{\text{max}} = 26.3$  K ein Maximum und fällt mit weiter sinkender Temperatur stark ab. Die Zunahme der experimentellen Suszeptibilität unterhalb von  $T = 5$  K ist auf eine geringe Menge nicht austauschgekoppelter Spezies zurückzuführen. Dies kann in der modifizierten *Bleaney-Bowers*-Funktion berücksichtigt werden, indem man einen Molenbruch von  $\rho$  der entkoppelten Komponente annimmt und diesen durch einen Zusatzterm in Form des Curie-Gesetzes mit  $S = \frac{1}{2}$  beschreibt, so dass sich die molare Suszeptibilität zu

$$\chi_m = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{k(T - \Theta) \left( 3 + \exp\left(-\frac{J}{kT}\right) \right)} (1 - \rho) + \frac{Ng^2\mu_B^2}{2kT} \rho$$

ergibt. Hierbei wird angenommen, dass die paramagnetische „Verunreinigung“ dem Gesetz von Curie folgt und den gleichen g-Wert wie die austauschgekoppelte Spezies aufweist. Da zwei Vanadiumzentren pro Molekül der Hauptkomponente [7-7]Bitrovacen

**40** existieren, muß der Curie-Korrekturterm mit dem Faktor 2 multipliziert werden. Alle intermolekularen Wechselwirkungen werden durch den Parameter  $\Theta$  berücksichtigt.

Abb. 65 gibt das Ergebnis der Anpassung der bei 30 kG gemessenen magnetischen Suszeptibilität an die modifizierte *Bleaney-Bowers*-Funktion wieder. Die hierdurch erhaltenen Werte für die Austauschwechselwirkung und den Parameter  $\Theta$  sind in Tab. 55 zusammengestellt. Der Anteil der nicht austauschgekoppelten Komponente wurde zu  $\rho = 0.00786$  ermittelt. Für  $g$  wurde der EPR-spektroskopisch bestimmte isotrope  $g$ -Wert verwendet.



**Abb. 65:** Experimentelle molare magnetische Suszeptibilität von [7-7]Bitrovacene **40** gegen Temperatur und Anpassung an die modifizierte *Bleaney-Bowers*-Funktion.

**Tab.55:** Ergebnis der magnetischen Untersuchung: Anpassung der experimentellen Daten an die modifizierte *Bleaney-Bowers*-Funktion.

<b>J/k [K]</b>	<b>J [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>Θ [K]</b>	<b>g</b>
-34.61	-24.05	-10.25	1.9832

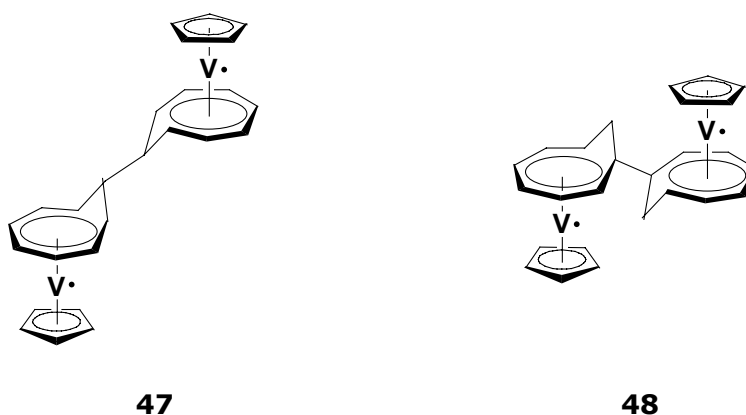
Der Hochtemperaturverlauf der magnetischen Suszeptibilität ( $T > 55$  K) kann durch das Curie-Weiss-Gesetz beschrieben werden, um das effektive magnetische Moment der Verbindung und das magnetische Moment pro Vanadiumatom sowie die Weiss-Temperatur  $\Theta_w$  zu bestimmen. Der große Betrag der Weiss-Konstante deutet auf starke

antiferromagnetische Wechselwirkungen hin. Das magnetische Moment pro Vanadiumatom weicht nur geringfügig vom spin-only-Wert ( $1.73 \mu_B$ ) ab.

**Tab. 56:** Ergebnis der magnetischen Untersuchung: Anpassung der reziproken exp. Suszeptibilität an das Curie-Weiss-Gesetz für  $T > 55 \text{ K}$

C [ $\text{cm}^3\text{K/mol}$ ]	$\Theta_w$ [K]	$\mu_c$ [ $\mu_B$ ]	$\mu_v$ [ $\mu_B$ ]
0.74	-25.20	2.43	1.72

Unter allen bisher dargestellten zweikernigen Trovacenderivaten weist das [7-7]Bitrovacen mit  $J = -24.05 \text{ cm}^{-1}$  die bei weitem stärkste antiferromagnetische Austauschwechselwirkung auf; die für [5-5]Bitrovacen **10** durch die Messung der magnetischen Suszeptibilität bestimmte Austauschenergie beträgt nur  $J = -2.78 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>5</sup> Die Austauschwechselwirkung wird durch den Bi(cycloheptatrienyl)liganden viel effektiver vermittelt, die intramolekularen Metall-Metall-Abstände in [7-7]Bitrovacen **40** und [5-5]Bitrovacen **10** sind mit  $5.5 \text{ \AA}$  praktisch identisch. Unter Berücksichtigung der Strukturparameter von Trovacen und [5-5]Bitrovacen **10** läßt sich der intramolekulare Vanadiumabstand für [7-7]Bitrovacen **40** bei einer angenommenen trans-Konformation der Trovacen-Einheiten zu  $5.53 \text{ \AA}$  abschätzen. Die Abstufung der Austauschwechselwirkungen spiegelt die unterschiedliche Spindichtevertelung an den Ringprotonen in Abhängigkeit von der Ringgröße wieder<sup>194,195</sup>. Für Trovacen wurde die Spindichte  $\rho_{1s}(^1\text{H})$  an den Protonen des Cyclopentadienylringes zu 0.039 bestimmt, dagegen beträgt die Spindichte an den 7-Ring-Protonen 0.065, was sich in den unterschiedlichen Größen der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten  $a(^1\text{H}) = 1.8 \text{ G}$  (Cp) und  $a(^1\text{H}) = 4.5 \text{ G}$  (Tr) manifestiert<sup>28</sup>. In diesem Zusammenhang ist auch der Vergleich mit den beiden zweikernigen Komplexen **47** und **48** sehr instruktiv<sup>196</sup>.



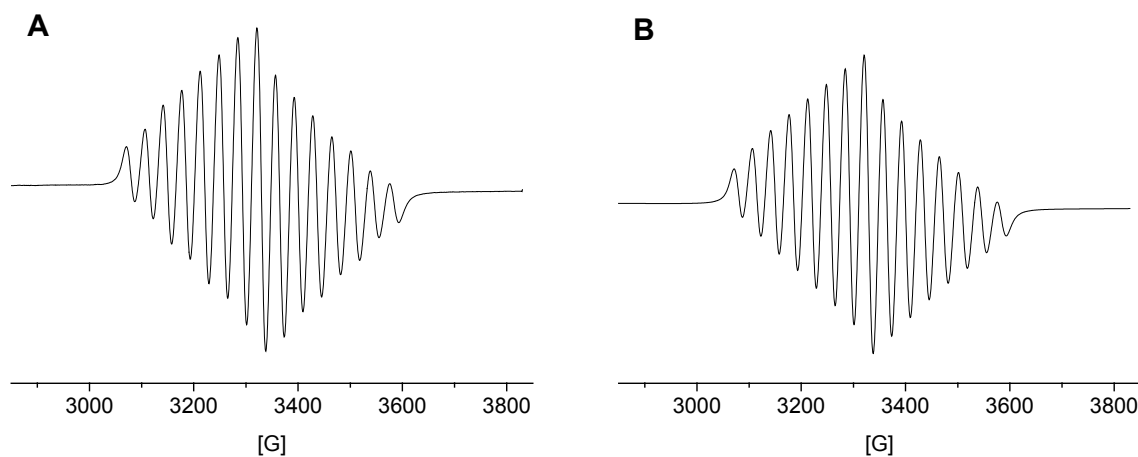
In beiden Fällen liegt eine  $\eta^7$ -Koordination der Vanadiumzentren durch die Cyclooctatrienylringe vor, jedoch erfolgt die Verknüpfung der Sandwich-Einheiten bei **47** durch eine  $\text{sp}^3\text{-sp}^3$ -Einfachbindung, im Fall von **48** dagegen durch eine  $\text{sp}^2\text{-sp}^2$ -Einfachbindung. Bei annähernd vergleichbarem intermetallischen Abstand zeigt **48**



gegenüber [7-7]Bitrovacen **40** eine Austauschwechselwirkung von  $J = -63 \text{ cm}^{-1}$  und setzt damit den durch den Wechsel vom 7-Ring zum größeren 8-Ring erwarteten Trend fort.

### 6.3 EPR-Spektroskopie an [7-7]Bitrovacen **40**

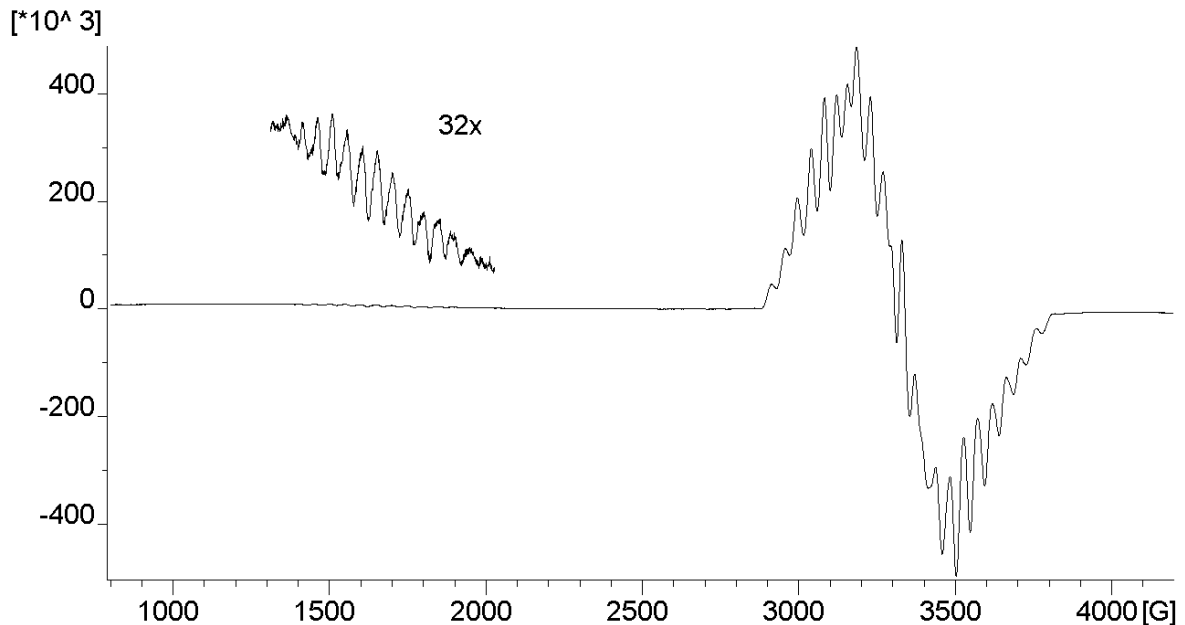
Die EPR-spektroskopische Untersuchung an [7-7]Bitrovacen **40** in flüssiger Lösung zwischen 295 K und 340 K ergibt Spektren von 15 Linien, deren Intensitäten der Binominalverteilung für zwei magnetisch äquivalente Vanadiumzentren entsprechen ( $2 \cdot ^{51}\text{V}$ ,  $I = 7/2$ ), und durch dieses Merkmal den schnellen Austausch ( $J \gg a$ ) beweisen. Der Linienabstand beträgt 36.34 G. Die Auswertung des bei 295 K erhaltenen Spektrums erfolgt durch Simulation, jedoch ist die Genauigkeit aufgrund des großen Verhältnisses  $J/a = 390$  nicht sehr hoch. Da die Güte der Simulationen in diesem Bereich unempfindlich auf Änderungen von  $J$  reagiert, kann für den Betrag der Austauschwechselwirkung nur eine untere Grenze angegeben werden<sup>34</sup>. Die beste Anpassung ergibt einen Wert von  $|J| = 2.59 \text{ cm}^{-1}$ , unter Berücksichtigung der Ergebnisse der magnetischen Untersuchung kann  $J$  ein negatives Vorzeichen entsprechend einer antiferromagnetischen Wechselwirkung zugeordnet werden.



**Abb. 66:** A) Experimentelles EPR-Spektrum von [7-7]Bitrovacen **40** in flüssiger Lösung (Toluol) bei 295 K ( $f = 9.2453 \text{ GHz}$ ), B) Simulation für Spektrum A);  $g_{\text{iso}} = 1.9832$ ,  $a(^{51}\text{V}) = -7.19$ ,  $J = -2.59 \text{ cm}^{-1}$

In glasartig erstarrter Lösung wird bei  $g \approx 2$  ein linienreiches anisotropes Hauptfeldspektrum sowie ein Halbfeldsignal bei  $g \approx 4$  erhalten. Die Beobachtung des weitgehend isotropen Halbfeldspektrums gilt als sicherer Nachweis für einen Triplettzustand, wobei die unterschiedliche Intensität der jeweiligen  $\Delta m_s = 2$ - und  $\Delta m_s =$

1-Übergänge die Stärke der Dipol-Dipol-Kopplung widerspiegelt<sup>32,43</sup>. In Abb. 67 ist das bei 121 K erhaltene EPR-Spektrum abgebildet, welches das Hauptfeldspektrum zusammen mit dem Halbfeldsignal (32fach vergrößert) zeigt.

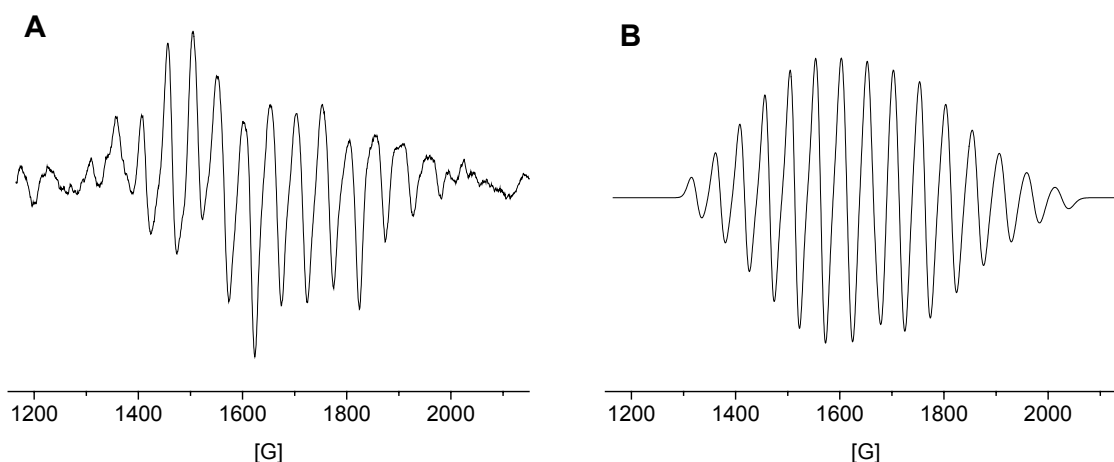


**Abb. 67:** Experimentelles EPR-Spektrum von [7-7]Bitrovacen **40** in glasartig erstarrter Lösung (Toluol) bei 121 K ( $f = 9.2552$  GHz)

Da der Betrag von  $J$  hinreichend groß ist ( $h\nu < |J| < 30 \text{ cm}^{-1}$ ), kann davon ausgegangen werden, dass das Hauptfeldspektrum nur auf Übergänge  $\Delta m_s = 1$  innerhalb des Triplett-niveaus zurückzuführen ist, andererseits sollten durch Spin-Bahn-Kopplung mit angeregten Zuständen hervorgerufene pseudo-dipolare Anteile zur Dipol-Dipol-Kopplung noch vernachlässigbar sein. Gleichwohl ist das Hauptfeldspektrum sehr komplex, denn durch die Hyperfeinwechselwirkung mit beiden Vanadiumkernen werden  $2(2I_1+1)(2I_2+1)$   $\Delta m_s = 1$  Übergänge erhalten (mithin 128), die wegen der kleinen Nullfeldaufspaltung und der sehr ähnlichen Größenordnung der  $g$ - und der Hyperfein-Anisotropie ein auf vielfältige Weise überlagertes Multiplett ergeben, welches nicht durch Simulation auszuwerten ist.

Dagegen kann aus dem durch die Hyperfeinaufspaltung  $A_{\perp}({}^{51}\text{V})$  dominierten Halbfeldspektrum bei  $g = 3.9605$ , dessen gesamte Intensität sich auf 15 Linien verteilt, mittels des Linienabstandes von 50 G der Wert von  $A_{\perp}({}^{51}\text{V})$  zu  $-10.0$  mT bestimmt werden, woraus sich nach  $3\langle a \rangle = 2A_{\perp} + A_{\parallel}$  für  $A_{\parallel}({}^{51}\text{V})$  der Wert von  $-1.6$  mT errechnet. Analog wird  $g_{\parallel}$  aus  $3\langle g \rangle = 2g_{\perp} + g_{\parallel}$  zu 1.9891 bestimmt, womit eine sehr kleine

g-Anisotropie erhalten wird. Abb. 68 zeigt das experimentelle Halbfeldspektrum und die zugehörige Simulation.



**Abb. 68:** A) Experimentelles EPR-Spektrum bei  $g = 3.9605$  in glasartig erstarrter Lösung (Toluol) bei 121 K ( $f = 9.2544$  GHz), B) Simulation für Spektrum A)

Unter der Annahme, dass der Abstand der äußersten Linien auf der Tieffeld- und der Hochfeldseite (1074.6 G) des Hauptfeldspektrums  $2|D| + 14/2 * A_{\perp} (^{51}\text{V})$  beträgt, kann der Betrag der Nullfeldaufspaltung zu  $|D| = 0.0173 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt werden. Interessanterweise ist damit in der Reihe [5-5]Bitrovacen **10**,  $\mu$ -( $\eta^6$ : $\eta^6$ -Biphenyl)-bis[( $\eta^6$ -benzol)vanadium] **6** und [7-7]Bitrovacen **40** mit zunehmender Ringgröße des Brückenliganden auch eine Zunahme der Nullfeldaufspaltung festzustellen, denn für die beiden erstgenannten Verbindungen werden die Werte  $D = 0.014 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $0.0154 \text{ cm}^{-1}$  erhalten <sup>5,9</sup>. Da mit zunehmender Ringgröße allgemein die Abstände von Metall und Ring-Zentrum abnehmen, und ein größerer Nullfeldaufspaltungsparameter durch einen geringeren Metall-Metall-Abstand bedingt wird, lassen sich die Befunde korrelieren. Mit dem Wert der Nullfeldaufspaltung für [7-7]Bitrovacen **40** kann bei Gültigkeit der Punkt-Dipol-Näherung, die nur eine geringe Tendenz zur Elektronen-Delokalisierung voraussetzt <sup>197</sup>, ein ungefährender Abstand der beiden ungepaarten Elektronen bestimmt werden. Nach der Beziehung

$$D = 0.65 * g_{\parallel}^2 / r^3,$$

in der der Faktor 0.65 die Verwendung von  $D$  in  $\text{cm}^{-1}$  und  $r$  in  $\text{Å}$  ermöglicht <sup>198</sup>, ergibt sich mit den oben erhaltenen Werten ein interelektronischer Abstand von  $r = 5.29 \text{ Å}$ . Die für [5-5]Bitrovacen **10** und  $\mu$ -( $\eta^6$ : $\eta^6$ -Biphenyl)-bis[( $\eta^6$ -benzol)vanadium] **6** nach der gleichen Beziehung erhaltenen Werte fallen mit  $r = 5.70 \text{ Å}$  und  $r = 5.40 \text{ Å}$  größer aus. Die Bestimmung von  $r$  nach der angegebenen Formel ist relativ unempfindlich gegenüber

Änderungen von  $g_{\parallel}$ , so dass auf eine genauere Berücksichtigung der Orientierung des Magnetfeldes bezüglich der  $g_{\parallel}$ -Achse verzichtet werden kann.

Gegenüber dem oben durch Abschätzung aus Strukturdaten von Bitrovacenen gewonnenen Metall-Metall-Abstand in [7-7]Bitrovacenen **40** von 5.53 Å fällt der erhaltene Wert von  $r$  etwas geringer aus. Es könnte zwar möglicherweise aufgrund der Größe der Austauschwechselwirkung  $J$  notwendig sein, auch pseudo-dipolare Anteile der Dipol-Dipol-Kopplung zu berücksichtigen, wobei hierzu anzumerken ist, daß die beiden Anteile von  $D$  entgegengesetzte Vorzeichen haben, wenn die Austauschwechselwirkung antiferromagnetischer Natur ist <sup>199</sup>. Die Abstufung in den Beträgen der Nullfeldaufspaltungen bei den Verbindungen [7-7]Bitrovacenen **40**,  $\mu$ -( $\eta^6$ : $\eta^6$ -Biphenyl)-bis[( $\eta^6$ -benzol)vanadium] **6** und [5-5]Bitrovacenen **10** und den daraus ermittelten interelektronischen Abständen hat ihre Ursache in der gegenüber Bis( $\eta^6$ -benzol)vanadium unsymmetrischen Spindichteverteilung im Trovacen-Molekül <sup>27,28</sup>, welche durch die unterschiedlich große  $a(^1\text{H})$ -Kopplung an 5-Ring und 7-Ring zum Ausdruck kommt. Entsprechend fällt der Schwerpunkt der Spinpopulation nicht mit dem Ort des Zentralmetalls zusammen, sondern ist in Richtung des Tropyliumringes verschoben. Daher erscheint der EPR-spektroskopisch ermittelte intramolekulare Vanadiumabstand in **10** etwas größer der kristallographisch bestimmte, in **40** dagegen kleiner als anhand von Bitrovacenen-Strukturdaten abgeschätzt werden kann.

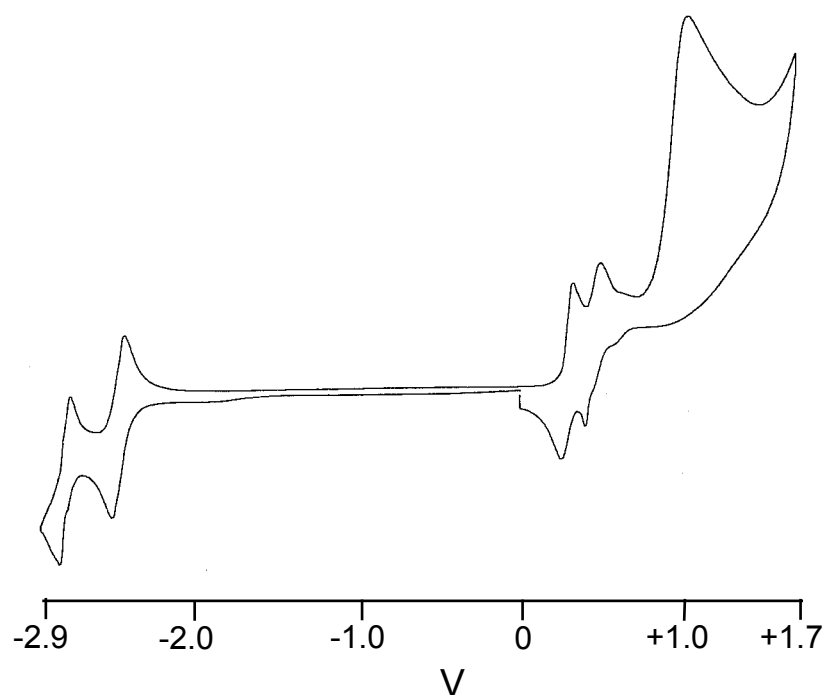
Wird zur Abstandsbestimmung der beiden ungepaarten Elektronen die ursprünglich von *Bleaney* und *Bowers* angegebene Gleichung <sup>15</sup> für die dipolare Wechselwirkung eines axial-symmetrischen Systems ( $E = 0$ ) verwendet

$$D = -(g_{\parallel}^2 + 1/2g_{\perp}^2)\mu_B^2/r^3,$$

so ergibt sich für den Abstand der beiden Spinzentren ein Wert von  $r = 5.48$  Å, welcher dem durch die Abschätzung mittels Strukturdaten erhaltenen Wert sehr nahe kommt. Es muß allerdings betont werden, dass die Genauigkeit des für die Nullfeldaufspaltung  $D$  erhaltenen Wertes aufgrund der Abhängigkeit von  $r^{-3}$  von entscheidender Bedeutung ist.

## 6.4 Cyclovoltammetrische Untersuchung an [7-7]Bitrovacenen **40**

Die Cyclovoltammetrie an [7-7]Bitrovacenen **40** ergibt reversible Oxidationen und Reduktionen, die beide eine Redoxaufspaltung zwischen aufeinander folgenden Elektronentransferschritten aufweisen. Tab. 57 fasst das Ergebnis der Untersuchung zusammen und gibt zum Vergleich die entsprechenden Werte für [5-5]Bitrovacenen **10** <sup>4,5</sup> und Trovacenen **2** <sup>10</sup> selbst wieder. Das Cyclovoltammogramm ist in Abb. 69 dargestellt.



**Abb. 69:** Cyclovoltammogramm für [7-7]Bitrovacen **40**

Die Erstoxidation von [7-7]Bitrovacen **40** ist anders als bei [5-5]Bitrovacen **10** gegenüber der monomeren Verbindung TVC um 30 mV in die anodische Richtung verschoben, was konform geht mit dem Dipolcharakter der Trovacens **2**, dessen positive Seite auf dem Tropyliumring lokalisiert ist. Trovacen **2** zeigt daher in Abhängigkeit vom Substitutionsort jeweils entweder Donor- oder Akzeptorcharakter. So ist anodische Verschiebung des Redoxpotentials der Erstoxidation von [7-7]Bitrovacen **40** im Akzeptorcharakter der [7]Trovacenyleinheit begründet. Im Vergleich zu [5-5]Bitrovacen **10**, in dem die Verknüpfung der beiden Trovacenylreste an den Cyclopentadienylringen erfolgt, zeigen sich dagegen die Donoreigenschaften des Trovacens. In diesem Zusammenhang wäre die Untersuchung des noch unbekanntes [5-7]Bitrovacen **41** sehr aufschlußreich, da hier ein Donor-Akzeptorsystem vorläge.

Auf der Seite der Reduktion ist der Effekt ebenfalls zu beobachten, denn die anodische Verschiebung der ersten Reduktion von [7-7]Bitrovacen **40** beträgt gegenüber TVC selbst 140 mV. Zusätzlich wird die erhaltene gemischt-valente Spezies durch die Möglichkeit der Delokalisierung der negativen Ladung stabilisiert. Aufgrund der expandierten Natur der Vanadium-Orbitale im Radikal-Anion tritt diese Delokalisierung deutlicher in Erscheinung als beim Radikal-Kation, dessen Metall-Orbitale durch die positive Ladung kontrahiert werden. Die unterschiedliche Radialverteilung der Elektronendichte für metallzentrierte Kationen und Anionen spiegelt sich auch in der Grösse der Redoxaufspaltungen bei aufeinander folgenden Oxidationen und Reduktionen wieder, denn offensichtlich ist die Abstoßung gleichgeladener Zentren im Falle des Dianions grösser als des Dikations.

Gemeinsam mit der größeren Stabilisierung des Monoanions durch die bessere Delokalisierung der negativen Ladung führt dies dazu, dass für die Reduktionen eine Redoxaufspaltung von  $\delta E_{1/2} = 325$  mV, für die Oxidationen aber nur eine Aufspaltung von  $\delta E_{1/2} = 155$  mV zwischen den beiden Elektronentransferschritten gefunden wird. Gegenüber [5-5]Bitrovacen **10** ist mit der um über 100 mV größeren Redoxaufspaltung zwischen den beiden Reduktionen für [7-7]Bitrovacen **40** eine viel stärkere Metall-Metall-Wechselwirkung zu festzustellen. Das Gleichgewicht der Reaktion



liegt sehr weit auf der Seite der gemischt-valenten Spezies, wie sich aus der nach  $\ln K_c = \delta E_{1/2}(F/RT)$  <sup>104,105</sup> berechneten Komproportionierungskonstante  $K_c = 7.546 \cdot 10^6$  ersehen läßt. Der erhaltene Wert liegt um rund zwei Größenordnungen höher als im Fall von [5-5]Bitrovacen **10**. Dieser Unterschied ist interessanterweise im Falle der Oxidationen weniger ausgeprägt, denn die beiden Werte für  $\delta E_{1/2}$  weichen nur geringfügig voneinander ab. Entsprechend beträgt  $K_c$  für die Reaktion



nur  $K_c = 1906$ , so dass das Gleichgewicht wie bei [5-5]Bitrovacen **10** rechten Seite liegt. Insgesamt wird auch hierin die oben erläuterte und gewöhnlich bei zweikernigen Trovacenderivaten vorzufindende Beobachtung deutlich, dass die stärkeren Metall-Metall-Wechselwirkungen in den reduzierten Formen vorliegen.

Die Separierung der beiden Halbstufenpotentiale der Reduktionen (0/-1) und (-1/-2) von 325 mV und die Lage des oben genannten Gleichgewichts lassen die Erzeugung eines gemischt-valenten Radikal-Anions möglich erscheinen. Empirische Korrelationen der  $\delta E_{1/2}$ -Werte gemischt-valenter Verbindungen legen eine Einordnung des Radikal-Anions von [7-7]Bitrovacen an der Grenze vollständig delokalisierten Systeme nahe ( $\delta E_{1/2} > 350$  mV) <sup>44</sup>. Gleichwohl gibt der Wert der Redoxaufspaltung nur einen ersten Anhaltspunkt in diese Richtung an, denn die  $\delta E_{1/2}$ -Werte sind neben den Delokalisationsenergien durch eine komplexe Kombination von Solvatationsenergien und elektronischen Faktoren bestimmt <sup>200,104</sup>. Bei der Einordnung einer solchen hypothetischen Spezies in die Zeitskala einer spektroskopischen Untersuchungsmethode ist die hohe oxidative Empfindlichkeit bei einem Potential von -2.4 V allerdings als Problem anzusehen. Vor allem aus EPR-spektroskopischer Sicht bereitet das mögliche Vorliegen der spin-austauschgekoppelten Neutralverbindung zusammen mit der gemischt-valenten Spezies Schwierigkeiten. Immerhin gehen die für [7-7]Bitrovacen **40** aus der EPR-spektroskopischen und magnetochemischen Untersuchung erhaltenen Ergebnisse mit der cyclovoltammetrisch konstatierten starken intramolekularen Metallwechselwirkung dahingehend konform, dass die starke Austauschwechselwirkung J der Neutralverbindung mit der großen Redoxaufspaltung von  $\delta E_{1/2} = 325$  mV korreliert.

**Tab. 57:** Elektrochemische Daten für [7-7]Bitrovacen **40**, [5-5]Bitrovacen **10** und Trovacen **2** (Redoxpotentiale  $E_{1/2}$  [V], Peakseparationen  $\Delta E_p$  [mV], Peakstromverhältnisse  $r = i_{pa}/i_{pc}$  und Redoxaufspaltungen  $\delta E_{1/2}$  [mV]), gemessen in DME/0.1 M TBAP, vs. SCE,  $v = 0.1$  V/s,  $T = -35$  °C

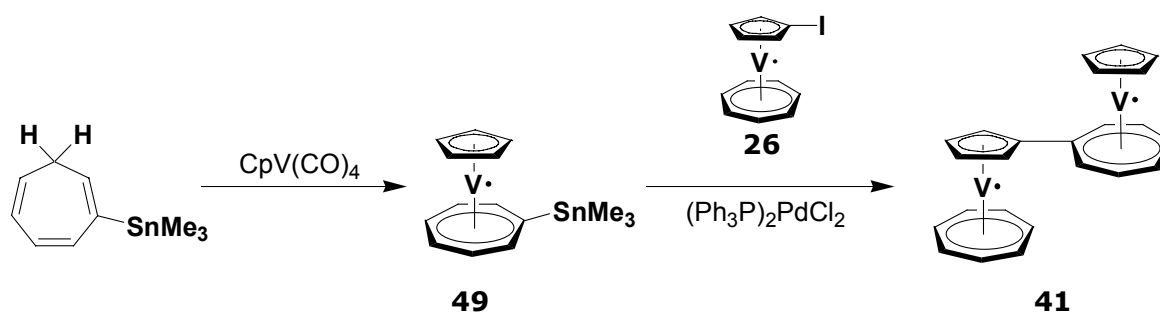
	<b>[7-7]Bitrovacen</b>	<b>[5-5]Bitrovacen</b>	<b>Trovacen</b>
$E_{1/2}^{(+/0)}$ [V]	+0.290	+0.217	+0.26
$\Delta E_p^a$ [mV]	80	62	64
$r = i_{pa}/i_{pc}$	1	1	0.93
$E_{1/2}^{(2+/+)}$ [V]	+0.445	+0.364	
$\Delta E_p^a$ [mV]	107	64	
$r = i_{pa}/i_{pc}$	1	1	
$\delta E_{1/2}^b$ [mV]	<b>155</b>	<b>147</b>	
$E_{pa}^c$ [V]	+1.069	+1.000	+1.03
$E_{1/2}^{(0/-)}$ [V]	-2.414	-2.484	-2.55
$\Delta E_p^a$ [mV]	80	60	66
$r = i_{pa}/i_{pc}$	1	1	1
$E_{1/2}^{(-/2-)}$ [V]	-2.739	-2.708	
$\Delta E_p^a$ [mV]	63	60	
$r = i_{pa}/i_{pc}$	1	1	
$\delta E_{1/2}^b$ [mV]	<b>325</b>	<b>224</b>	

<sup>a</sup>  $\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc})$     <sup>b</sup>  $\delta E_{1/2} = (E_{1/2}^{(n\pm 1/n\pm 2)} - E_{1/2}^{(n/n\pm 1)})$     <sup>c</sup> irreversibel

Insgesamt sind bei [7-7]Bitrovacen **40** die intermetallischen Wechselwirkungen im Vergleich mit allen bisher dargestellten Trovacenderivaten, bei denen die Verknüpfung an den Cyclopentadienylringen erfolgt, am stärksten ausgeprägt. Letzendlich kommt hierin die stärkere Mischung von Metall- und Ligandenorbitalen zum Ausdruck. Es stellt sich hier natürlich die Frage, wie die Einführung einer Trenngruppe zwischen den Tropyliumringen die intramolekulare Kommunikation moduliert. [7-7]Bitrovacen **40** ist in diesem Zusammenhang als Standard anzusehen, mit dem durch Brückenliganden getrennte Zweikernkomplexe verglichen werden müssen.

Ferner wäre ein Vergleich mit dem bisher noch nicht dargestellten [5-7]Bitrovacen **41** sehr aufschlußreich. Es ist zu vermuten, das die Verbindung aufgrund der Kombination verschiedener Ringgrößen im Brückenliganden in Bezug auf die magnetischen und elektrochemischen Eigenschaften eine Zwischenstellung einnimmt. Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Sequifulvalendiyl-Brücke, die einen ausgeprägten Donor-Akzeptor-Charakter aufweist, möglicherweise zu weiteren interessanten Eigenschaften führt, denn die meisten Sesquifulvalen-Komplexe weisen ungewöhnlich ausgeprägte nichtlineare optische Eigenschaften (NLO) auf<sup>182</sup>.

Eine denkbare Syntheseroute für **41** stellt die (katalysierte) Kreuzkupplung eines am Cycloheptatrienylring metallierten Trovacenderivates mit Iod-[5]trovacen **26** dar (s. Schema). Da eine selektive Metallierung des Cycloheptatrienylringes an Trovacen selbst präparativ bisher nicht möglich ist, erscheint es sinnvoll, zunächst ein metalliertes Cycloheptatrien-Derivat darzustellen und dieses dann in einem weiteren Schritt an ein Cyclopentadienyl-Vanadium-Fragment zu koordinieren. Möglicherweise gelingt so die Darstellung von Trimethylstannyl-[7]trovacen **49**, indem das bekannte 2-Trimethylstannyl-1-3-5-cycloheptatrien <sup>181,201</sup>, welches günstigerweise in vinyllischer Position funktionalisiert ist, mit  $\text{CpV}(\text{CO})_4$  **42** bei erhöhter Temperatur umgesetzt wird. Trimethylstannyl-[7]trovacen **49** ist auch als wichtiges Ausgangsprodukt für weitere 7-Ring-substituierte Trovacenderivate anzusehen.

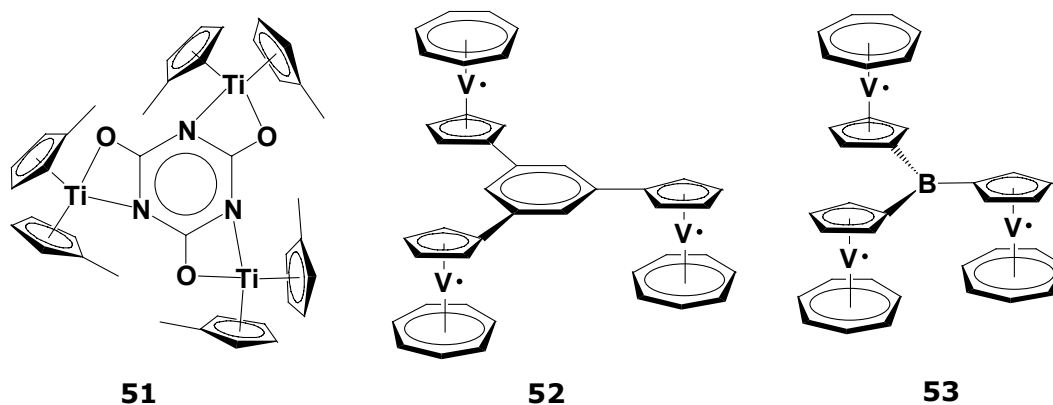




## 7. Triradikale des Trovacens

### 7.1 Einleitung

Moleküle mit mehr als zwei ungepaarten Elektronen, sogenannte Polyradikale, stellen aufgrund der ihrer möglichen kooperativen Eigenschaften ein weiteres interessantes Forschungsgebiet dar. Die weitaus meisten dieser Radikale stellen Tri- und Tettraradikale dar, die vor allem mit dem Ziel dargestellt werden, durch ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Spinzentren Materialien mit einem high-spin-Grundzustand zu erzeugen <sup>143</sup>. Während mittlerweile zahlreiche organische und anorganische Triradikale bekannt sind und detailliert untersucht wurden <sup>151,202</sup>, ist vergleichsweise wenig über Triradikale der Organometallchemie bekannt. Die einzigen charakterisierten Beispiele aus der Organometallchemie sind bislang das Tris[bis( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)titan(III)]cyanourat **51** <sup>203</sup>, das 1,3,5-Tri-([5]trovacenyl)benzol **52** <sup>4</sup> und das Tri-([5]trovacenyl)boran **53** <sup>6,7</sup>.



Dies ist insofern verwunderlich, weil beispielsweise organische Radikale aufgrund der starken Tendenz ungepaarter Elektronen zur Bildung konvalenter Bindungen und der damit verbundenen hohen chemischen Reaktivität nur bedingt zum Aufbau stabiler high-spin-Materialien geeignet sind. Vielversprechender erscheint die Übertragung des Konzepts auf die Darstellung von ferromagnetischen Koordinationsverbindungen, in denen die spintragenden Zentren Übergangsmetalle darstellen, welche durch organische Trenngruppen verschiedenster Art separiert sind. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Untersuchung der Eigenschaften solcher Materialien mittels EPR-Spektroskopie oft schon in flüssiger Lösung möglich ist, was hinsichtlich der thermischen Instabilität organischer Radikale als entscheidender Vorteil zu werten ist.

Andererseits ist für organische Radikale eine Reihe von Konzepten erarbeitet worden, die gewisse Aussagen über die Präferenz des Grundzustandes gestatten.

In Triradikalen ist die Natur der Austauschwechselwirkung die gleiche wie in Diradikalen<sup>1</sup> und ebenfalls der Modulation durch Abstände und Winkel zwischen den Spinzentren unterworfen. Der Übergang von Diradikalen zu Triradikalen kann aber zu neuartigem magnetischen Eigenschaften führen, je nach Anordnung der Spinzentren im Molekül.

Für ein Triradikal mit den Spins  $S_1$ ,  $S_2$  und  $S_3$ , die nicht linear sondern in der Art eines Dreiecks angeordnet sind, gilt der folgende Spin-Hamiltonoperator mit  $\alpha = J_2/J_1$  und  $J_1$  und  $J_2$  als Austauschwechselwirkungen zwischen den drei Spins<sup>204</sup>:

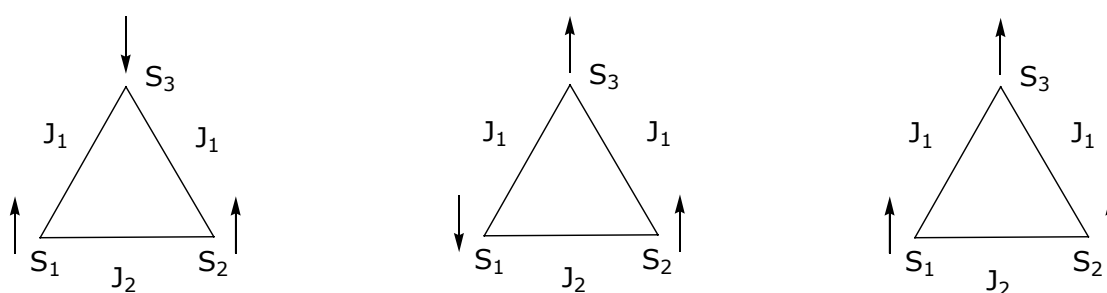
$$H = -2J_1(S_1S_2 + S_2S_3 + \alpha S_3S_1).$$

Die Beschreibung dieser Systeme erfolgt derart, dass zunächst zwei Spins gekoppelt werden und der dritte durch Addition hinzugefügt wird. Hierdurch werden im Rahmen der Produktdarstellung  $2^n$  Wellenfunktionen, wobei  $n$  die Anzahl der ungepaarten Elektronen darstellt, erhalten (also 8 Wellenfunktionen für ein Dreispinsystem). Als Gesamtspinfunktionen ergeben sich eine Quartettspinfunktion mit vierfacher Entartung und zwei zweifach entartete Dublettspinfunktionen, deren Eigenwerte durch die Anwendung des Hamiltonoperators erhalten werden. Die Kopplung zwischen den Elektronenspins wird in Abb. 71 schematisch verdeutlicht. Hierbei ist jeweils eine der zwei bzw. vier  $m_s$ -Wellenfunktionen zusammen mit den zugehörigen Energieeigenwerten angegeben.

$$E_{D1}(S = 1/2) = (2 - \alpha/2)J_1$$

$$E_{D2}(S = 1/2) = 3\alpha J_1/2$$

$$E_Q(S = 3/2) = (1 + \alpha/2)J_1$$



**Abb. 71:** Darstellung der Spinfunktionen und des Kopplungsschemas

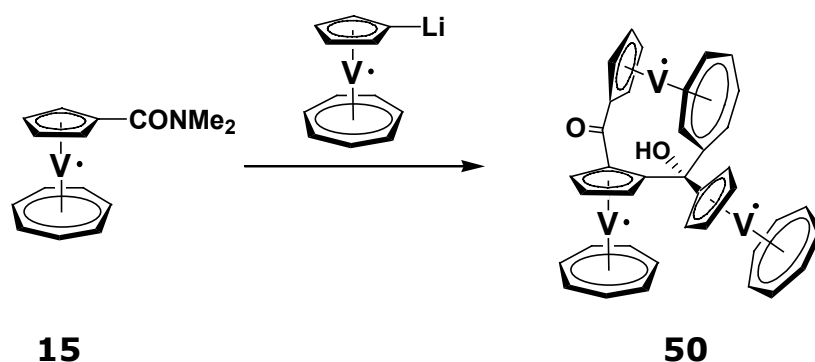
Koppeln die drei Elektronenspins ferromagnetisch, so ist der Quartettzustand der Grundzustand. Im Falle antiferromagnetischer Austauschkopplung durch  $J_1$  und  $J_2$  wird durch deren Größenverhältnis bestimmt, welche der beiden zweifach entarteten Dublettspinfunktionen den Grundzustand bildet. Für  $J_2 < J_1$  ( $\alpha < 1$ ) wird der Dublettzustand 1 Grundzustand, ist dagegen  $J_2 > J_1$  ( $\alpha > 1$ ), so wird der Grundzustand durch den Dublettzustand 2 repräsentiert. Im ersten Fall bewirkt also die stärkere

Austauschwechselwirkung  $J_1$  mit dem Spin  $S_3$  trotz der antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen  $S_1$  und  $S_2$  die parallele Anordnung der beiden Spins zueinander. Der Effekt wird als competing interaction bezeichnet.

Einen interessanten Fall stellt  $J_1 = J_2$  ( $\alpha = 1$ ) dar. Hier sind die beiden Dublettzustände energetisch entartet, die Dublett-Quartett-Aufspaltung  $\Delta E_{DQ}$  beträgt  $3J$  (dagegen ist für Diradikale die energetische Separierung zwischen Singulett- und Triplett-Zustand  $\Delta E_{ST} = 2J$ ). Sind die Dublettzustände die Grundzustände, so spricht man von Spinfrustration, weil trotz der gleich großen antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung zwischen allen drei Elektronenspins sich nicht alle antiparallel zueinander ausrichten können.

## 7.2 Synthese des dreikernigen Trovacenderivates **50**

Die Verbindung **50** wurde in niedriger Ausbeute bei der auf die Darstellung von Bis([5]trovacenyl)keton **32** zielenden Umsetzung von N,N-Dimethylaminocarbonyl-[5]trovacen **15** mit lithiiertem TVC gewonnen. Hierbei wurde eine Lösung von Trovacenyllithium zu einer auf  $-55\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von N,N-Dimethylaminocarbonyl-[5]trovacen gegeben. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes wurde ein schwierig aufzureinigendes Gemisch von dunkelgrünen, öligen Substanzen erhalten, aus dem neben sehr wenig Bis([5]trovacenyl)keton und einem weiteren grünen Öl schließlich die Substanz **50** als dunkelgrüner Feststoff isoliert wurde. Die Verbindung ist weniger gut in polaren Lösungsmitteln, dagegen etwas besser unter Erwärmen in Toluol oder Benzol löslich. Wird zu lange erwärmt, zersetzt sich die Verbindung langsam unter Abscheidung eines hellbraunen Feststoffs. Aus Toluol konnten nach längerer Lagerung bei Raumtemperatur dunkelgrüne, für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.



### 7.3 Kristallstruktur des Triradikals **50**

Die Verbindung **50** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und den Zellparametern  $a = 7.830(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.571(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 31.110(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.700(9)^\circ$ . Das Zellvolumen beträgt  $2818.2(6) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ .

Die Kristallstruktur von **50** zeigt ein sehr ungewöhnliches Verknüpfungsmuster der Trovacenyleinheiten, welches bislang nicht beobachtet wurde. Hier ist zum einen die zweifache Substitution der einen Trovacenyleinheit (TVC1) am Cyclopentadienylring, zum anderen die Verknüpfung einer weiteren Trovacenyleinheit (TVC3) einerseits am Cyclopentadienylring und zusätzlich am Tropyliumring über eine Carbinolbrücke zu den Cyclopentadienylringen der beiden anderen Trovacenyleinheiten (TVC1 und TVC2) zu nennen. Die drei Trovacenyleinheiten werden der Einfachheit halber entsprechend der Numerierung ihrer Zentralmetalle als TVC1, TVC2 und TVC3 bezeichnet. TVC1 ist am Cyclopentadienylring in 1,2-Position mit einer Carbonylgruppe bzw. Carbinolgruppe substituiert, von denen erstere mit dem Cyclopentadienylring von TVC3 verknüpft ist, während die Carbinolgruppe gleichzeitig mit dem Tropyliumring von TVC3 und dem Cyclopentadienylring von TVC2 verbunden ist. Die Carbinolgruppe bildet durch das Proton der Hydroxylgruppe eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zum Carbonyl-Sauerstoffatom aus ( $d(O1-O2) = 2.897(8) \text{ \AA}$ ). Die intramolekularen Metall-Metall-Abstände sind untereinander recht ähnlich und in Tab. 58 wiedergegeben.

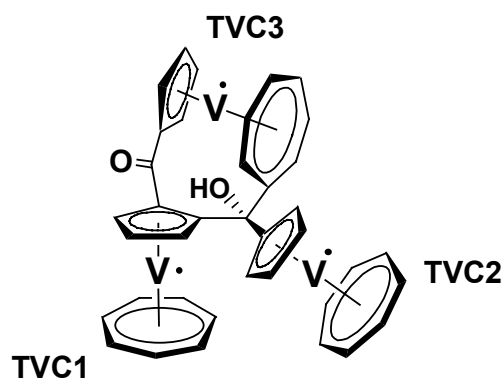
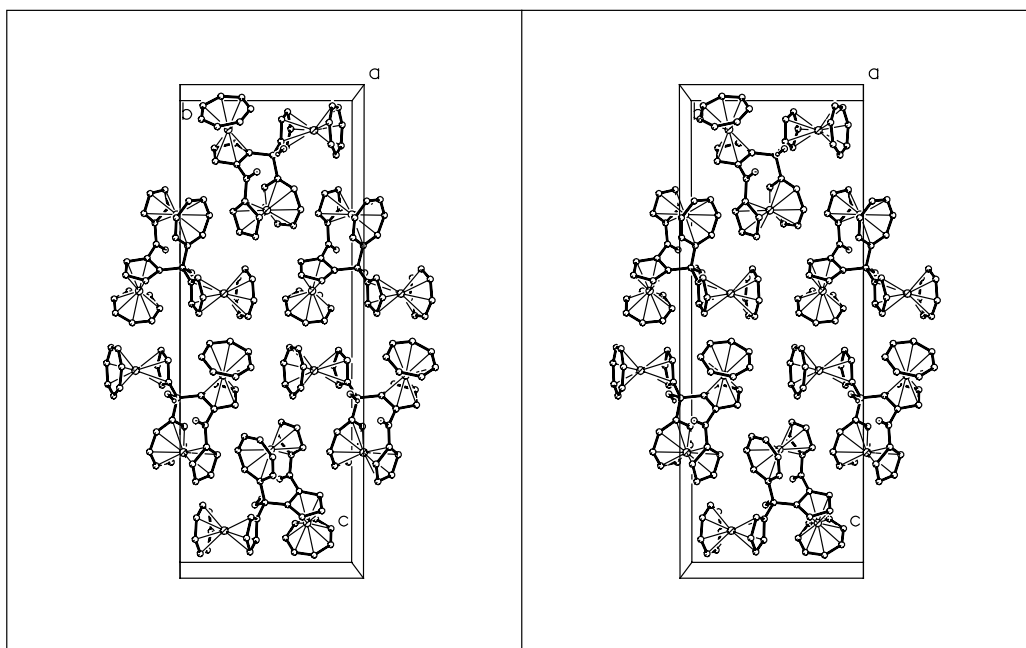
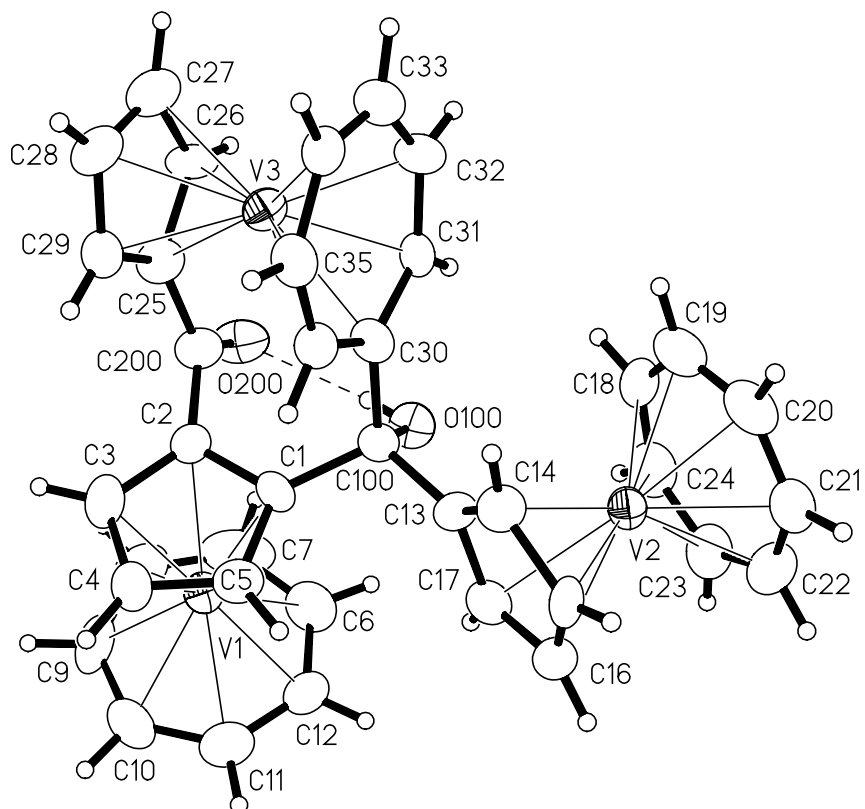


Abb. 72 gibt die Molekülstruktur der Verbindung sowie ein Stereobild der Elementarzelle wieder.



**Abb. 72:** Molekülstruktur und Stereobild der Elementarzelle von **50**

Tab. 58 gibt ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände wieder, während die Tab. 59 und 60 einige Bindungswinkel und Torsionswinkel zusammenfassen.

**Tab. 58:** Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände (Å) für **50**

V(1)-C(1)	2.310(6)	V(1)-C(6)	2.181(8)
V(1)-C(2)	2.281(8)	V(1)-C(7)	2.172(8)
V(1)-C(3)	2.237(8)	V(1)-C(8)	2.195(7)
V(1)-C(4)	2.257(7)	V(1)-C(9)	2.165(9)
V(1)-C(5)	2.283(6)	V(1)-C(10)	2.187(9)
<u>V(1)-Cp Centr.</u>	<u>1.926(3)</u>	V(1)-C(11)	2.190(8)
C(1)-C(2)	1.436(10)	V(1)-C(12)	2.185(8)
C(1)-C(5)	1.441(10)	<u>V(1)-Tr Centr.</u>	<u>1.460(4)</u>
C(2)-C(3)	1.420(11)	C(6)-C(7)	1.408(14)
C(3)-C(4)	1.407(10)	C(6)-C(12)	1.418(11)
C(4)-C(5)	1.405(11)	C(7)-C(8)	1.433(15)
		C(8)-C(9)	1.409(14)
<u>C-C Cp gemittelt</u>	<u>1.4240(44)</u>	C(9)-C(10)	1.405(12)
<u>C-C Tr gemittelt</u>	<u>1.4045(49)</u>	C(10)-C(11)	1.386(12)
		C(11)-C(12)	1.377(12)
V(2)-C(13)	2.285(8)		
V(2)-C(14)	2.284(8)	V(2)-C(18)	2.189(8)
V(2)-C(15)	2.243(7)	V(2)-C(19)	2.185(9)
V(2)-C(16)	2.248(8)	V(2)-C(20)	2.177(9)
V(2)-C(17)	2.248(8)	V(2)-C(21)	2.190(8)
<u>V(2)-Cp Centr.</u>	<u>1.908(4)</u>	V(2)-C(22)	2.176(9)
C(13)-C(17)	1.428(10)	V(2)-C(23)	2.180(8)
C(13)-C(14)	1.431(9)	V(2)-C(24)	2.204(7)
C(14)-C(15)	1.444(10)	<u>V(2)-Tr Centr.</u>	<u>1.459(4)</u>
C(15)-C(16)	1.408(11)	C(18)-C(24)	1.418(12)
C(16)-C(17)	1.420(10)	C(18)-C(19)	1.419(12)
		C(19)-C(20)	1.422(12)
<u>C-C Cp gemittelt</u>	<u>1.4266(49)</u>	C(20)-C(21)	1.402(12)
<u>C-C Tr gemittelt</u>	<u>1.4112(46)</u>	C(21)-C(22)	1.387(12)
		C(22)-C(23)	1.412(11)
V(3)-C(25)	2.223(7)	C(23)-C(24)	1.420(12)
V(3)-C(26)	2.264(6)		
V(3)-C(27)	2.326(8)	V(3)-C(30)	2.213(7)
V(3)-C(28)	2.290(9)	V(3)-C(31)	2.207(7)
V(3)-C(29)	2.232(8)	V(3)-C(32)	2.170(8)

<u>V(3)-Cp Centr.</u>	<u>1.917(4)</u>	V(3)-C(33)	2.185(8)
C(25)-C(29)	1.418(10)	V(3)-C(34)	2.191(7)
C(25)-C(26)	1.461(10)	V(3)-C(35)	2.160(6)
C(26)-C(27)	1.419(11)	V(3)-C(36)	2.175(7)
C(27)-C(28)	1.424(12)	<u>V(3)-Tr Centr.</u>	<u>1.459(4)</u>
C(28)-C(29)	1.391(11)	C(30)-C(31)	1.410(10)
		C(30)-C(36)	1.439(9)
<u>C-C Cp gemittelt</u>	<u>1.4256(49)</u>	C(31)-C(32)	1.391(11)
<u>C-C Tr gemittelt</u>	<u>1.4132(36)</u>	C(32)-C(33)	1.425(11)
		C(33)-C(34)	1.412(10)
C(1)-C(100)	1.526(10)	C(34)-C(35)	1.396(11)
C(30)-C(100)	1.566(9)	C(35)-C(36)	1.415(10)
C(13)-C(100)	1.502(9)		
O(100)-C(100)	1.437(7)	<u>V(1)-V(2)</u>	<u>6.175(2)</u>
O(100)-H(10B)	0.8400	<u>V(2)-V(3)</u>	<u>6.182(2)</u>
O(200)-H(10B)	2.08	<u>V(1)-V(3)</u>	<u>5.8054(19)</u>
C(2)-C(200)	1.489(10)		
C(25)-C(200)	1.465(10)	O(100)-O(200)	2.897(8)
O(200)-C(200)	1.228(9)		

**Tab. 59:** Ausgewählte Bindungswinkel (deg) für **50**

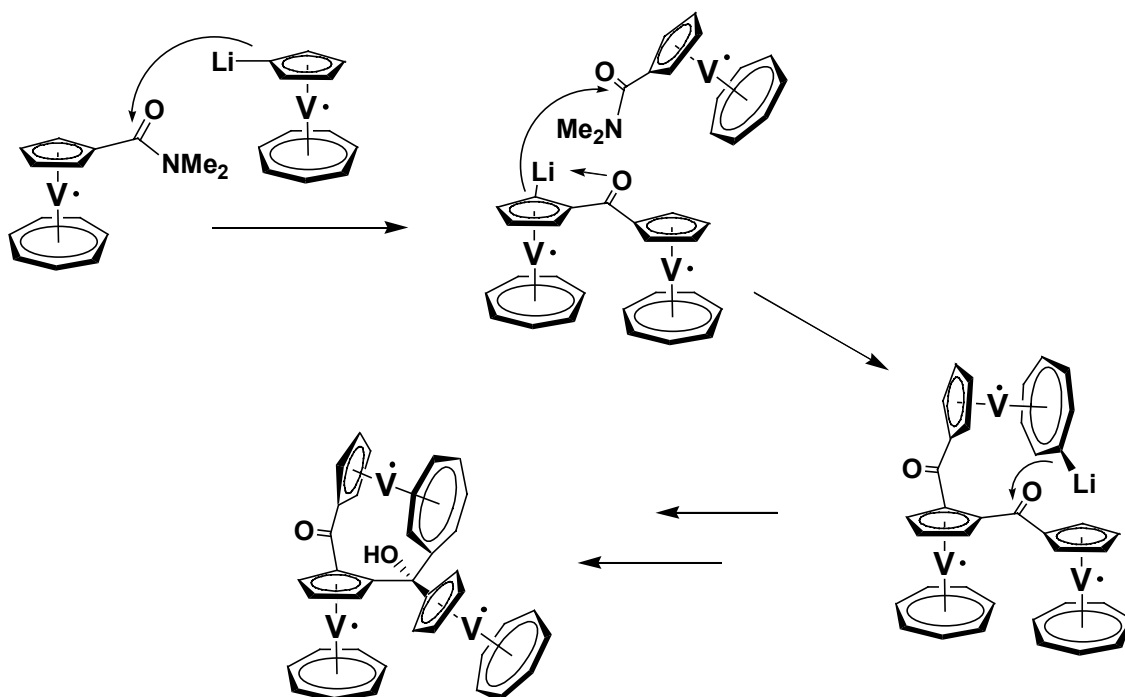
C(2)-C(1)-C(100)	123.3(6)	O(100)-C(100)-C(1)	110.1(5)
C(5)-C(1)-C(100)	129.0(6)	O(100)-C(100)-C(13)	106.5(6)
C(17)-C(13)-C(100)	124.5(6)	O(100)-C(100)-C(30)	111.6(5)
C(14)-C(13)-C(100)	128.6(6)	C(100)-O(100)-H(10B)	109.5
C(31)-C(30)-C(100)	118.5(6)	C(3)-C(2)-C(200)	130.2(7)
C(36)-C(30)-C(100)	114.8(6)	C(1)-C(2)-C(200)	122.0(7)
C(13)-C(100)-C(1)	110.7(6)	C(29)-C(25)-C(200)	128.3(7)
C(13)-C(100)-C(30)	108.7(5)	O(200)-C(200)-C(25)	121.3(6)
C(1)-C(100)-C(30)	109.2(6)	O(200)-C(200)-C(2)	122.6(7)
O(100)-H(10B)-O(200)	163.0	C(25)-C(200)-C(2)	115.8(6)

**Tab. 60:** Ausgewählte Torsionswinkel (deg) für **50**

C(17)-C(13)-C(100)-C(1)	68.3(9)	C(17)-C(13)-C(100)-O(100)	-51.3(9)
C(14)-C(13)-C(100)-C(1)	-102.8(8)	C(14)-C(13)-C(100)-O(100)	137.5(7)
C(17)-C(13)-C(100)-C(30)	-171.8(7)	C(2)-C(1)-C(100)-O(100)	-64.1(8)
C(14)-C(13)-C(100)-C(30)	17.1(10)	C(5)-C(1)-C(100)-O(100)	131.3(7)
C(2)-C(1)-C(100)-C(13)	178.5(6)	C(31)-C(30)-C(100)-O(100)	-11.6(8)

C(5)-C(1)-C(100)-C(13)	13.8(10)	C(36)-C(30)-C(100)-O(100)	167.8(6)
C(2)-C(1)-C(100)-C(30)	58.8(7)	C(29)-C(25)-C(200)-O(200)	176.8(8)
C(5)-C(1)-C(100)-C(30)	-105.8(8)	C(26)-C(25)-C(200)-O(200)	-18.0(11)
C(31)-C(30)-C(100)-C(13)	105.6(7)	C(29)-C(25)-C(200)-C(2)	-8.4(11)
C(36)-C(30)-C(100)-C(13)	-75.1(8)	C(26)-C(25)-C(200)-C(2)	156.8(7)
C(31)-C(30)-C(100)-C(1)	-133.6(6)	C(3)-C(2)-C(200)-O(200)	-116.7(10)
C(36)-C(30)-C(100)-C(1)	45.8(7)	C(1)-C(2)-C(200)-O(200)	70.1(10)
		C(3)-C(2)-C(200)-C(25)	68.6(11)
C(100)-C(1)-C(2)-C(200)	6.6(10)	C(1)-C(2)-C(200)-C(25)	-104.6(8)

Über die Frage nach dem Zustandekommen des ungewöhnlichen Verknüpfungsmusters können zwar nur Mutmaßungen angestellt werden, jedoch ist aufgrund der inversen Reaktionsdurchführung (Zugabe von Trovacenyllithium zum Trovacenyl[5]-carbonsäuredimethylamid **15**) und der Eigenschaften der Carboxamid-Gruppe folgender Reaktionsablauf denkbar, der auch die in gewisser Weise immer noch recht unklaren Verhältnisse der Lithiierung von Trovacen berücksichtigt. So kann nach der Erfahrung, dass das Ausmaß der Lithiierung von TVC in der Regel 50% nicht überschreitet, davon ausgegangen werden, dass Trovacenyllithium neben nicht umgesetztem n-BuLi wohl in leichtem Unterschub vorlag. Das folgende Schema versucht den beschriebenen Ablauf zu verdeutlichen.



Die 1,2-Substitution an TVC1 legt nahe, dass nach nucleophilem Angriff an der Carboxamid-Gruppe durch TVC-Li (TVC2) eine Art chelatkontrollierte „ortho-Metallierung“ an TVC1 stattfindet und das hieraus entstandene Carbanion ein weiteres Molekül



N,N-Dimethylaminocarbonyl-[5]trovacen (TVC3) angreift. Dimethylamid als Abgangsgruppe könnte ferner TVC3 am Tropyliumring deprotonieren, welcher anschließend die zuerst zwischen TVC1 und TVC2 gebildete Carbonylgruppe nucleophil angreift, so dass nach Hydrolyse die Carbinolfunktion gebildet wird. Die „ortho-Metallierung“ kann natürlich auch an TVC2 stattfinden.

## 7.4 Magnetische Untersuchungen an **50**

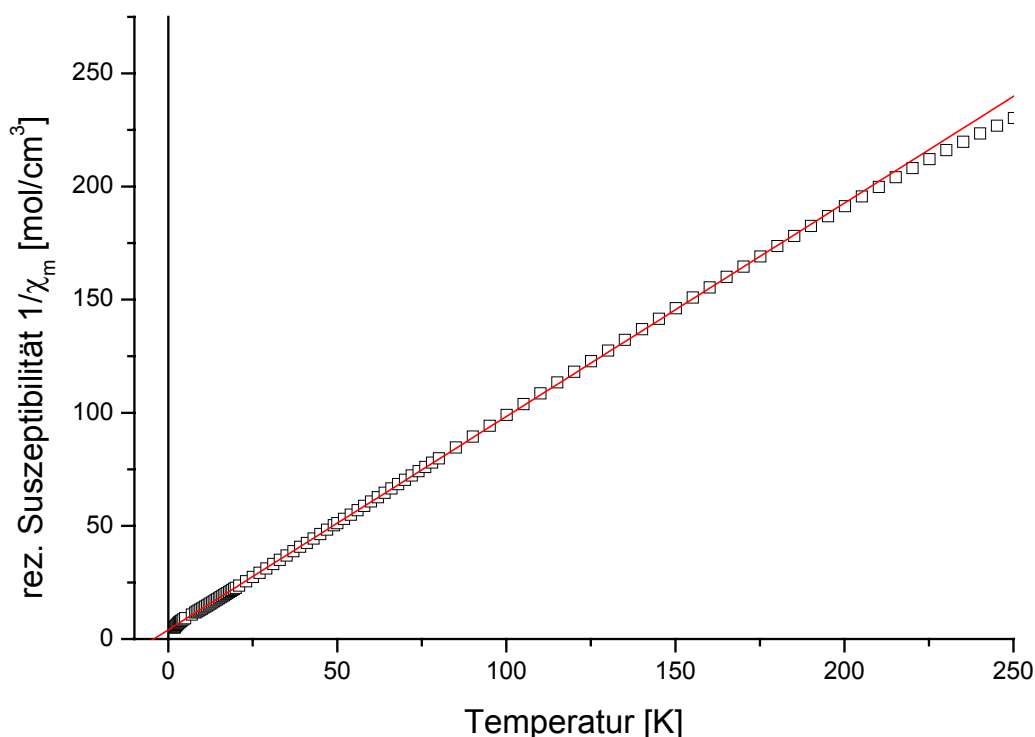
Die magnetische Suszeptibilität der Verbindung **50** wurde im Temperaturbereich von 1.8 K bis 300 K bei konstantem Magnetfeld von 10 kG gemessen<sup>94</sup>. Aus dem Verlauf der experimentellen Daten kann keine Wechselwirkung zwischen den Zentralmetallen festgestellt werden, obwohl der intermetallische Abstand nicht zu groß ist. Möglicherweise wird die Vermittlung der Spin-Spin Austauschwechselwirkungen durch das Verknüpfungsmuster, welches vor allem in Bezug auf TVC1 und TVC3 als starr angesehen werden muss, in der Weise gehindert, dass keine coplanare Anordnung der Cyclopentadienylringe und der verbrückenden Ligandenatome möglich ist. Dies trifft vor allem hinsichtlich der Carbonylgruppe zu, ferner kann die sp<sup>3</sup>-hybridisierte Carbinolgruppe als schlechte Kopplungseinheit in Bezug auf Elektron-Elektron Spin-Spin Austausch angesehen werden.

Der energetische Abstand zwischen Dublett- und Quartett-Zustand kann demnach durch  $|\Delta E_{DQ}| < 1.7 \text{ K}$  ( $1.1 \text{ cm}^{-1}$ ) angenähert werden, und liegt damit in der gleichen Größenordnung, wie für 1,3,5-Tris([5]trovacenyl)benzol **53**<sup>4</sup> gefunden wurde. Der Näherungswert von  $|\Delta E_{DQ}| < 1.1 \text{ cm}^{-1}$  liegt auch sehr nahe bei dem für Bis([5]trovacenyl)keton **32** gefundenen Wert mit  $\Delta E_{ST} = -1.18 \text{ cm}^{-1}$ , insofern sich der Vergleich durch das gemeinsame Strukturmerkmal der Carbonylbrücke anbietet.

Die Auftragung der reziproken experimentellen Suszeptibilität gegen die Temperatur kann durch lineare Regression mit dem Curie-Weiss-Gesetz für drei unabhängige ungepaarte Elektronen ( $3 \cdot S = \frac{1}{2}$ ) beschrieben werden. Die hierdurch erhaltenen Ergebnisse für die Curie-Konstante C, das Weiss-Feld  $\Theta_w$  und das magnetische Moment pro Vanadiumatom  $\mu_v$  sind in Tab. 61 zusammengefasst. Die graphische Darstellung der reziproken Suszeptibilität gibt Abb. 73 wieder.

**Tab. 61:** Ergebnisse der magnetischen Messung für **50**: Anpassung an das Curie-Weiss-Gesetz

C [ $\text{cm}^3\text{K/mol}$ ]	$\Theta_w$ [K]	$\mu_c$ [ $\mu_B$ ]	$\mu_v$ [ $\mu_B$ ]
1.060	-4.288	2.91	1.68



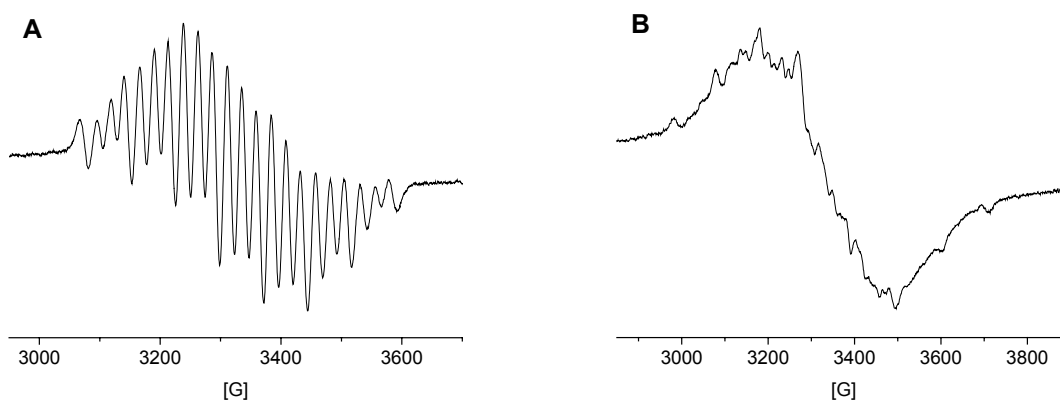
**Abb. 73:** Auftragung der reziproken experimentellen Suszeptibilität gegen die Temperatur und Anpassung an das Curie-Weiss-Gesetz

Das magnetische Moment pro Vanadiumatom nimmt einen etwas kleineren Wert an, als durch die spin-only-Formel erhalten wird. Durch das Weiss-Feld wird eine geringe intermolekulare Wechselwirkung von antiferromagnetischer Natur beschrieben.

## 7.5 EPR-Spektroskopie an **50**

Die Verbindung **50** wurde in flüssiger und glasartig erstarrter Lösung (Toluol) EPR-spektroskopisch untersucht. Hierbei wurden in flüssiger Lösung Spektren erhalten, die ein Hyperfeinaufspaltungsmuster von 22 Linien zeigen und damit eine Austauschwechselwirkung der drei ungepaarten Elektronen belegen. Der Linienabstand beträgt mit 2.38 mT etwa ein Drittel der <sup>51</sup>V-Hyperfeinkopplung eines monomeren Trovacenderivates. Da die Spektren in Bezug auf die Intensitätsverteilung der Hyperfeinlinien stark von der idealen Binominalverteilung abweichen, kann davon ausgegangen werden, dass sich das System nicht im Bereich des „schnellen“ Austauschs ( $J \gg a$ ) befindet. Die Spektren haben darüberhinaus große Ähnlichkeit mit den für

1,3,5-Tris([5]trovacenyl)benzol **52**<sup>4</sup> und Tris([5]trovacenyl)boran **53**<sup>7</sup> gefundenen. Eine Bestimmung der Austauschwechselwirkung für Triradikale des Trovacens durch Simulation der EPR-Spektren ist bis jetzt nicht möglich. Immerhin kann aufgrund der magnetischen Untersuchung davon ausgegangen werden, dass die Wechselwirkung sehr vermutlich als antiferromagnetisch einzuschätzen ist, da dies durch die negative Weiss-Konstante impliziert wird. Es ist zu vermuten, dass  $|J|$  den für Bis([5]trovacenyl)keton **32** erhaltenen Betrag kaum übersteigt, einerseits wegen der ungünstigen Überlappungsverhältnisse der verbrückenden Liganden und den Cyclopentadienylingen, welche an die spintragenden Zentren gebunden sind, andererseits wegen der bei einer antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung auftretenden Spin-Frustration (wenn die Anordnung der Spinzentren in **50** idealisierterweise als gleichschenkelig triangular angesehen wird), durch die in jedem der beiden entarteten Dublettzustände zwei Elektronen parallelen Spin annehmen müssen. Bei einem Übergang vom Zweispinsystem mit antiferromagnetischer Kopplung zu einem System mit drei ungepaarten Elektronen ist unter Beibehaltung einer antiferromagnetischen Kopplung eine Abnahme ihrer Stärke plausibel, da die Spinfrustration nicht zu perfekter Spinpaarung führen kann. In glasartig erstarrter Lösung wird ein durch vielfache Überlagerungen nur unvollständig aufgelöstes Spektrum erhalten, welches sich ebenfalls einer Auswertung entzieht.

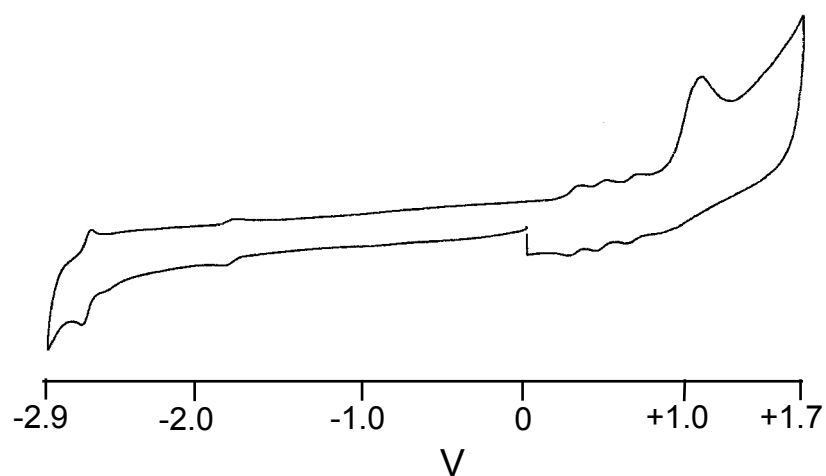


**Abb. 74:** A) Experimentelles EPR-Spektrum von **50** in flüssiger Lösung (Toluol) bei 320 K ( $f = 9.2444$  GHz), B) EPR-Spektrum in glasartig erstarrter Lösung bei 118 K ( $f = 9.2467$  GHz)

## 7.6 Cyclovoltammetrische Untersuchung

Die Verbindung zeigt bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung reversible Oxidationen und Reduktionen, von denen nur erstere eine Redoxaufspaltung zwischen aufeinanderfolgenden Redoxschritten aufweisen. Die erhaltenen Daten sind in Tab. 62 zusammengestellt.

Auf der Seite der Reduktion ist zunächst bei einem Halbstufenpotential von  $E_{1/2} = -1.782 \text{ V}$  eine reversible Reduktion zu erkennen, die einer ligandenzentrierten Elektronenübertragung auf die Carbonylgruppe zwischen TVC1 und TVC3 zuzuordnen ist. Sie ist gegenüber Bis([5]trovacenyl)keton **32** um 276 mV in die anodische Richtung verschoben, was seine Ursache in der mit dem Hydroxylproton der Carbinolgruppe gebildeten Wasserstoffbrückenbindung hat, da hierdurch eine Polarisierung und höhere Elektronenaffinität der C=O-Gruppe erfolgt. Ferner ist durch Konformation der Carbonylgruppe bezüglich der Cyclopentadienylring-Ebenen die Konjugation mit dem  $\pi$ -System der Ringe stark eingeschränkt, so dass die Donoreigenschaften der [5]Trovacenylsubstituenten nur zu geringem Anteil Einfluss nehmen können. Bei  $E_{\text{pa}} = -2.558 \text{ V}$  ist eine schwach ausgeprägte Schulter zu erkennen, die nicht zugeordnet werden kann. Die Reduktion der drei Vanadiumzentren erfolgt reversibel bei  $E_{1/2} = -2.664 \text{ V}$  und ist gegenüber Trovacen **2** selbst nicht erleichtert. Dass keine Redoxaufspaltung aufgelöst ist, drückt die geringe Tendenz zum aus, eine eintretende negative Ladung durch Delokalisierung zu stabilisieren, was auf die Konstitution des Moleküls zurückzuführen ist, welche die einzelnen Trovacen-Einheiten nahezu orthogonale Konformationen zwingt, so dass eine Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Systemen der einzelnen Ringliganden stark eingeschränkt ist.



**Abb. 75:** Cyclovoltammogramm für **50**

**Tab. 62:** Elektrochemische Daten für **50** (Redoxpotentiale  $E_{1/2}$  [V], Peakseparationen  $\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc})$  [mV], Peakstromverhältnisse  $r = i_{pa}/i_{pc}$  und Redoxaufspaltungen  $\delta E_{1/2}$  [mV]), gemessen in DME/0.1 M TBAP, vs. SCE,  $v = 0.1$  V/s,  $T = -35$  °C

	<b>50</b>	$\delta E_{1/2}^b$ [mV]
$E_{1/2}^{(+/0)}$ [V]	+0.293	
$\Delta E_p^a$ [mV]	62	
$r = i_{pa}/i_{pc}$	1	
		<b>162</b>
$E_{1/2}^{(2+/+)}$ [V]	+0.455	
$\Delta E_p^a$ [mV]	74	
$r = i_{pa}/i_{pc}$	1	
		<b>191</b>
$E_{1/2}^{(3+/2+)}$ [V]	+0.646	
$\Delta E_p^a$ [mV]	52	
$r = i_{pa}/i_{pc}$	1	
$E_{pa}^c$ [V]	+1.060	
$E_{1/2}^{(0/-)}$ [V]	-1.782	
$\Delta E_p^a$ [mV]	64	
$r = i_{pa}/i_{pc}$	1	
$E_{pa}^c$ [V]	-2.558	
$E_{1/2}^{(-/4-)}$ [V]	-2.644	<b>n. a.</b>
$\Delta E_p^a$ [mV]	72	
$r = i_{pa}/i_{pc}$	1	

<sup>a</sup>  $\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc})$     <sup>b</sup>  $\delta E_{1/2} = (E_{1/2}^{(n\pm 1/n\pm 2)} - E_{1/2}^{(n/n\pm 1)})$     <sup>c</sup> irreversibel

Im Gegensatz zur Reduktion erfolgt die Oxidation der drei Vanadiumzentren in drei wohl voneinander separierten Redoxschritten im Abstand von 162 mV und 191 mV, entsprechend der drei durch ihre Umgebung unterschiedlichen Trovaceneinheiten. Die erste Oxidation kann TVC2 zugeordnet werden, da die Substitution durch eine Carbinolfunktion erfahrungsgemäß nur einen geringen Einfluss auf die Oxidation hat (s. o.). Entsprechend ist die Oxidation zum Monokation gegenüber Trovacen nur geringfügig anodisch verschoben. Die reversible Zweitoxidation wird TVC3 zugeordnet, die dritte Oxidation zum Triktion dagegen TVC1, weil dieses zwei elektronenziehende Substituenten am Cyclopentadienyling aufweist und den kürzesten intermetallischen Abstand zu dem (oxidierten) TVC3 einnimmt. Hierbei wird angenommen, dass die positiven Ladungen („Loch-Injektion“) nacheinander möglichst an weit separierten Positionen stattfinden. Bemerkenswert für ein Trovacenderivat ist die dritte reversible

Oxidation zum Trikation bei einem Potential von  $E_{1/2} = +0.646$  V. Bei  $E_{pa} = 1.06$  V ist die übliche irreversible Oxidation zu beobachten.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass das dreikernige Trovacenderivat **50**, welches ein recht ungewöhnliches Verknüpfungsmuster der drei Trovaceneinheiten miteinander aufweist, insgesamt besehen eine Reihe von interessanten Eigenschaften zeigt. Die intramolekulare Elektron-Elektron Spin-Spin Austauschwechselwirkung ist trotz der vergleichsweise geringen intermetallischen Abstände nur schwach ausgeprägt, was vor allem auf die nahezu orthogonale Anordnung der Trovaceneinheiten im Molekül zurückzuführen ist, die eine Spin-Polarisation zwischen den  $\pi$ -Systemen der ringförmigen Liganden erschwert. Dies ist wohl auch die Ursache für die geringe Tendenz zur Stabilisierung negativer Ladungen durch Delokalisation, zumal diese auf nichtbindende Orbitale übertragen werden, die nur geringen Ligandencharakter aufweisen. Die cyclovoltammetrische Untersuchung zeigt aber außerdem, dass die sukzessive Entfernung von Elektronen aus dem Molekül mit zunehmender positiver Gesamtladung erschwert wird. Die intermetallischen Wechselwirkungen sind auf eine Kombination der durch die elektronenziehenden Substituenten ausgeübten Effekte und der zunehmend festeren Bindung der einsamen Elektronen zurückzuführen.



Ziel der Arbeit war es, den Einfluß verschiedener organischer Trenngruppen auf die Austauschwechselwirkung  $J$  in metallorganischen Mehrspinsystemen zu untersuchen. Dabei wurde der Frage nachgegangen, wie sich C-C-Dreifachbindungen, C-C-Doppelbindungen und C-C-Einfachbindungen in ihrer Fähigkeit unterscheiden, eine Elektron-Elektron Spin-Spin Austauschwechselwirkung zwischen den spintragenden Trovaceneinheiten zu vermitteln. Ferner wurde untersucht, welchen Einfluß das Substitutionsmuster einer C-C-Doppelbindung (*cis*, *trans*, geminal) auf die Austauschwechselwirkung  $J$  zwischen den spintragenden Zentren hat.

Die Untersuchung der Austauschwechselwirkung  $J$  erfolgte durch EPR-Spektroskopie und durch die Messung der magnetischen Suszeptibilität. Die intermetallischen Wechselwirkungen konnten zusätzlich durch die Cyclovoltammetrie anhand der Redoxaufspaltung  $\delta E_{1/2}$  zwischen aufeinanderfolgenden Oxidationen und Reduktionen der Zentralmetalle untersucht werden.

Die durch C-C-Dreifachbindungen verknüpften zweikernigen Derivate Bis([5]trovacenyl)acetylen **23**, 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** und 1,4-Bis([5]trovacenylethynyl)benzol **25** konnten durch Pd-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen von Ethynyl-[5]trovacen **22** und Iod-[5]trovacen **26** dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Durch die Messung der magnetischen Suszeptibilitäten wurden für alle drei Verbindungen antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen gefunden, die EPR-spektroskopisch genau untersucht wurden. Hier konnten die intramolekularen Austauschkopplungen für **23**, **24** und **25** zu  $J = -0.92 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J = -0.56 \text{ cm}^{-1}$  und  $J = -0.0075 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt werden, welche folglich eine betragsmäßige Abnahme der Spin-Spin-Wechselwirkungen mit zunehmender Länge der organischen Brücke zeigen. Im Fall von **25** wurde so eine Wirksamkeit der Austauschkopplung über einen Abstand von  $17.27 \text{ \AA}$  hinweg nachgewiesen. Für 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin **24** wurde durch die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften festgestellt, dass im Festkörper stärkere intermolekulare Wechselwirkungen vorliegen als in Lösung, denn hier konnte ein Wert von  $J = -3.84 \text{ cm}^{-1}$  erhalten werden. Mittels Cyclovoltammetrie konnte nur für Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** eine deutliche intermetallische Wechselwirkung diagnostiziert werden, die durch eine Redoxaufspaltung von  $\delta E_{1/2} = 150 \text{ mV}$  zwischen den metallzentrierten Reduktionen zum Ausdruck kommt. Die Cyclovoltammogramme der Verbindungen **24** und **25** weisen dagegen auf eine Redoxaktivität der Brückenligandensysteme im Bereich der Reduktionspotentiale der Vanadiummetalle hin. Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** steht in der Stärke der intermetallischen Wechselwirkungen den ethylenverbrückten Bis([5]trovacenyl)komplexen nahe.

Die Synthese der zweikernigen Trovacenylkomplexe E- und Z-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen **E-30**, **Z-30** und 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen **31** ermöglichte ein detailliertes Studium der durch das Substitutionsmuster der Doppelbindung

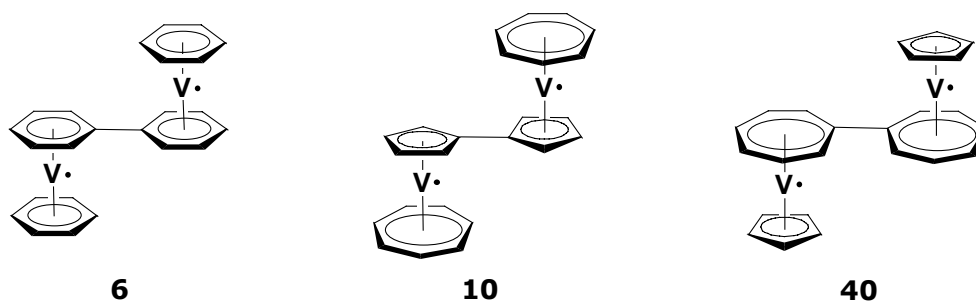


beeinflußten Austauschwechselwirkung zwischen den beiden Trovaceneinheiten. Ausgehend von Acetyl-[5]trovacen **13** konnten **E-30** und **Z-30** durch die *McMurry*-Kupplung, 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen **31** durch die Umsetzung mit lithiiertem Trovacen gewonnen werden. Alle drei Verbindungen wurden strukturell charakterisiert. Bei der Untersuchung der drei Verbindungen durch EPR-Spektroskopie wurden unterschiedlich starke Elektron-Elektron Spin-Spin Austauschwechselwirkungen festgestellt, die in allen Fällen antiferromagnetischer Natur waren. Die gefundene Abstufung  $J(\mathbf{31}) > J(\mathbf{E-30}) > J(\mathbf{Z-30})$ , die sich in den jeweiligen J-Werten von  $J = -1.202 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J = -1.017 \text{ cm}^{-1}$  und  $J = -0.052 \text{ cm}^{-1}$  manifestiert, konnte auch durch die systematische Untersuchung der drei Verbindungen mittels Cyclovoltammetrie und der Messung der magnetischen Suszeptibilitäten im Festkörper aufgeklärt werden. So wurde erkannt, dass die unterschiedlich starken Austauschwechselwirkungen in **E-30** und **Z-30** auf die gegenseitige sterische Beeinflussung der spintragenden Trovaceneinheiten in **Z-30** zurückgeführt werden können. Diese ist für die auf der gleichen Seite der C-C-Doppelbindung befindlichen Trovacenylreste so stark, dass eine coplanare Anordnung der Cyclopentadienylringe und der C-Atome der Doppelbindung nicht möglich ist. Die hieraus resultierenden ungünstigen Überlappungsverhältnisse der  $\pi$ -Orbitale von C-C-Doppelbindung und Cp-Ringen führen zu einer erheblichen Verminderung der Spin-Spin-Kopplung zwischen den beiden ungepaarten Elektronen. Diese Konformationsabhängigkeit der Austauschwechselwirkung in **Z-30** kommt bei höherer Temperatur in den EPR-Spektren durch eine Linienbreitenalternanz zum Ausdruck. Die stärkeren intermetallischen Wechselwirkungen in **E-30** werden auch in der größeren Redoxaufspaltung von  $\delta E_{1/2} = 170 \text{ mV}$  gegenüber  $\delta E_{1/2} = 130 \text{ mV}$  bei **Z-30** deutlich. Insgesamt nimmt die Verbindung Bis([5]trovacenyl)acetylen **23** im Hinblick auf das Ausmaß der intermetallischen Kommunikation eine Zwischenstellung zwischen **E-30** und **Z-30** ein, was auf eine etwas günstigere energetische Anpassung der Ethylengruppenorbitale an die  $\pi$ -Orbitale der Cyclopentadienylringe des Trovacens hindeutet.

Im Fall von **E-30** und **31** sind der coplanaren Anordnung von Cyclopentadienylringen und verbrückenden C-Atomen keine Einschränkungen sterischer Art auferlegt. Die Verknüpfung der beiden Trovacenyleinheiten in **31** über nur ein  $sp^2$ -hybridisiertes C-Atom führt zu einer vergleichsweise starken Austauschenergie. In Bis([5]trovacenyl)keton **32** konnte ein geometrisches Analogon zu 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen **31** gefunden werden, welches zusätzlich das Studium der über einen Carbonylliganden vermittelten intermetallischen Wechselwirkungen ermöglichte. Bis([5]trovacenyl)keton **32** wurde durch die Reaktion von Trovacenyllithium mit N,N-Dimethylcarbonylchlorid erhalten und konnte kristallisiert werden. Für **32** wurde eine Austauschkopplung von  $J = -0.74 \text{ cm}^{-1}$  gefunden, worin der Einfluss des elektronegativeren Sauerstoffatoms gegenüber der Methylengruppe in 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen **31** zum Ausdruck

kommt. Die Ergebnisse der Cyclovoltammetrie spiegeln ferner die Akzeptoreigenschaften des Brückenliganden wieder; hier besteht eine Möglichkeit zur Delokalisation von Elektronen, was sich in der Redoxaufspaltung  $\delta E_{1/2}$  von 190 mV zwischen den Reduktionen der beiden Zentralmetalle verdeutlicht.

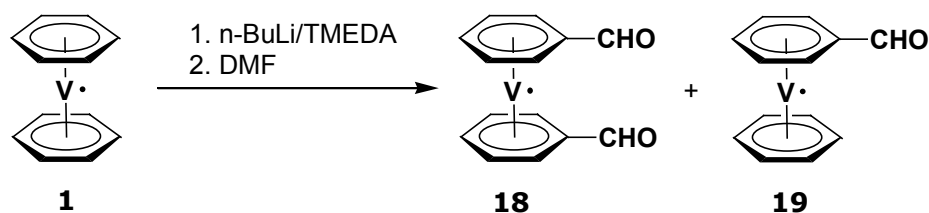
Eine deutliche Schwächung der intermetallischen Wechselwirkungen zwischen den Trovaceneinheiten ist beim Übergang vom ungesättigten zum gesättigten Brückensystem zu verzeichnen. Dies konnte an dem zweikernigen Trovacenylderivat 1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan **37** gezeigt werden, welches durch reduktive Kupplung von Trovacenyl[5]methanol **38** gewonnen wurde. Die antiferromagnetische Austauschwechselwirkung beträgt nur  $J = -0.52 \text{ cm}^{-1}$  und korrespondiert mit einer kleinen Redoxaufspaltung von nur  $\delta E_{1/2} = 82 \text{ mV}$ . An **37** wird die Bedeutung des Polarisationsmechanismus durch die  $\pi$ -Bindungen für die Größe der Austauschwechselwirkung deutlich.



An dem zu  $\mu$ -( $\eta^6$ : $\eta^6$ -Biphenyl)-bis[( $\eta^6$ -benzol)vanadium] **6** und [5-5]Bitrovacen **10** isomeren [7-7]Bitrovacen **40**, welches ein weiteres Zielmolekül dieser Arbeit darstellt und in dem die beiden Spinzentren durch den Bicycloheptatrienyl-Liganden verknüpft sind, konnte der Einfluss des Verknüpfungsortes auf die intermetallischen Wechselwirkungen in zweikernigen Trovacenderivaten untersucht werden. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität ergab eine starke antiferromagnetische Austauschwechselwirkung von  $J = -24.05 \text{ cm}^{-1}$ . Der im Vergleich zu [5-5]Bitrovacen ( $J = -2.78 \text{ cm}^{-1}$ ) große Betrag von  $J$  spiegelt die unsymmetrische Spindichteverteilung im Trovacenmolekül wieder, welches eine größere Spinpopulation an den Protonen des Tropyliumringes als an denen des Cyclopentadienylringes aufweist. Die Molekülorbitale des Tropyliumringes mischen stärker mit den Orbitalen des Zentralmetalls. Da der Schwerpunkt der Spindichteverteilung in Richtung der Cycloheptatrienylringe verschoben ist, wurde EPR-spektroskopisch eine gegenüber **6** und **10** größere Nullfeldaufspaltung für **40** gefunden ( $D = 0.017 \text{ cm}^{-1}$ ). Durch die Nullfeldaufspaltung konnte ein interelektronischer Abstand von  $r = 5.29 \text{ \AA}$  berechnet werden. Aus der cyclovoltammetrischen Untersuchung wird durch die Redoxaufspaltung von  $\delta E_{1/2} = 325 \text{ mV}$  eine hohe Stabilität des gemischt-valenten Radikal-Anions impliziert.

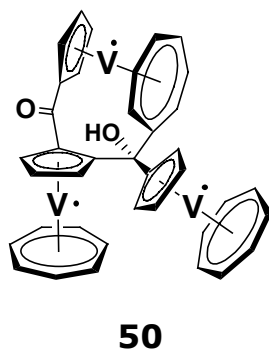
Im Zuge der präparativen Arbeiten konnten neben den erwähnten Verbindungen Iod-[5]trovacen **26**, Ethinyl-[5]trovacen **22** und Hydroxymethyl-[5]trovacen **38** die bislang

unbekannten Trovacenderivate Trovacen[5]aldehyd **12**, N,N-Dimethylaminocarbonyl-[5]trovacen **15**, Vinyl-[5]trovacen **29** und Diphenylhydroxymethyl-[5]trovacen **39** erhalten und charakterisiert werden. An **12**, **15** und **39**, konnten Kristallstrukturanalysen durchgeführt werden, und alle monomeren Verbindungen wurden mit Ausnahme von **26** sowohl EPR-spektroskopisch wie auch cyclovoltammetrisch untersucht. Sie stellen typische Vertreter monomerer Trovacenylradikale dar, deren Redox- und EPR-Eigenschaften durch die jeweiligen Substituenten am Cyclopentadienylring beeinflusst werden. Trovacen[5]aldehyd **12** und Ethinyl-[5]trovacen **22** sowie Iod-[5]trovacen **26** haben sich als wichtige Zwischenprodukte bei der Synthese der zweikernigen Derivate erwiesen. Sie sind neben Vinyl-[5]trovacen **29** und Trovacen **2** selbst auch als monomere Referenzmoleküle aufzufassen, auf welche bei den jeweiligen experimentellen Messergebnissen an den zweikernigen Derivaten Bezug genommen werden konnte. Die beiden carbonylsubstituierten Derivate des Bis( $\eta^6$ -benzol)vanadiums **1** Bis(formyl- $\eta^6$ -benzol)vanadium **18** und (Formyl- $\eta^6$ -benzol)( $\eta^6$ -benzol)vanadium **19** konnten dargestellt und EPR-spektroskopisch untersucht werden. Von **18** konnte eine Kristallstruktur erhalten werden.



Beide Verbindungen wurden mit der Absicht dargestellt, zweikernige, ethylenverbrückte Derivate des Bis( $\eta^6$ -benzol)vanadiums durch reduktive Kupplung zu synthetisieren. Beide Verbindungen sind jedoch bei Raumtemperatur und in Donorlösungsmitteln nicht lange stabil. Die Verbindung **18** zersetzte sich unter den Bedingungen des Kupplungsexperimentes vollständig.

Die dreikernige Trovacenylverbindung **50** stellt eines der wenigen Triradikale des Trovacens dar. Sie zeigt ein sehr ungewöhnliches Verknüpfungsmuster der Trovacenyleinheiten und bildet eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe und dem Hydroxylsauerstoffatom der tertiären Carbinolgruppe aus. Sie wurde bei einer Reaktion von lithiiertem Trovacen mit N,N-Dimethylaminocarbonyl-[5]trovacen **15** erhalten und konnte kristallisiert werden.



Das EPR-Spektrum entspricht mit dem Hyperfeinaufspaltungsmuster von 22 Linien einem austauschgekoppelten Triradikal. Die magnetische Untersuchung impliziert eine schwache antiferromagnetische Austauschwechselwirkung, so dass auf das Vorliegen des Phänomens der Spinfustration geschlossen wurde. Vergleichsweise starke intermetallische Wechselwirkungen wurden durch die Cyclovoltammetrie gefunden, denn die Redoxaufspaltungen zwischen den drei aufeinanderfolgenden Oxidationen betragen  $\delta E_{1/2} = 162 \text{ mV}$  und  $\delta E_{1/2} = 191 \text{ mV}$ . Dies ist ein für mehrkernige Trovacenderivate insofern bemerkenswerter Befund, als in der Regel nur die Reduktionen der Zentralmetalle eine Redoxaufspaltung aufweisen. Die genauen Ursachen dieses Verhaltens bedürfen noch einer weiteren Untersuchung.

## 9. Experimenteller Teil

### 9.1 Methodisches

Sofern nicht anders beschrieben, wurden alle Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff oder Argon) in Standard *Schlenk*-technik durchgeführt. Der dazu verwendete Stickstoff wurde mittels eines BTS-Katysators von Sauerstoff befreit; weitere Verunreinigungen wurden durch anschließendes Hindurchleiten durch Kaliumhydroxid, Silicagel, Magnesiumperchlorat und Phosphorpentoxid entfernt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden durch mehrtägiges Kochen mit geeigneten Trockenmitteln in Umlaufapparaturen absolutiert und mit Inertgas gesättigt.

Diethylether, Petrolether(40/60) wurden mit Kalium-Natrium-Legierung/Benzophenon bis zur Blaufärbung unter Rückfluß gekocht.

Tetrahydrofuran wurde nach Vortrocknung über Kaliumhydroxid mehrere Tage mit Calciumhydrid gekocht. Nach Destillation wurde mehrere Tage mit Kalium-Natrium-Legierung unter Rückfluß gekocht.

Benzol wurde mit Kalium, Toluol mit Natrium unter Rückfluß gekocht.

Dichlormethan wurde mit Calciumhydrid oder Phosphorpentoxid unter Rückfluß gekocht.

Dimethylformamid wurde nach azeotroper Destillation mit Toluol und Wasser über Calciumhydrid unter Rückfluß gekocht und im Vakuum abdestilliert.

Methylcyclohexan wurde mit Kalium/Benzophenon unter Rückfluß gekocht.

Methanol wurde mit Magnesium getrocknet.

Triethylamin wurde mit Calciumhydrid unter Rückfluß gekocht.

Dimethoxyethan wurde für Synthesen über Kaliumhydroxid vorgetrocknet, destilliert und mit Kalium/Benzophenon unter Rückfluß gekocht. Für cyclovoltammetrische Messungen wurde nach Vortrocknung über Kaliumhydroxid mehrere Male destilliert und mit Calciumhydrid unter Rückfluß gekocht und nochmals über eine 50 cm lange Kolonne destilliert. Bei der Verwendung von Dimethoxyethan (HPLC grade, 99,9%, *Aldrich*) wurde ca. eine Stunde mit Natrium unter Rückfluß gekocht und abdestilliert. Das Lösungsmittel wurde anschließend mit Argon gesättigt.

Diethylenglycoldimethylether wurde mehrere Tage mit Calciumhydrid gerührt und im Vakuum abdestilliert.

Methyltetrahydrofuran wurde mit Kaliumhydroxid vorgetrocknet und anschließend über Kalium-Natrium-Legierung aufbewahrt.

Pyridin wurde mit Calciumhydrid unter Rückfluß gekocht.

Tetramethylethyldiamin (TMEDA) wurde mit Calciumhydrid unter Rückfluß gekocht.

Wasser (entionisiert) wurde durch dreimaliges Aufkochen und Abkühlen unter Inertgas und anschließende Destillation von Sauerstoff befreit.

Alle Reagenzien wurden vor Gebrauch sorgfältig entgast und gegebenenfalls unter Stickstoff destilliert. Verd. HCl, 1M Ammoniumchlorid-Lösung, etc. wurden mit entgastem Wasser hergestellt und ferner durch Einleiten von Stickstoff desoxygeniert.

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 der Fa. *Merck* und der Fa. *Fluka* einen Tag bei 80 °C/0.02 Torr von Feuchtigkeit und Sauerstoff befreit. Aluminiumoxid neutral (0%) der Fa. *Macherey-Nagel* und der Fa. *Fluka* wurde einen Tag bei 150-170 °C/0,02 Torr behandelt und gegebenenfalls mehrere Stunden vor Gebrauch mit der entsprechenden Menge entgastem Wasser desaktiviert.

## 9.2 Physikalische Untersuchungsmethoden

### Massenspektroskopie

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit einem Gerät CH 7(EI-MS) der Fa. *Varian* MAT. Die Proben wurden zuvor unter Schutzgas in einer speziellen Glasapparatur in kleine Tiegel gefüllt, in denen sie bis zur Messung aufbewahrt wurden.

### Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden als Verbrennungsanalysen im Sauerstoffstrom nach Dumas an einem *Haereus* CHN-Rapid-Elementaranalysator von der Routineanalytik-Abteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Die Proben wurden unter Schutzgas in einer speziellen Apparatur in kleine Zinntiegel gefüllt, welche anschließend durch Zuklemmen luftdicht kaltverschweißt wurden.

### Cyclovoltammetrische Messungen

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden in einer speziell angefertigten Messzelle durchgeführt. Als Arbeitselektrode wurde eine 2 mm Glas-Karbon-Millielektrode (Modell G0229) der Fa. *EG&G GmbH*, als Referenz eine gesättigte Kalomelektrode (SCE) und als Hilfselektrode eine Platinelektrode verwendet. Die Messungen wurden routinemäßig unter Zusatz von 0.95 g TBAP (purissimum, *Fluka*) in ca. 25 ml DME bei -40 °C unter Argon durchgeführt. Als Messapparatur dienten Komponenten der Fa. *Amel* (Potentiostat Model 552, Funktionsgenerator Model 568 und Mehrzweckeinheit Modell 563). Die Messkurven wurden mit Hilfe eines digitalen Speicheroszilloskops Model 3091 der Fa. *Nicolet* aufgezeichnet und auf einem XY-Schreiber Modell BD90 der Fa. *Kipp und Zonen* ausgegeben. Bei allen vermessenen Verbindungen wurde der iR-bedingte Spannungsabfall soweit möglich mit Hilfe einer Kompensationsschaltung minimiert.

### IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden von der IR-Abteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg am Interferometer IFS 88 der Fa. *Bruker* aufgenommen.

### EPR-Spektroskopie

Die Proben wurden in einem geeigneten Lösungsmittel (z.B. Toluol, MTHF) gelöst, filtriert, und in ein Glasrohr oder dünnwandiges Quarzrohr ( $\varnothing$  4 mm) überführt. Die Proben wurden sorgfältig entgast, bevor das Röhrchen im Vakuum abgeschmolzen wurde. Die Aufnahme der Spektren erfolgte an einem X-Band Spektrometer ESP 300 der Fa. *Bruker*. Als Cavity wurde ein modifizierter TE 102 Rechteckresonator der Fa. *Varian* verwendet. Die Frequenzbestimmung erfolgte mit einem Frequenzzähler Modell TR 5214 der Fa. *Advantest*.

### Magnetische Messungen

Die magnetischen Messungen wurden an einem SQUID-Magnetometer der Fa. *Quantum Design* durchgeführt. Für die Messungen wurde eine Substanzmenge von ca. 20 mg unter Schutzgas in einen KLF-Tiegel gefüllt und dieser mit einem Deckel verschlossen. Die Einwaage wurde auf 0.01 mg genau bestimmt. Die experimentell bestimmte Magnetisierung wurde um den diamagnetischen Anteil des Probenhalters (PH) und der diamagnetischen Inkremente der Einzelionen ( $\chi_{Dia}$ ) korrigiert und auf molare Größen bezogen. Die Bestimmungsgleichung für die molare Suszeptibilität lautet

$$\chi_m = \frac{(M - PH) * MG}{m_e * H} - \chi_{Dia}$$

wobei  $m_e$ , MG und H die Einwaage (g), das Molekulargewicht der Probe (g/mol) und das Magnetfeld (G) bedeuten. Die Magnetisierung des Probenhalters (KLF) weist eine Feld- und Temperaturabhängigkeit auf. Die mittlere Magnetisierung im Temperaturbereich  $1.8 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$  beträgt bei einer Feldstärke von 10 kG  $\langle M \rangle = -0.000966 \text{ emu}$ , bei 30 kG dagegen  $\langle M \rangle = -0.002888 \text{ emu}$ <sup>205</sup>. Die Anpassung der experimentellen Daten an das jeweilige theoretische Modell erfolgte durch einen nichtlinearen least-squares-fit nach der Methode von *Levenberg-Marquardt*<sup>206</sup>.

## **9.3 Literaturpräparate**

Vanadocen wurde nach einer modifizierten Vorschrift von *Floriani*<sup>207</sup> erhalten.  $VCl_3(THF)_3$  wurde mit Zink, das zuvor mit Ultraschall aktiviert wurde, reduziert und der gebildete Vanadium-Zink-Komplex ohne besondere Reinigung direkt mit NaCp umgesetzt. Das rohe

Vanadocen wurde in PE aufgenommen, über Kieselgur filtriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Zur Erhöhung der Ausbeute kann der Reaktionsrückstand wiederholt mit PE ausgekocht werden.

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(tetracarbonyl)vanadium  $\text{CpV}(\text{CO})_4$  **42** wurde nach einer etwas abgewandelten Vorschrift von *Floriani* <sup>208</sup> präpariert.

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Rückflußkühler und Rückschlagventil nach *Stutz* wurden 21 g (116 mmol) Vanadocen in ca. 300 ml eines Lösungsmittelgemisches aus THF/ $\text{Et}_2\text{O}$  3-5:1 gelöst und zwei Stunden lang ein lebhafter Strom CO eingeleitet. Anschließend wurde 3.07 g (133 mmol) Natrium-Sand als Suspension in ca. 50 ml THF zugegeben und weitere 7 h CO eingeleitet. Dabei wurde unter Lichtausschluß gearbeitet. Nach Rühren über Nacht wurde die Gaseinleitung nochmals für ca. fünf Stunden fortgesetzt. Das Lösungsmittel wurde hiernach im Vakuum entfernt und der schwarzgelbe Rückstand durch längeres Rühren in etwa 400 ml Toluol aufgenommen. Die toluolische Lösung wurde über eine dünne Schicht Kieselgur filtriert und die orangegelbe Lösung vollständig mit weiterem Toluol eluiert. Ein getrübbtes Filtrat wurde gegebenenfalls nochmals über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0%) klarfiltriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum, wurde der Rückstand zweimal mit kaltem PE gewaschen und anschließend im Vakuum (0.02 Torr/70 °C) sublimiert. Es wurden 17 g (75 mmol) sehr reines  $\text{CpV}(\text{CO})_4$  als große, leuchtend rote Kristalle erhalten (64%).

Trovacen ( $\eta^7$ -Tropylium)vanadium( $\eta^5$ -cyclopentadienyl) TVC **2** wurde nach *King* <sup>209</sup> synthetisiert.

(Acetyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(tetracarbonyl)vanadium wurde nach *Fischer* und *Plesske* <sup>210</sup> dargestellt. Die Aufarbeitung erfolgte nach *Rehder* und *Hoch* <sup>211</sup>.

( $\eta^7$ -Cycloheptatrienyl)(acetyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)vanadium (Acetyl-[5]trovacen, Acetyl-TVC) **13** wurde nach bekannter Vorschrift erhalten <sup>212</sup>.

Die Herstellung von  $\text{Zn}(\text{Cu})$  und  $\text{TiCl}_3(\text{DME})_{1.5}$  erfolgte nach einer Vorschrift von *McMurry* <sup>213</sup>.

Palladium(1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocen)dichlorid  $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$  wurde folgendermaßen dargestellt: Palladiumdichlorid wurde durch Rühren mit Acetonitril zu Palladium(acetonitril)-dichlorid umgesetzt <sup>214</sup>. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der gelbe Rückstand mit Benzol und der stöchiometrischen Menge 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen versetzt. Der nach längerem Rühren ausgefallene rotorange Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet <sup>215</sup>.

$\text{Di}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{dimethyltitan}$  wurde nach *Claus* und *Bestian* synthetisiert <sup>112</sup>.

Dihydroheptafulvalen (Ditropyl) **44** wurde aus Tropyliumtetrafluoroborat nach der bekannten Literaturvorschrift hergestellt <sup>190</sup>. Die thermische Isomerisierung erfolgte nach Literatur <sup>193</sup>.

Die Darstellung von Bis( $\eta^6$ -benzol)vanadium **1** erfolgte nach der *Fischer-Hafner-Synthese* <sup>216</sup>.



## 9.4 Arbeitsvorschriften

### (Formyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)vanadium (Trovacen[5]aldehyd) 12

2.05 g (9.44 mmol) TVC wurden in ca. 150 ml Et<sub>2</sub>O gelöst und bei -10 °C mit 11.8 ml (18.88 mmol) n-BuLi (1.6 M in Hexan) versetzt. Nach 1 h wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht nachgerührt. Anschließend wurde auf 0 °C gekühlt und 2.9 ml (37.76 mmol) DMF hinzugefügt, woraufhin sich allmählich ein grau-violetter Niederschlag bildete. Es wurde 30 min. bei 0 °C nachgerührt, dann auf Raumtemperatur erwärmt und nochmals 1 h nachgerührt. Schließlich wurde bei 0 °C mit 1 ml 2N HCl hydrolysiert, wobei ein Farbumschlag nach dunkelgrün eintrat. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der grüne Rückstand in Toluol aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wurde auf ca. 10 ml eingengt und an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2%) chromatographiert (Säule 26\*3 cm). Nicht umgesetztes TVC wurde zunächst mit Toluol eluiert, anschließend Trovacen[5]aldehyd als dunkelgrüne Bande mit Toluol/THF 20:1. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde Trovacen[5]aldehyd als amorphe dunkelgrüne Substanz erhalten, die in den gängigen Lösungsmitteln sehr gut löslich ist. Aus einer konzentrierten THF-Lösung (100 mg Trovacen[5]aldehyd in 2-3 Tropfen THF) konnten bei -26 °C geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Ausbeute: 1.03 g (4.38 mmol), 46%.

C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> OV (235.18 g/mol):	%C	%H
Ber.:	66.39	5.14
Gef.:	65.78	5.61

MS (EI) m/z [%]: 235 [100], (M<sup>+</sup>); 207 [14], (TVC<sup>+</sup>); 144 [4], (M<sup>+</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>); 116 [31], (CpV<sup>+</sup>); 51 [34], (V<sup>+</sup>)

IR (KBr):	$\nu$ (C(O)-H)	[cm <sup>-1</sup> ] 2771
	$\delta$ (H-C=O)	[cm <sup>-1</sup> ] 2718
	$\nu$ (C=O)	[cm <sup>-1</sup> ] 1681, 1660

### (Hydroxymethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)vanadium (Trovaceny[5]methanol) 38

1.03 g (4.38 mmol) Trovacen[5]aldehyd wurden in ca. 50 ml Methanol gelöst, auf 0 °C abgekühlt und portionsweise mit 0.38 g (10 mmol) NaBH<sub>4</sub> versetzt, wobei eine

Gasentwicklung zu beobachten war. Nach etwa 10-15 min. trat ein Farbumschlag von dunkelgrün nach violett ein. Es wurde noch 10 min. nachgerührt und dann mit 20 ml Wasser und 5 ml 2N HCl versetzt. Nach beendeter Gasentwicklung wurde in einen Scheidetrichter überführt und die Wasserphase mit Et<sub>2</sub>O/Benzol extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert, und im Vakuum zur Trockene gebracht. Es wurden dabei 1 g (4.21 mmol) Rohprodukt erhalten, das für die meisten Synthesen hinreichend rein war. Eine weitere Aufreinigung kann durch geduldige Chromatographie an Kieselgel 60 mit Toluol/Et<sub>2</sub>O 20-10:1 oder durch Kristallisation aus PE bei -60 °C erreicht werden, wobei das Produkt in Form feiner violetter Nadeln anfällt. Ausbeute: 96%.

C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> OV (237.189 g/mol):	%C	%H
Ber.:	65.83	5.95
Gef.:	64.65	5.63

MS (EI) m/z [%]: 237 [63], (M<sup>+</sup>); 159 [100], (M<sup>+</sup>-78); 129 [37], (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>V<sup>+</sup>); 116 [7], (CpV<sup>+</sup>); 91 [30], (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>); 67 [26], (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>); 51 [14], (V<sup>+</sup>)

IR (KBr):     ν(O-H)                   [cm<sup>-1</sup>] 3213  
               ν(C-O)                   [cm<sup>-1</sup>] 1314

(Vinyl-η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)(η<sup>7</sup>-cycloheptatrienyl)vanadium (Vinyl-[5]trovacen) 29

0.36 g (1.53 mmol) Trovacen[5]aldehyd und 0.79 g (3.83 mmol, 2.5 eq.) Cp<sub>2</sub>Ti(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wurden in 40 ml THF gelöst und unter Lichtausschluß ca. 20 h auf 60-70 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 4 ml Toluol aufgenommen und über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3%) 2\*10 cm filtriert. Mit Toluol konnte eine dunkelgrüne Produktfraktion eluiert werden. Das Trägermaterial erwärmt sich leicht an der Stelle, an der sich diese grüne Bande befindet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum blieb 0.37 g dunkelgrüner, leicht öliges Rückstand zurück. Dieser wurde in ca. 5 ml Methylcyclohexan aufgenommen und nochmals geduldig an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3%) (2\*21 cm) chromatographiert. Aus der grünen Auftragszone ließ sich eine grau-violette Produktfraktion von Vinyl-[5]trovacen eluieren, die durch Zusatz von wenig (ca. 30:1) Benzol etwas schneller wanderte. Die Lösung des Produktes wurde auf ca. 1.5 ml eingengt und über Nacht bei 4°C gelagert, was zur Abscheidung von 0.11 g (0.47 mmol) dünner, federnartiger Kristalle von violetter Farbe führte. Ausbeute: 31%.

C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> V (233.207 g/mol):	%C	%H
Ber.:	72.11	6.05
Gef.:	71.50	5.95

MS (EI) m/z [%]: 233 [100], (M<sup>+</sup>); 155 [8], (M<sup>+</sup>-78); 142 [8], (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>V<sup>+</sup>); 129 [10], (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>V<sup>+</sup>); 116 [3], (CpV<sup>+</sup>); 51 [34], (V<sup>+</sup>)

IR (KBr):	$\nu(\text{C}=\text{C})$	[cm <sup>-1</sup> ] 1631
	$\delta(\text{C}=\text{CH}_2)$	[cm <sup>-1</sup> ] 893

#### Synthese von E- und Z-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen E-30 und Z-30

1.34 g (4.63 mmol) TiCl<sub>3</sub>(DME)<sub>1,5</sub> und 1.16 g (17.6 mmol) Zn(Cu) wurden in 50 ml DME 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der schwarzen Suspension auf Raumtemperatur wurde eine Lösung von 0.27 g (1.08 mmol) Acetyl-[5]trovacen in 8 ml DME zügig hinzugefügt und weitere 20 h unter Rückfluß erhitzt. Die grün-schwarze Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 40 ml PE verdünnt und durch eine dünne Schicht Kieselgel 60 filtriert, wodurch eine dunkelgrüne Lösung erhalten wurde. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in wenig Toluol durch Erwärmen gelöst. Nach mehreren Stunden hatte sich ein dunkelgrüner Niederschlag gebildet, der nach Entfernung der dunkelgrünen Lösung noch einmal aus Toluol umkristallisiert und zweimal mit Ether gewaschen wurde. Es wurden 80 mg (0.15 mmol) E-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen **E-30** erhalten. Ausbeute: 28%. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten sowohl aus einer toluolischen Lösung von E-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen **E-30**, als auch aus einer 1mM toluolischen Lösung von **Z-30** nach Lagerung für etwa ein Jahr.

Die abgetrennte toluolische Lösung wurde an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0%) (40\*2 cm) mit Toluol chromatographiert, wodurch als erstes eine graugrüne Fraktion von Z-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen **Z-30** erhalten wurde. Eine folgende, sehr schwache grüne Fraktion enthielt E-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen **E-30**, lieferte aber nur sehr wenig Substanz. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der erhaltene dunkel blaugrüne Feststoff einmal mit PE gewaschen. Es wurden 150 mg (0.32 mmol) Z-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen **Z-30** erhalten. Ausbeute: 60%. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus Toluol erhalten werden.

E-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen: **E-30**

C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> V <sub>2</sub> (466.41 g/mol):	%C	%H
Ber.:	72.11	6.05
Gef.:	71.87	5.81

MS (EI) m/z [%]: 466 [100], (M<sup>+</sup>); 375 [67], (M<sup>+</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>); 233 [35], (M<sup>++</sup>); 116 [5], (CpV<sup>+</sup>)

IR (KBr):     ν(C=C)                   [cm<sup>-1</sup>] 1639, 1618

Z-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen: **Z-30**

C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> V <sub>2</sub> (466.41 g/mol):	%C	%H
Ber.:	72.11	6.05
Gef.:	72.60	6.20

MS (EI) m/z [%]: 466 [100], (M<sup>+</sup>); 375 [67], (M<sup>+</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>); 233 [35], (M<sup>++</sup>); 116 [5], (CpV<sup>+</sup>)

IR (KBr):     ν(C=C)                   [cm<sup>-1</sup>] 1638, 1618

(Ethinyl-η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)(η<sup>7</sup>-cycloheptatrienyl)vanadium (Trovacenyl[5]acetylen) 22

1.9 g (5.47 mmol) Chlormethyl-triphenylphosphonium-chlorid [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>Cl]Cl wurden in ca. 10 ml THF vorgelegt und bei 0 °C tropfenweise mit 3.42 ml (5.47 mmol) n-BuLi (1.6M in Hexan) versetzt, worauf sich die Suspension intensiv rotbraun färbte. Es wurde innerhalb von 30 min. auf Raumtemperatur erwärmt, dann wurden 1.26 g (5.36 mmol) Trovacen[5]aldehyd in 15 ml THF innerhalb von 10 min. zugetropft. Nach Rühren über Nacht resultierte eine grünlich-braune Lösung, aus der sich ein weißlicher Niederschlag abgeschieden hatte. Es wurden 1.23 g (10.9 mmol) KO<sup>t</sup>Bu zugegeben, wobei sich der Niederschlag sofort auflöste und eine schwache Erwärmung eintrat unter gleichzeitiger Intensivierung der grünlichen Färbung. Anschließend wurde über Nacht unter Rückfluß erhitzt, dann nochmals 0.61 g (5.43 mmol) KO<sup>t</sup>Bu zugegeben und nochmals über Nacht zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit 20 ml Wasser und 1 ml 2N HCl hydrolysiert, in einen Scheidetrichter überführt und die wässrige Phase unter Zusatz von Benzol dreimal extrahiert. Es resultierte eine grünlich-braune organische

Phase, die mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert, und im Vakuum zur Trockene gebracht wurde. Der Rückstand wurde in 2 ml Benzol aufgenommen und über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2%) 2\*10 cm filtriert, wodurch sich als erstes eine blau-grüne Fraktion isolieren ließ. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der grau-grüne Rückstand unter leichtem Erwärmen in 3-4 ml Methylcyclohexan aufgenommen (Lösung neigt zur Übersättigung). Nach Lagerung über Nacht bei 4 °C (eine vollständigere Präzipitation ist durch Lagerung bei -26 °C zu erreichen) fiel das Produkt in Form grauschwarzer faseriger Blättchen aus, die abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurden. Ausbeute: 0.58 g (2.51 mmol), 47%.

Eine chromatographische Aufreinigung etwa mit Benzol/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0%) empfiehlt sich nicht, da es hierbei zu einer teilweisen Zersetzung der Verbindung kommt. Zudem lässt sich das Trovacenylacetylen nur schwer von seiner Vorstufe Chlorvinyltrovacen trennen. Dieses findet sich neben wenig Trovacenylacetylen als grüner öliger Rückstand in der Methylcyclohexan-Mutterlauge und kann nachträglich noch in Trovacenylacetylen umgewandelt werden.

Hierzu wurden 0.6 g Rückstand aus verschiedenen Ansätzen in 20 ml THF gelöst und bei -60 °C mit ca. 4 eq. (5.61 ml, 8.9 mmol) n-BuLi (1.6M in Hexan) versetzt. Die grün-braune Lösung wurde 4 h bei dieser Temperatur gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Nach weiteren 2 h wurde mit 0.3 ml 1N Ammoniumchloridlösung hydrolysiert, wobei eine blau-violette Lösung resultierte. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde in Benzol wiederaufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert, das Filtrat im Vakuum eingengt und wie oben angegeben aufgearbeitet. Es konnten 0.21 g Trovacenylacetylen gewonnen werden.

Trovacenylacetylen weist einen charakteristischen, übelkeitserregenden Geruch auf und ist in den gängigen Lösungsmitteln hervorragend löslich; die Lösungen sind jedoch sehr luftempfindlich.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{V}$ (231.191 g/mol):	%C	%H
Ber.:	72.73	5.23
Gef.:	72.05	5.40

MS (EI) m/z [%]: 231 [100], ( $\text{M}^+$ ); 153 [22], ( $\text{M}^+-78$ ); 140 [36], ( $\text{M}^+-\text{C}_7\text{H}_7$ ); 129 [20], ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{V}^+$ ); 116 [8], ( $\text{CpV}^+$ ); 91 [3], ( $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ); 51 [53], ( $\text{V}^+$ )

IR (KBr):	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})$	$[\text{cm}^{-1}]$ 3283, 600
	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	$[\text{cm}^{-1}]$ 2110

Synthese von  $\mu$ -(1,2-Di( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)ethan)bis[ $\eta^7$ -cycloheptatrienyl]vanadium (1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan) 37

0.29 g (1.88 mmol)  $\text{TiCl}_3$  wurden in 20 ml DME suspendiert und bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  innerhalb von 10 min. mit 1.18 ml (1.88 mmol) n-BuLi (1.6 M in Hexan) versetzt. Nach 30 min. wurden 0.26 ml (1.88 mmol) Triethylamin zugefügt. Anschließend wurde eine Suspension von Li-Trovacenylmethanolat in 25 ml DME in einer Portion hinzugefügt. Li-Trovacenylmethanolat wurde hergestellt durch tropfenweise Zugabe von 1.14 ml (1.83 mmol) n-BuLi zu einer Lösung von 0.435 g (1.83 mmol) Trovacenylmethanol in 25 ml DME bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ . Die schwarze Suspension wurde auf Raumtemperatur erwärmt, 1.5 h nachgerührt und schließlich 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch in 150 ml Natriumacetat-Lösung (15%) gegossen, wobei eine schwache Erwärmung zu beobachten war. Es resultierte eine schwarz-grüne Aufschlämmung. Die wässrige Phase wurde viermal mit insgesamt 250 ml Toluol extrahiert. Die Phasentrennung gelang immer nur sehr langsam und schlecht, auch Zusatz von Ether führte keine Verbesserung herbei; das Produkt fiel zum Teil an der Phasengrenzlinie aus, wo sich eine schwarze, klumpige Schicht bildete. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und bis auf 25 ml eingengt. Nach mehrtägigem Stehen fiel der größte Teil des Produkts als violetter Feststoff aus der dunkelrot bis violett gefärbten Lösung aus. Nach Entfernen der Mutterlauge wurde der Rückstand aus heißem Toluol umkristallisiert. Es konnten 80 mg Produkt isoliert werden.

Die wässrige Extraktionsphase wurde über Nacht mit Toluol gerührt. Nach Abtrennung der violett gefärbten toluolischen Phase wurde diese noch zweimal mit Wasser gewaschen, getrocknet und zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in heißem Toluol wiederaufgenommen und heiß filtriert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur konnten nochmals 60 mg Produkt isoliert werden. Die gesamte Ausbeute betrug 140 mg (0.32 mmol), 34.7%. Aus Benzol konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{V}_2$ (440.375 g/mol):	%C	%H
Ber.:	70.91	5.95
Gef.:	70.73	5.91

MS (EI) m/z [%]: 440 [100], ( $\text{M}^+$ ); 349 [68], ( $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7$ ); 220 [63], ( $\text{M}^{++}$ ); 142 [32], ( $\text{C}_7\text{H}_7\text{V}^+$ ); 129 [7], ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{V}^+$ ); 116 [19], ( $\text{CpV}^+$ ); 91 [35], ( $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ); 51 [36], ( $\text{V}^+$ )

IR (KBr):  $\nu(\text{CH}_2)$   $[\text{cm}^{-1}]$  2918, 2855

Synthese von Bis([5]trovacenyl)keton 32

0.6 g (2.89 mmol) TVC wurden in 60 ml Ether gelöst, mit 1.81 ml (2.89 mmol) n-BuLi versetzt und über Nacht gerührt. Dann wurde auf  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und mit 0.136 ml (1.45 mmol) N,N-Dimethylcarbamoylchlorid in 7 ml Ether versetzt und 1 h bei  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  nachgerührt. Es bildete sich dabei ein grau-violetter Niederschlag. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wurden nochmals 45 min. nachgerührt, wobei sich die Reaktionsmischung dunkelgrün färbte. Es wurde bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 0.3 ml 2N HCl hydrolysiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der dunkelgrüne Rückstand wurde in Toluol aufgenommen, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und auf wenige ml eingeeengt. Zur Aufreinigung wurde an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2%) chromatographiert (Säule 2\*25 cm), wobei zunächst nicht umgesetztes TVC mit Toluol eluiert wurde. Eine nachfolgende grüne Bande ließ sich durch Zusatz von THF 20-5:1 weiter auftrennen, so dass anschließend das Hauptprodukt als leuchtend grüne Fraktion aufgefangen werden konnte. Das Produkt begann bereits im Vorlagekolben teilweise auszukristallisieren. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde aus Benzol umkristallisiert. Es bildeten sich dunkle quaderförmige Kristalle, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten. Ausbeute: 60 mg, (0.14 mmol), 9.4%.

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{OV}_2$ (440.332 g/mol):	%C	%H
Ber.:	68.19	5.04
Gef.:	67.81	5.13

MS (EI) m/z [%]: 440 [100], ( $\text{M}^+$ ); 220 [15], ( $\text{M}^{++}$ ); 116 [7], ( $\text{CpV}^+$ ); 51 [6], ( $\text{V}^+$ )

IR (KBr):  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $[\text{cm}^{-1}]$  1622, 1598

(N,N-Dimethylcarbamoyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)vanadium  
(Trovacen[5]carbonsäuredimethylamid; N,N-Dimethylaminocarbonyl-[5]trovacen) 15

2.17 g (13.2 mmol) TVC wurden bei  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 8.3 ml (13.3 mmol) n-BuLi (1.6M in Hexan) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. 1.24 ml (6.6 mmol) N,N-Dimethylcarbamoylchlorid wurden in 20 ml Ether vorgelegt, auf  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und die Lösung von Trovacenyllithium innerhalb von 45 min. zugetropft. Es bildete sich ein grau-violetter Niederschlag (in größerer Verdünnung eine leuchtend violette Lösung), der nach Rühren über Nacht eine leicht grünliche Färbung annahm. Bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde dann mit 0.5 ml 1N  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung und 0.1 ml 2N HCl hydrolysiert, 40 min. nachgerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde unter Erwärmen in etwa 20 ml

Toluol aufgenommen und über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2%) (3\*8 cm) filtriert. Hierbei konnten zuerst 0.6 g nicht umgesetztes TVC eluiert werden, gefolgt von einer grünen Fraktion, die nur sehr wenig einer öligen grünen Substanz lieferte. Nach Zusatz von THF konnte die blau-violette Hauptfraktion von Trovacen[5]carbonsäuredimethylamid isoliert werden. Schließlich konnte eine grüne Fraktion eluiert werden, die nach Entfernen des Lösungsmittels 0.33 g einer dunkelgrünen Substanz lieferte, welche massenspektrometrisch untersucht und als Di-n-Butyl-[5]trovacenylmethanol identifiziert wurde. Das Hauptprodukt wurde zur Trockene eingengt und zehnmal mit 10 ml PE gewaschen, um eine grünliche Verunreinigung zu entfernen. Schließlich konnten 1.22 g (4.38 mmol) Trovacen[5]carbonsäuredimethylamid als blau-violette Nadeln isoliert werden. Ausbeute: 33%.

C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> NOV (278.248 g/mol):	%C	%H
Ber.:	64.75	6.16
Gef.:	64.66	6.29

MS (EI) m/z [%]: 278 [100], (M<sup>+</sup>); 206 [15], (C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>V<sup>+</sup>); 187 [16], (M<sup>+</sup>-91); 144 [20], (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>OV<sup>+</sup>); 129 [15], (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>V<sup>+</sup>); 120 [68], (?); 116 [46], (CpV<sup>+</sup>); 91 [3], (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>); 51 [8], (V<sup>+</sup>)

IR (KBr):      ν(C=O)                      [cm<sup>-1</sup>] 1611

Di-n-butyl-[5]trovacenylmethanol

MS (EI) m/z [%]: 349 [100], (M<sup>+</sup>); 144 [11], (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>OV<sup>+</sup>); 129 [15] (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>V<sup>+</sup>); 120 [11], (?); 116 [24], (CpV<sup>+</sup>); 91 [20], (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>)

Synthese von Bis(formyl-η<sup>6</sup>-benzol)vanadium 18 und (Formyl-η<sup>6</sup>-benzol)(η<sup>6</sup>-benzol)vanadium 19

2.56 g (12.4 mmol) BBV wurden in ca. 150 ml Methylcyclohexan suspendiert und 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 16.21 ml (25.9 mmol, 5% Überschuss) n-BuLi (1.6M in Hexan) und 3.91 ml (25.9 mmol) TMEDA gleichzeitig zugegeben und weitere 3 h zum Sieden erhitzt. Die rot-braune Suspension wurde auf 0 °C gekühlt und mit einer Lösung von 4.01 ml (51.8 mmol) DMF in 10 ml Methylcyclohexan zügig versetzt, wobei eine leichte Erwärmung eintrat und die Lösung eine dunkle Braunfärbung annahm. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde



mit 1N NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und 2N HCl hydrolysiert, wodurch sich die tief rot-braune Lösung nach schwarz-braun verfärbte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der schwarze Rückstand in Toluol aufgenommen, filtriert und mit 200 ml Toluol ausgewaschen. Das Filtrat wurde auf etwa 35 ml eingeeengt und an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8%) (Säule 3\*35 cm) chromatographiert, wobei sich allerdings in Toluol schwerlösliche Anteile nicht auftragen ließen. Es wurde zunächst mit Toluol wenig BBV eluiert, dann mit Toluol/THF 10-4:1 eine schmale braune Bande von (Formyl-η<sup>6</sup>-benzol)(η<sup>6</sup>-benzol)vanadium (100 mg, 0.43 mmol, 3.4%), gefolgt einer tiefbraunen Hauptfraktion, die Bis(formyl-η<sup>6</sup>-benzol)vanadium enthält (920 mg, 3.49 mmol, 28%). Beide Fraktionen wurden zur Trockene eingeeengt und im Kühlschrank bei 4 °C verwahrt, da sich beide Produkte bei Raumtemperatur langsam zersetzten. Es handelt sich um dunkelbraune, recht luftempfindliche, kristalline Feststoffe, die einen charakteristischen Geruch nach Benzaldehyd aufweisen. Von Bis(formyl-η<sup>6</sup>-benzol)vanadium konnten aus Toluol bei -26 °C geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

Bis(formyl-η<sup>6</sup>-benzol)vanadium:

C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> V (263.189 g/mol):	%C	%H
Ber.:	63.89	4.59
Gef.:	63.45	4.37

MS (EI) m/z [%]: 180 [100], (C<sub>14</sub>H<sub>12</sub><sup>+</sup>); 165 [21], (?); 102 [3], (C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>-78); 91 [11], (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>)

MS (ESI) m/z: 263, (M<sup>+</sup>)

IR (KBr):	v(C(O)-H)	[cm <sup>-1</sup> ] 2963
	v(C=O)	[cm <sup>-1</sup> ] 1639, (1603)

(Formyl-η<sup>6</sup>-benzol)(η<sup>6</sup>-benzol)vanadium

C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> OV (235.189 g/mol):	%C	%H
Ber.:	66.39	5.14
Gef.:	64.42	6.88

MS (EI) m/z [%]: 309 [2], ((Stilben)V(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>)); 235 [32], (M<sup>+</sup>); 231 [6], ((C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)V(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C≡CH)); 180 [32], (C<sub>14</sub>H<sub>12</sub><sup>+</sup>); 178 [9], (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub><sup>+</sup>); 157 [19], (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>OV<sup>+</sup>); 129 [14], (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>V<sup>+</sup>); 106 [7] (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sup>+</sup>); 92 [24], (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>); 91 [24], (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>); 78 [100], (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>); 51 [34], (V<sup>+</sup>)

IR (KBr):  $\nu(\text{C(O)-H})$  [cm<sup>-1</sup>] 2963  
 $\nu(\text{C=O})$  [cm<sup>-1</sup>] 1642, (1598)

Synthese von ( $\mu$ -1,2-Di( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)ethin)bis[ $\eta^7$ -cycloheptatrienyl]vanadium  
 (Bis([5]trovacenyl)acetylen) 23

53 mg (0.15 mmol) Bis(trimethylstannyl)acetylen und 150 mg „TVC-I“ (s. Versuchsbeschreibungen) wurden zusammen mit einer Spatelspitze Bis(triphenylphosphin)-Palladiumdichlorid in 15 ml Benzol gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung nahm eine grünlich-braune Färbung an. Nach Zugabe einer weiteren Spatelspitze Katalysator wurde 3 h unter schwachem Rückfluß erhitzt, wodurch sich die Lösung sehr bald dunkel färbte. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, wurde die dunkle Lösung, die einen feinen, schwarz-braunen Niederschlag enthielt, eingeeengt und über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3%) (2\*10 cm) mit Toluol filtriert. Nach einem schwach gelb-grünen Vorlauf, gefolgt von wenig violetterm TVC, konnte eine grüne Fraktion zusammen mit einer schwachen, grau-grünen Fraktion eluiert werden, die gemeinsam aufgefangen wurden. Das Lösungsmittel wurde bis auf etwa 3 ml entfernt und die verbleibende Produktlösung über Nacht bei 4 °C im Kühlschrank verwahrt. Nach einigen Tagen konnten 30 mg eines dunkelgrünen, feinkristallinen Niederschlags isoliert werden, der dreimal mit 5 ml Ether, einmal mit 3 ml Toluol und einmal mit 5 ml PE gewaschen und aus 2 ml Toluol umkristallisiert wurde. Bei Raumtemperatur schieden sich 12 mg (0.028 mmol) rautenförmige Kristalle ab. Ausbeute: 18.6% bzgl. Bis(trimethylstannyl)acetylen.

In einem anderen Versuch wurden 63 mg (0.18 mmol) Bis(trimethylstannyl)acetylen, 170 mg „TVC-I“ und eine Spatelspitze Bis(triphenylphosphin)-Palladiumdichlorid in 15 ml THF über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wodurch eine intensiv rot-braune Lösung resultierte. Anschließend wurde 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das THF im Vakuum entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und wie oben aufgearbeitet. Aus Toluol konnten 10 mg (0.023 mmol) rautenförmige Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Ausbeute: 12.8% bzgl. Bis(trimethylstannyl)acetylen.

C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> V <sub>2</sub> (436.343 g/mol):	%C	%H
Ber.:	71.57	5.08
Gef.:	71.19	5.01

MS (EI) m/z [%]: 436 [100], (M<sup>+</sup>)

Synthese von  $(\mu\text{-}1,4\text{-Di}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-}1,3\text{-butadiin})\text{bis}[\eta^7\text{-cycloheptatrienyl}]\text{-vanadium (1,4-Bis}([\text{5}]\text{trovacenyl})\text{butadiin) 24}$

Jeweils etwa 25-30 mg CuI und Bis(triphenylphosphin)-Palladiumdichlorid wurden in 7 ml Triethylamin vorgelegt und 10 min. bei 0 °C gerührt. Dann wurde eine Lösung von 200 mg (0.87 mmol) Trovacenylacetylen in 15 ml Triethylamin tropfenweise hinzugefügt, wobei allmählich ein bräunlicher Niederschlag ausfiel. Nach 10 min. wurde eine Lösung von 230 mg „TVC-I“ in 20 ml Triethylamin zugegeben, wodurch sich die Farbe der Lösung ganz schwach nach grün veränderte. Es wurde 1 h bei 0 °C weitergerührt, dann auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht nachgerührt. Schließlich wurde noch 1.5 h unter schwachem Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der dunkelgrüne Rückstand in 5 ml Benzol aufgenommen und über 2\*10 cm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2%) filtriert. Hierbei ließ sich mit Benzol zuerst ein blau-grauer Vorlauf eluieren, der aus nicht umgesetztem Trovacen, TVC-I und Trovacenylacetylen bestand, dann eine blau-grüne Hauptfraktion, gefolgt von einem schwach grünen Nachlauf, der nur sehr wenig Substanz enthielt. Die Hauptfraktion wurde zur Trockene eingeeengt (110 mg) und zweimal mit Ether gewaschen, anschließend in 2-3 ml Toluol aufgenommen und längere Zeit im Kühlschrank bei 4 °C verwahrt, was zur Abscheidung eines dunkelgrünen, feinkristallinen Niederschlags führte. Dieser wurde noch mehrmals aus Toluol umkristallisiert bis massenspektrometrisch kein Bis([\text{5}]\text{trovacenyl})acetylen mehr nachzuweisen war, das sich nur schwer von 1,4-Bis([\text{5}]\text{trovacenyl})butadiin trennen ließ. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass die Aufreinigung durch Filtration und anschließender fraktionierter Kristallisation der chromatographischen Aufreinigung des Rohproduktes vorzuziehen ist. Zur Gewinnung von Bis([\text{5}]\text{trovacenyl})acetylen ist diese Synthese aufgrund der schwierigen Trennung weniger geeignet. Ausbeute: 30 mg (0.065 mmol), 15%.

In einem anderen Versuch wurden 0.15 g (0.65 mmol) Trovacenylacetylen in 10 ml THF gelöst und bei -15 °C mit 0.41 ml (0.65 mmol) n-BuLi (1.6M in Hexan) versetzt. Nach 10 min. wurden 0.73 ml (0.65 mmol) einer Lösung von ZnCl<sub>2</sub> in THF (0.91M) hinzugefügt und innerhalb von 25 min. auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wurde eine Lösung von 0.29 g „TVC-I“ und einer Spatelspitze (ca. 25 mg) Bis(triphenylphosphin)-Palladiumdichlorid in 15 ml THF zugetropft, wobei eine klare grüne Lösung resultierte. Nach 30 min. bei Raumtemperatur wurde für 1 h auf 50 °C erwärmt, wodurch eine Farbvertiefung auftrat. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der grüne Rückstand in 4 ml Benzol aufgenommen und an 2\*32 cm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3%) chromatographiert. Zuerst wurde ein Vorlauf von TVC/TVC-I eluiert, dann die blau-grüne Hauptfraktion, gefolgt von einem hellgrünen Nachlauf. Die Hauptfraktion wurde auf wenige ml eingeeengt und im Kühlschrank bei 4 °C gelagert, was zur Abscheidung eines dunkelgrünen

Niederschlags führte, der zweimal mit Ether gewaschen und schließlich aus Toluol umkristallisiert wurde. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol ließen sich 25 mg (0.054 mmol) 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin als rhombische Kristalle isolieren. Auch bei dieser Reaktion entstand Bis([5]trovacenyl)acetylen, das sich nur schwer abtrennen und nicht rein isolieren ließ. Bei der Aufreinigung kann auf die Chromatographie zugunsten einer einfachen Filtration (s. o.) verzichtet werden. Ausbeute 16.6%.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus Toluol gewonnen werden.

$C_{28}H_{22}V_2$ (460.365g/mol):	%C	%H
Ber.:	73.05	4.82
Gef.:	73.18	4.62

MS (EI) m/z [%]: 460 [100], ( $M^+$ ); 91 [3], ( $C_7H_7^+$ )

IR (KBr):  $\nu(C\equiv C)$   $[cm^{-1}]$  2219, 2149

Synthese von ( $\mu$ -1,4-Di(Ethynyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)benzol)bis[ $\eta^7$ -cycloheptatrienyl]-vanadium (1,4-Bis([5]trovacenylethynyl)benzol) 25

0.1 g (0.43 mmol) Trovacenylacetylen wurden in 10 ml THF gelöst und bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  mit 0.27 ml (0.43 mmol) n-BuLi (1.6M in Hexan) versetzt. Nach 10 min. wurden 0.46 ml (0.43 mmol) einer Lösung von  $ZnCl_2$  in THF (0.91M) hinzugefügt und innerhalb von 40 min. auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde eine Lösung von 0.085 g (0.22 mmol) 1,4-Diodbenzol und einer Spatelspitze  $Pd(dppf)Cl_2$  in 5 ml THF innerhalb von 10 min. bei Raumtemperatur zugegeben, wobei sich die Reaktionslösung dunkelgrün färbte. Nach weiteren 20 min. fiel ein dunkelgrüner Feststoff aus, welcher nach 2.5 h abfiltriert, dreimal mit wenig THF und einmal mit Ether gewaschen und kurz im Vakuum getrocknet wurde. Der grüne Feststoff wurde in 8 ml Toluol in der Siedehitze gelöst und heiß filtriert. Nach der Filtration fiel das Produkt recht schnell wieder aus. Es wurde etwa 1 ml Toluol abkondensiert, der Feststoff nochmals durch Erwärmen gelöst und die Lösung nach Abkühlen auf Raumtemperatur über Nacht stehen gelassen, wodurch das Produkt in grünen Nadeln ausfiel. Die Lösung wurde mit Eis gekühlt, die Mutterlauge entfernt, der Niederschlag fünfmal mit Ether gewaschen und nochmals aus Toluol umkristallisiert. Es konnten 100 mg (0.19 mmol) grau-grüne Nadeln gewonnen werden (Ausbeute 87%). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus Toluol durch Übersichtung mit PE gewonnen werden.

$C_{34}H_{26}V_2$ (536.463 g/mol):	%C	%H
Ber.:	76.12	4.89
Gef.:	75.90	5.07

MS (EI) m/z [%]: 536 [100], ( $M^+$ )

IR (KBr):  $\nu(C\equiv C)$  [ $cm^{-1}$ ] 2204

Synthese von ( $\mu-\eta^7:\eta^7$ -Heptafulvalendiyl)bis[ $\eta^5$ -cyclopentadienyl]vanadium ([7-7]-Bitrovacen) 40

In 20 ml Diglyme wurden 0.58 g (3.18 mmol) frisch isomerisiertes Dihydroheptafulvalen (Ditropyl, 7,7-Bi(cycloheptatrien)) gelöst, 1.45 g (6.36 mmol)  $CpV(CO)_4$  zugegeben und die Lösung über Nacht bis knapp unter Rückfluß erhitzt. Innerhalb von 50 min. war dabei eine Dunkelfärbung nach grün-braun und eine leichte Gasentwicklung zu beobachten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der schwarze Rückstand in 5 ml Benzol aufgenommen und über 3\*10 cm  $Al_2O_3$  (2%) filtriert. Als erstes konnte eine grün-blaue Hauptfraktion eluiert werden, die auf 5 ml eingengt und über Nacht bei 4°C gelagert wurde, wonach bläuliche Kristalle ausfielen. Sie wurden durch Erwärmen wieder gelöst und die Lösung an 3\*22 cm  $Al_2O_3$  (0%) mit Benzol chromatographiert, wodurch allerdings keine gute Trennung erfolgte. So konnte nur eine blau-grüne Fraktion eluiert werden, die außer dem Hauptprodukt noch ein grünes Nebenprodukt enthielt. Das Eluat wurde auf etwa 5 ml eingengt und mehrere Tage bei 4 °C gelagert, was zur Abscheidung blau-violetter Kristallblättchen führte, die nach Entfernung der Mutterlauge zweimal mit wenig Ether gewaschen wurden, worin sie etwas mit blau-violetter Farbe löslich waren. Es konnten 0.36 g (0.87 mmol) [7-7]Bitrovacen isoliert werden (27.4% bzgl. Dihydroheptafulvalen). Das Produkt kann im Hochvakuum ( $p < 5 \cdot 10^{-6}$  mbar) bei 160 - 170 °C sublimiert werden.

$C_{24}H_{22}V_2$ (412.321 g/mol):	%C	%H
Ber.:	69.91	5.38
Gef.:	69.21	5.40

MS (EI) m/z [%]: 412 [100], ( $M^+$ ); 207 [28], ( $C_{12}H_{12}V^+$ ); 153 [9], ( $C_{12}H_9^+$ ); 129 [6] ( $C_6H_6V^+$ ); 116 [46], ( $CpV^+$ ); 107 [10], (?); 91 [9], ( $C_7H_7^+$ ); 51 [7], ( $V^+$ )

IR (KBr):	$\nu(\text{C-H})$	$[\text{cm}^{-1}]$ 3027
	$\nu(\text{C=C})$	$[\text{cm}^{-1}]$ 1491, 1474, 1421
	$\delta_{\text{Cp}}(\text{C-H})$	$[\text{cm}^{-1}]$ 1108, 1006
	$\delta_{\text{Tr}}(\text{C-H})$	$[\text{cm}^{-1}]$ 956
	$\delta_{\text{Ring}}(\text{C-H})$	$[\text{cm}^{-1}]$ 784, 686
	$\nu_{\text{Ring-Kipp}}$	$[\text{cm}^{-1}]$ 423

### Synthese von 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen 31

In 50 ml THF/Et<sub>2</sub>O 1:1 wurden 0.4 g (1.93 mmol) TVC mit 1.2 ml (1.93 mmol) n-BuLi (1.6M in Hexan) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde eine Lösung von 0.45 g (1.81 mmol) Acetyl-[5]trovacen in 10 ml THF zugetropft und über Nacht nachgerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch bei 0 °C mit 2 ml 2N HCl hydrolysiert und noch 4.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in Benzol aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und nach Einengen über 2\*8 cm Kieselgel 60 filtriert. Hierbei konnte zunächst eine blau-grüne Fraktion aufgefangen werden; eine zweite grün-braune Fraktion ließ sich unter Zusatz von THF eluieren, die nach Entfernung des Lösungsmittels einen öligen, sehr zähen Schaum enthielt.

Die erste blau-grüne Fraktion wurde nach Einengen an 2\*39 cm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2%) mit Benzol chromatographiert. Es konnten drei dicht aufeinanderfolgende Fraktionen eluiert werden: Zuerst wenig nicht umgesetztes TVC, dann eine schwach gelblich-grüne Fraktion und schließlich die grau-blaue Hauptfraktion, die das gewünschte Produkt enthielt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand einmal mit Ether und einmal mit PE gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es blieben 0.05 g (0.11 mmol) 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen als graues Pulver zurück. Aus Benzol konnten durch Überschichten mit PE rot-violette hexagonale Plättchen erhalten werden, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten. Ausbeute: 6% bzgl. Acetyl-[5]trovacen.

C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> V <sub>2</sub> (438.359 g/mol):	%C	%H
	Ber.:	71.24
	Gef.:	70.51
		5.52
		5.86

MS (EI) m/z [%]: 438 [100], (M<sup>+</sup>); 347 [42], (M<sup>+</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>); 317 [8], (?); 267 [8], (?); 241 [6], (?); 219 [13] (M<sup>++</sup>); 78 [6], (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>); 116 [46], (CpV<sup>+</sup>)

IR (KBr):	$\nu(\text{C=C})$	$[\text{cm}^{-1}]$ 1650, 1580
	$\nu(\text{CH}_2)$	$[\text{cm}^{-1}]$ 3105
	$\delta(\text{C=CH}_2)$	$[\text{cm}^{-1}]$ 876

Synthese von (Diphenylhydroxymethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^7$ -cycloheptatrienyl)-vanadium (1,1-Diphenyl-1-[5]trovacenylmethanol, Diphenylhydroxymethyl-[5]trovacen)  
39

In 50 ml Ether wurden 0.6 g (2.89 mmol) TVC mit 1.81 ml (2.89 mmol) n-BuLi (1.6M in Hexan) versetzt und mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 0.53 g (2.89 mmol) frisch sublimiertem Benzophenon in 6 ml Ether versetzt. Es resultierte eine dunkelblaue, klare Lösung, die noch 40 min. bei 0 °C nachgerührt, und anschließend mit 1N NH<sub>4</sub>Cl-Lösung hydrolysiert wurde. Nach 30 min. wurde eine violette Lösung mit weißem, flockigem Niederschlag erhalten. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in wenig Benzol wieder aufgenommen und an 1\*20 cm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8%) mit Benzol chromatographiert, wobei sich nicht umgesetztes TVC und das gewünschte Produkt als dicht aufeinander folgende blau-violette Banden eluieren ließen. Der Alkohol wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, wodurch zunächst ein Öl zurückblieb, das sich langsam verfestigte. Dieser Rückstand wurde einmal mit PE gewaschen, worin er fast unlöslich war. Danach wurde das Produkt in Toluol aufgenommen, auf 4-5 ml eingeeengt und unter Vakuum auf -15 °C gekühlt. Nach 30 min. konnten 0.44 g (1.13 mmol) Produkt als leuchtend violette Nadeln isoliert werden. Ausbeute: 39%.

C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> OV (389.390 g/mol):	%C	%H
Ber.:	77.11	5.69
Gef.:	77.38	5.83

MS (EI) m/z [%]: 389 [27], (M<sup>+</sup>); 231 [31], (?); 207 [86], (TVC<sup>+</sup>); 183 [34], (M<sup>+</sup>-206); 159 [85], (?); 116 [48], (CpV<sup>+</sup>); 105 [63], (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup>); 91 [17], (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>); 77 [27], (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>); 51 [14], (V<sup>+</sup>)

IR (KBr):	v(O-H)	[cm <sup>-1</sup> ] 3529
	v(C-O)	[cm <sup>-1</sup> ] 1154

Synthese von Iod-[5]trovacen 26 („TVC-I“)

Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an Lit. <sup>217</sup>. Es wurden 0.8 g (3.86 mmol) TVC in Diethylether mit 2.41 ml (3.86 mmol) n-BuLi (1.6M in Hexan) lithiiert und innerhalb von 15 min. bei -15 °C mit einer Lösung von 0.52 ml (3.87 mmol) 1,2-Diod-1,1,2,2-

Tetrafluorethan  $C_2F_4I_2$  in 6 ml  $Et_2O$  versetzt. Das  $C_2F_4I_2$  wurde vorher frisch umkondensiert. Anschließend wurde 40 min. bei  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ , danach noch 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Dann wurde mit 0.3 ml 1N  $NH_4Cl$  hydrolysiert, der Ether im Vakuum entfernt und der grau-grüne Rückstand in Benzol aufgenommen, worin er sich gut löste. Zur Aufreinigung wurde an  $Al_2O_3$  (8%)  $2*40$  cm mit Benzol chromatographiert, wodurch allerdings keine Trennung von überschüssigem TVC gelang. Es konnte nur eine grüne bis rot-grüne Fraktion isoliert werden. Ein geringer Vorlauf von schwach grüner Farbe enthielt fast reines Iod-[5]trovacen, lieferte aber nur sehr wenig Substanz. Durch Chromatographie unter den genannten Bedingungen konnte keine Trennung von TVC erreicht werden. Dagegen scheint Iod-[5]trovacen in Diethylether etwas besser löslich zu sein, so dass durch zügiges Auswaschen eines festen Rückstandes und Entfernung des Lösungsmittels aus der erhaltenen Lösung eine gewisse Anreicherung an Iod-[5]trovacen erreicht werden kann. Es wurden 1.07 g eines Gemisches aus TVC und Iod-[5]trovacen erhalten, welches für weitere Synthesen genutzt wurde („TVC-I“). Außer einer sehr geringen Menge an Zersetzungsprodukten wurden keine weiteren Nebenprodukte beobachtet, so dass für weitere Synthesen von einem Molenbruch von 0.4-0.5 an Iod-[5]trovacen in dem erhaltenen Gemisch ausgegangen wurde.

Iod-[5]trovacen

MS (EI) m/z [%]: 333 [29], ( $M^+$ ); 231 [25], (?); 207 [100], ( $TVC^+$ ); 129 [33], ( $C_6H_6V^+$ ); 116 [21], ( $CpV^+$ ); ( $C_7H_7^+$ ); 78 [10], ( $C_6H_6^+$ ); 51 [47], ( $V^+$ )

### Synthese von des dreikernigen Komplexes 50

In 120 ml Diethylether wurden 1.8 g (8.69 mmol) TVC mit 5.5 ml (8.69 mmol) n-BuLi (1.6M in Hexan) lithiiert. Eine Lösung von 1.22 g (4.38 mmol) N,N-Dimethylaminocarbonyl-[5]trovacen in 40 ml  $Et_2O/THF$  (1:1) wurde auf  $-55\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und innerhalb von 30 min. mit der Lösung von Trovacenyllithium versetzt, wodurch eine dunkelrote Suspension entstand. Nach beendeter Zugabe wurde auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich eine violette Lösung bildete, die sich nach weiteren 30 min. dunkelgrün färbte. Nach weiteren 2 h wurde mit 0.25 ml 1N  $NH_4Cl$  und 5 Tropfen 2N HCl hydrolysiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und mit  $Na_2SO_4$  getrocknet. Nach Filtration wurde die toluolische Lösung eingengt und an  $Al_2O_3$  (3%)  $3*8$  cm zur Abtrennung von überschüssigem TVC filtriert, wodurch eine dunkelgrüne Lösung erhalten wurde. Diese wurde eingengt und zur weiteren Aufreinigung an  $Al_2O_3$  (8%) mit Toluol



chromatographiert. Es wurde wenig THF zugesetzt, nachdem eine erste, leuchtend grüne Fraktion erhalten wurde. Diese lieferte nach Einengen und Lagerung im Kühlschrank 130 mg eines dunkelgrünen Feststoffes, welcher sich noch am besten in Toluol löst. Eine massenspektrometrische Analyse konnte angefertigt werden, deren m/z mit den beobachteten Intensitäten unten angegeben sind.

Eine zweite dunkelgrüne Fraktion ergab 50 mg Bis([5]trovacenyl)keton (0.11 mmol). Die dritte dunkelgrüne Fraktion wurde zur Trockene eingengt wodurch ein öliger Feststoff erhalten wurde, der sich langsam verfestigte. Alle Fraktionen enthielten ein schwer entfernbare grünliches Öl, welches sich mit PE, dem einige Tropfen Benzol zugefügt wurden, nach und nach auswaschen ließ. Alle Fraktionen ergaben bei einer massenspektrometrischen Analyse schwer zuzuordnende Massenpeaks. Die dritte Fraktion wurde aufgrund des intensiven Peaks bei 440 zunächst für verunreinigtes Bis([5]trovacenyl)keton gehalten, eine EPR-spektroskopische Untersuchung ergab dagegen ein 22-Linien Spektrum. Aus dem EPR-Röhrchen konnten nach einigen Wochen dunkelgrüne, für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle isoliert werden, welche die ungewöhnliche Konstitution der Verbindung **50** aufzeigte. Es konnten 150 mg (0.22 mmol) der Verbindung **50** isoliert werden.

Für die ursprünglich beabsichtigte Darstellung von Bis([5]trovacenyl)keton erwies sich die Synthese als nicht geeignet, entgegen Befunden aus Vorversuchen mit kleineren Substanzmengen.

$C_{38}H_{32}O_2V_3$ (673.496 g/mol):	%C	%H
Ber.:	67.77	4.79
Gef.:	68.13	5.59

MS (EI) m/z [%]: 673 [12], ( $M^+$ ); 515 [23], ( $M^+ - C_7H_8VO$ ); 440 [100], ( $TVC(CO)CVT^+$ ), 206 [12], ( $C_{12}H_{11}V^+$ ); 116 [48], ( $CpV^+$ ); 91 [17], ( $C_7H_7^+$ )

IR (KBr):	$\nu(O-H)$	$[cm^{-1}]$ 3451
	$\nu(C=O)$	$[cm^{-1}]$ 1621

1.Fraktion:

MS (EI) m/z [%]: 656 [61], ( $M^+$ ); 514 [100], ( $M^+ - C_7H_7V$ ); 365 [10], ( $(CpV)_3C^+$ ); 91 [17], ( $C_7H_7^+$ )

**Anhang**A. Kristallstrukturanalysen (Dr. K. Harms, Marburg)

Table 1. Crystal data and structure refinement for N,N-Dimethylaminocarbonyl-[5]trovacen.

## Crystal data

Identification code	pla002	
Habitus, colour	Plate, violet	
Crystal size	0.45 x 0.15 x 0.06 mm <sup>3</sup>	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 6.3319(4) Å	α = 90°.
	b = 7.7106(6) Å	β = 90°.
	c = 26.6146(15) Å	γ = 90°.
Volume	1299.40(15) Å <sup>3</sup>	
Cell determination	6497 reflections	
Empirical formula	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N O V	
Formula weight	278.24	
Density (calculated)	1.422 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.750 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	580	
Data collection:		
Diffractometer type	Stoe IPDS	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	2.75 to 25.93°.	
Index ranges	-7 <= h <= 7, -9 <= k <= 7, -32 <= l <= 32	
Phi-range, increment		
Expose time		
Data collection software	Stoe Expose	
Cell refinement software	Stoe Cell	
Data reduction software	Stoe Integrate	
Solution and refinement:		
Reflections collected	6111	
Independent reflections	2515 [R(int) = 0.0263]	
Completeness to theta = 25.93°	98.9 %	
Observed reflections	2270 [I > 2sigma(I)]	
Reflections used for refinement	2515	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.9564 and 0.7290	
Flack parameter (absolute struct.)	-0.01(3)	
Largest diff. peak and hole	0.327 and -0.297 e.Å <sup>-3</sup>	
Solution	direct/ difmap	
Refinement	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Treatment of hydrogen atoms	geom, noref	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software	
Data / restraints / parameters	2515 / 0 / 163	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.023	
R index (all data)	wR2 = 0.0823	
R index conventional [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0327	

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for PLA002.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{\text{ij}}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
V(1)	0.21292(6)	0.53767(6)	0.83497(2)	0.02108(12)
C(1)	0.2053(5)	0.4056(3)	0.91129(9)	0.0267(5)
C(2)	0.4212(4)	0.4251(3)	0.89645(9)	0.0266(6)
C(3)	0.4536(5)	0.3274(4)	0.85217(10)	0.0309(6)
C(4)	0.2613(5)	0.2477(3)	0.83919(10)	0.0315(6)
C(5)	0.1096(5)	0.2945(4)	0.87495(10)	0.0296(6)
C(6)	0.0863(13)	0.7862(6)	0.85405(13)	0.091(2)
C(7)	0.2929(11)	0.8099(4)	0.8353(2)	0.085(2)
C(8)	0.3800(6)	0.7342(7)	0.7924(3)	0.0788(19)
C(9)	0.2909(10)	0.6241(6)	0.75946(16)	0.0722(15)
C(10)	0.0973(10)	0.5572(5)	0.75860(13)	0.0706(14)
C(11)	-0.0653(7)	0.5814(6)	0.7903(2)	0.0713(15)
C(12)	-0.0757(7)	0.6829(8)	0.8328(2)	0.0836(19)
N(13)	0.1854(4)	0.5106(3)	0.99805(8)	0.0372(6)
O(13)	-0.1053(3)	0.5125(3)	0.94908(7)	0.0468(6)
C(13)	0.0843(4)	0.4809(4)	0.95397(9)	0.0315(6)
C(14)	0.3929(6)	0.4446(6)	1.01176(11)	0.0566(9)
C(15)	0.0640(7)	0.5863(6)	1.03910(12)	0.0582(10)

Table 1. Crystal data and structure refinement for Bis(formyl- $\eta^6$ -benzol)vanadium.

## Crystal data

Identification code	pla003	
Habitus, colour	Prism, red	
Crystal size	0.60 x 0.60 x 0.40 mm <sup>3</sup>	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	Z = 8
Unit cell dimensions	a = 7.9330(6) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 14.3771(10) Å	$\beta = 90^\circ$ .
	c = 19.4506(12) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	2218.4(3) Å <sup>3</sup>	
Cell determination	8001 reflections	
Empirical formula	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> V	
Formula weight	263.18	
Density (calculated)	1.576 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.878 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1080	

## Data collection:

Diffractometer type	Stoe IPDS
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	2.09 to 25.95°.
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -17 ≤ k ≤ 17, -23 ≤ l ≤ 23
Phi-range, increment	0-200, 1°.
Expose time	1 min.
Data collection software	Stoe Expose
Cell refinement software	Stoe Cell
Data reduction software	Stoe Integrate

## Solution and refinement:

Reflections collected	16294
Independent reflections	2155 [R(int) = 0.0497]
Completeness to theta = 25.95°	99.6 %
Observed reflections	1751 [I > 2sigma(I)]
Reflections used for refinement	2155
Absorption correction	Empirical from equivalent reflections
Max. and min. transmission	0.7204 and 0.6210
Largest diff. peak and hole	0.282 and -0.316 e.Å <sup>-3</sup>
Solution	direct methods
Refinement	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Treatment of hydrogen atoms	Located, isotropic refinemnt
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software
Data / restraints / parameters	2155 / 0 / 202
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.048
R index (all data)	wR2 = 0.0857
R index conventional [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0311

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for PLA003.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
V(1)	-0.00733(3)	0.14737(2)	0.11226(1)	0.01790(13)
C(1)	-0.0801(2)	0.04489(12)	0.18942(9)	0.0228(4)
C(2)	-0.0604(2)	0.13378(13)	0.22228(10)	0.0266(4)
C(3)	-0.1503(3)	0.21110(13)	0.19793(10)	0.0310(4)
C(4)	-0.2563(2)	0.20308(13)	0.13935(11)	0.0299(4)
C(5)	-0.2817(2)	0.11423(14)	0.10905(10)	0.0266(4)
C(6)	-0.1956(2)	0.03637(12)	0.13345(9)	0.0226(4)
C(7)	0.0212(2)	-0.03444(15)	0.21119(11)	0.0326(5)
O(1)	0.00870(19)	-0.11335(11)	0.18890(10)	0.0461(4)
C(1')	0.1334(2)	0.26976(11)	0.08264(10)	0.0249(4)
C(2')	0.0420(2)	0.23897(14)	0.02370(10)	0.0284(4)
C(3')	0.0588(3)	0.14706(14)	0.00101(10)	0.0311(4)
C(4')	0.1648(2)	0.08408(14)	0.03642(10)	0.0304(4)
C(5')	0.2632(2)	0.11524(13)	0.09242(10)	0.0273(4)
C(6')	0.2480(2)	0.20690(13)	0.11604(9)	0.0240(4)
C(7')	0.1038(3)	0.36102(14)	0.11230(15)	0.0432(6)
O(1')	0.0184(2)	0.42135(12)	0.08621(15)	0.0708(7)

Table 1. Tabelle zur Strukturbestimmung von Trovacen[5]aldehyd (pla004).

## Kristalldaten

Habitus, Farbe	Plate, dark red
Abmessungen	0.36 x 0.19 x 0.08 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
Gitterkonstanten	Z = 8 a = 660.1(1)pm      α = 90°. b = 2514.2(2)pm    β = 96.272(11)°. c = 1268.6(1)pm    γ = 90°.
Volumen	2092.7(3) x 10 <sup>-30</sup> m <sup>3</sup>
Zellbestimmung	7795 reflections, Theta 2.3 to 26°
Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O V
Molmasse	235.17
Röntgendichte (berechnet)	1.493 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.913 mm <sup>-1</sup>
F(000)	968

## Datensammlung:

Diffraktometertyp	Stoe IPDS
Wellenlänge	71.073pm
Temperatur	193(2) K
Gemessener Theta-Bereich	2.29 to 25.94°.
Indexbereich	-8<=h<=8, -30<=k<=29, -14<=l<=15
Phi-Bereich, Delta	
Belichtungszeit	
Meßsoftware	Stoe Expose
Zellverfeinerung	Stoe Cell
Datenreduktion	Stoe Integrate
Auswertung:	

Anzahl gemessener Reflexe	12815
davon symmetrieunabhängige	4042 [R(int) = 0.0500]
Vollständigkeit für Theta = 25.94°	99.1 %
Beobachtete Reflexe	2732[I>2sigma(I)]
Verwendete Reflexe	4042
Absorptionskorrektur	Empirical
Max. and min. Transmission	0.9305 and 0.7345
Größtes e-Max. und Min. diff. peak and hole	0.294 und -0.252 e.Å <sup>-3</sup>
Lösungsweg	direct/ difmap
Verfeinerung	Vollmatrix least-squares on F <sup>2</sup>
Behandlung der H-Atome	difmap, reffall
Benutzte Programme	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL
Daten / Restraints / Parameter	4042 / 0 / 405
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	0.899
R index (sämtliche Daten)	wR2 = 0.0710
Konventioneller R-Wert [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0309

Table 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2$ ) für pla004.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U^{ij}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
V(1)	1.54071(5)	0.65434(2)	0.72458(3)	0.02621(11)
O(1)	1.0420(5)	0.57443(15)	0.5973(3)	0.0532(12)
C(1)	1.2231(8)	0.5737(2)	0.5879(4)	0.0383(13)
C(1A)	1.6480(9)	0.5664(2)	0.5604(4)	0.0395(13)
O(1A)	1.8231(6)	0.56431(15)	0.5410(3)	0.0516(12)
C(2)	1.3381(4)	0.62070(10)	0.58632(17)	0.0360(6)
C(3)	1.5430(4)	0.61878(11)	0.56205(18)	0.0387(6)
C(4)	1.6106(4)	0.67154(11)	0.55737(18)	0.0377(6)
C(5)	1.4530(4)	0.70569(11)	0.57903(17)	0.0334(6)
C(6)	1.2836(4)	0.67474(10)	0.59720(17)	0.0316(5)
C(7)	1.4138(5)	0.62782(18)	0.8661(2)	0.0623(11)
C(8)	1.5612(6)	0.59100(14)	0.8420(2)	0.0607(10)
C(9)	1.7555(5)	0.60073(13)	0.8130(2)	0.0532(8)
C(10)	1.8496(4)	0.64950(14)	0.8019(2)	0.0482(8)
C(11)	1.7748(5)	0.70057(13)	0.8168(2)	0.0492(8)
C(12)	1.5861(5)	0.71539(12)	0.8457(2)	0.0491(8)
C(13)	1.4237(5)	0.68316(17)	0.8677(2)	0.0548(9)
V(1')	0.98804(6)	0.61738(2)	0.19608(3)	0.02984(11)
C(1')	0.8645(12)	0.5204(2)	0.3297(6)	0.067(2)
O(1')	0.6827(8)	0.5115(2)	0.3212(5)	0.093(2)
C(1'A)	1.2369(11)	0.5311(2)	0.3407(5)	0.0588(18)
O(1'A)	1.4236(7)	0.53239(18)	0.3523(4)	0.0813(18)
C(2')	0.9408(7)	0.53120(12)	0.2254(3)	0.0780(11)
C(3')	1.1521(6)	0.54138(13)	0.2388(3)	0.0703(10)
C(4')	1.2086(6)	0.55790(14)	0.1403(3)	0.0649(10)
C(5')	1.0360(5)	0.55777(12)	0.0663(3)	0.0554(8)
C(6')	0.8737(6)	0.54095(12)	0.1183(3)	0.0647(9)
C(7')	0.7525(4)	0.64748(12)	0.2868(2)	0.0506(7)
C(8')	0.9424(5)	0.65374(11)	0.3475(2)	0.0450(7)
C(9')	1.1234(4)	0.67325(10)	0.3155(2)	0.0410(6)
C(10')	1.1625(4)	0.69117(10)	0.2163(2)	0.0416(6)
C(11')	1.0309(5)	0.69430(11)	0.1216(2)	0.0468(7)
C(12')	0.8259(5)	0.68032(11)	0.1049(2)	0.0514(8)
C(13')	0.7013(4)	0.65943(12)	0.1775(3)	0.0528(8)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan.

## Crystal data

Identification code	plack03	
Habitus, colour	Irregular, dark red	
Crystal size	0.30 x 0.15 x 0.15 mm <sup>3</sup>	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 10.8966(10) Å	α = 90°.
	b = 8.0248(4) Å	β = 102.744(10)°.
	c = 22.9874(19) Å	γ = 90°.
Volume	1960.6(3) Å <sup>3</sup>	
Cell determination	5000 reflections	
Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> V <sub>2</sub>	
Formula weight	440.35	
Density (calculated)	1.492 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.962 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	912	

## Data collection:

Diffractometer type	Stoe IPDS
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	1.82 to 25.87°.
Index ranges	-13 < h <= 13, -9 < k <= 9, -28 < l <= 27
Phi-range, increment	
Expose time	
Data collection software	Stoe Expose
Cell refinement software	Stoe Cell
Data reduction software	Stoe Integrate
Solution and refinement:	

Reflections collected	14926
Independent reflections	3794 [R(int) = 0.0721]
Completeness to theta = 25.87°	99.8 %
Observed reflections	2385 [I > 2sigma(I)]
Reflections used for refinement	3794
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.8691 and 0.7612
Largest diff. peak and hole	0.580 and -0.331 e.Å <sup>-3</sup>
Solution	direct/ difmap
Refinement	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Treatment of hydrogen atoms	difmap, reffall
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software
Data / restraints / parameters	3794 / 0 / 357
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.888
R index (all data)	wR2 = 0.0966
R index conventional [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0388



Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for plack03.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
V	0.61022(4)	0.82218(6)	0.13328(2)	0.02413(15)
C(1)	0.5154(3)	0.6093(4)	0.07637(12)	0.0290(6)
C(2)	0.4217(3)	0.7239(4)	0.08376(15)	0.0332(7)
C(3)	0.4205(3)	0.7335(4)	0.14542(15)	0.0348(8)
C(4)	0.5129(3)	0.6247(4)	0.17603(14)	0.0332(7)
C(5)	0.5714(3)	0.5473(4)	0.13414(13)	0.0302(7)
C(6)	0.5482(3)	0.5599(5)	0.01820(14)	0.0367(8)
C(7)	0.7687(4)	0.8595(6)	0.0925(2)	0.0568(12)
C(8)	0.6761(5)	0.9747(6)	0.06856(17)	0.0577(13)
C(9)	0.6062(4)	1.0742(5)	0.0990(2)	0.0570(12)
C(10)	0.6127(3)	1.0817(5)	0.1607(2)	0.0512(11)
C(11)	0.6896(3)	0.9918(5)	0.20589(15)	0.0409(8)
C(12)	0.7799(3)	0.8738(5)	0.20207(16)	0.0452(9)
C(13)	0.8142(3)	0.8150(5)	0.1511(2)	0.0497(10)
V'	0.10592(4)	0.24493(6)	0.13187(2)	0.02423(15)
C(1')	0.0016(3)	0.4696(4)	0.08436(13)	0.0328(7)
C(2')	0.0625(3)	0.5156(4)	0.14263(14)	0.0316(7)
C(3')	0.0117(3)	0.4225(4)	0.18336(14)	0.0345(8)
C(4')	-0.0805(3)	0.3176(5)	0.15149(15)	0.0360(8)
C(5')	-0.0879(3)	0.3440(4)	0.08954(15)	0.0351(8)
C(6')	0.0240(4)	0.5504(5)	0.02822(14)	0.0406(8)
C(7')	0.3034(3)	0.2655(5)	0.13015(18)	0.0423(9)
C(8')	0.2939(3)	0.2185(5)	0.18822(17)	0.0432(9)
C(9')	0.2144(3)	0.0973(5)	0.20498(15)	0.0420(9)
C(10')	0.1276(3)	-0.0071(5)	0.16807(16)	0.0402(8)
C(11')	0.0994(3)	-0.0179(4)	0.10607(15)	0.0359(7)
C(12')	0.1497(3)	0.0732(4)	0.06468(14)	0.0360(8)
C(13')	0.2400(3)	0.2003(5)	0.07580(16)	0.0386(8)

Table 1. Crystal data and structure refinement for Bis([5]trovacenyl)keton.

## Crystal data

Identification code	plack4	
Habitus, colour	Block, dark red	
Crystal size	0.45 x 0.35 x 0.20 mm <sup>3</sup>	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	Ia	Z = 8
Unit cell dimensions	a = 13.5091(11) Å	α = 90°.
	b = 17.0245(12) Å	β = 92.111(10)°.
	c = 16.4499(14) Å	γ = 90°.
Volume	3780.7(5) Å <sup>3</sup>	
Cell determination	5000 reflections	
Empirical formula	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> O V <sub>2</sub>	
Formula weight	440.31	
Density (calculated)	1.547 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.002 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1808	

## Data collection:

Diffractometer type	Stoe IPDS
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	2.39 to 25.87°.
Index ranges	-16 < h <= 16, -20 <= k <= 20, -20 <= l <= 20
Phi-range, increment	
Expose time	
Data collection software	Stoe Expose
Cell refinement software	Stoe Cell
Data reduction software	Stoe Integrate
Solution and refinement:	

Reflections collected	14592
Independent reflections	7167 [R(int) = 0.0464]
Completeness to theta = 25.87°	99.5 %
Observed reflections	6487 [I > 2sigma(I)]
Reflections used for refinement	7167
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.8248 and 0.6613
Flack parameter (absolute struct.)	0.030(16)
Largest diff. peak and hole	0.341 and -0.385 e.Å <sup>-3</sup>
Solution	direct/ difmap
Refinement	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Treatment of hydrogen atoms	geom, noref
Programs used	SIR-92 (Giaccovazzo et al.) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software
Data / restraints / parameters	7167 / 2 / 505
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.974
R index (all data)	wR2 = 0.0740
R index conventional [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0304

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for PLACK4.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
V(1)	0.39587(3)	0.95676(3)	0.42745(3)	0.02080(10)
V(2)	0.16968(3)	0.72395(3)	0.23333(3)	0.02123(11)
O(1)	0.28510(19)	0.73556(13)	0.44322(13)	0.0397(5)
C(1)	0.2862(2)	0.78715(17)	0.39119(16)	0.0271(6)
C(2)	0.3792(2)	0.83227(16)	0.38298(17)	0.0252(6)
C(3)	0.4152(2)	0.87880(17)	0.31852(17)	0.0262(6)
C(4)	0.5095(2)	0.90741(19)	0.34338(18)	0.0293(6)
C(5)	0.5324(2)	0.87998(19)	0.42282(19)	0.0310(6)
C(6)	0.4530(2)	0.83379(17)	0.44803(18)	0.0293(6)
C(7)	0.1963(2)	0.80220(17)	0.34042(17)	0.0256(6)
C(8)	0.1077(2)	0.75855(19)	0.35180(19)	0.0324(7)
C(9)	0.0376(2)	0.77960(19)	0.2902(2)	0.0346(7)
C(10)	0.0808(2)	0.83674(18)	0.2405(2)	0.0331(7)
C(11)	0.1782(2)	0.85153(17)	0.27176(18)	0.0276(6)
C(12)	0.2956(6)	0.9711(3)	0.5248(4)	0.095(3)
C(13)	0.2445(3)	0.9904(3)	0.4445(5)	0.086(2)
C(14)	0.2846(4)	1.0390(4)	0.3826(3)	0.0746(18)
C(15)	0.3737(5)	1.0757(3)	0.3842(4)	0.0790(19)
C(16)	0.4453(5)	1.0771(3)	0.4381(5)	0.0789(19)
C(17)	0.4557(4)	1.0462(4)	0.5069(4)	0.0714(16)
C(18)	0.3942(5)	0.9999(3)	0.5501(2)	0.078(2)
C(19)	0.1308(3)	0.6808(2)	0.1121(2)	0.0423(8)
C(20)	0.2233(3)	0.7197(2)	0.1110(2)	0.0447(9)
C(21)	0.3043(3)	0.7124(2)	0.1660(3)	0.0448(9)
C(22)	0.3135(2)	0.6667(2)	0.2358(2)	0.0415(8)
C(23)	0.2435(3)	0.6152(2)	0.2690(2)	0.0440(9)
C(24)	0.1466(3)	0.59764(19)	0.2383(2)	0.0444(9)
C(25)	0.0969(3)	0.6274(2)	0.1684(2)	0.0437(9)
V(1')	0.72188(3)	0.78072(3)	0.67464(3)	0.02414(11)
V(2')	0.50579(3)	0.51755(3)	0.50841(3)	0.02173(10)
O(1')	0.68856(15)	0.55226(13)	0.69022(13)	0.0345(5)
C(1')	0.6536(2)	0.60037(17)	0.64135(17)	0.0253(6)
C(2')	0.7177(2)	0.66371(18)	0.61165(17)	0.0254(6)
C(3')	0.7027(2)	0.72290(19)	0.55137(18)	0.0323(7)
C(4')	0.7883(3)	0.7699(2)	0.5502(2)	0.0399(8)
C(5')	0.8566(2)	0.7411(2)	0.6083(2)	0.0391(8)
C(6')	0.8152(2)	0.6757(2)	0.6460(2)	0.0342(7)
C(7')	0.5477(2)	0.59342(16)	0.61517(17)	0.0222(5)
C(8')	0.4875(2)	0.53094(17)	0.64297(17)	0.0271(6)
C(9')	0.3922(2)	0.53798(19)	0.60548(18)	0.0293(6)
C(10')	0.3922(2)	0.60361(18)	0.5544(2)	0.0304(6)
C(11')	0.4870(2)	0.63882(17)	0.55993(18)	0.0273(6)
C(12')	0.6635(3)	0.7554(2)	0.7941(2)	0.0404(8)
C(13')	0.5845(3)	0.7774(2)	0.7407(2)	0.0399(8)
C(14')	0.5790(3)	0.8393(2)	0.6842(2)	0.0453(9)
C(15')	0.6529(3)	0.8964(2)	0.6696(2)	0.0451(9)
C(16')	0.7480(3)	0.9041(2)	0.7059(2)	0.0422(8)
C(17')	0.7941(3)	0.8567(2)	0.7654(2)	0.0394(8)
C(18')	0.7573(3)	0.7909(2)	0.8056(2)	0.0391(8)
C(19')	0.4335(3)	0.4786(2)	0.3949(2)	0.0433(9)
C(20')	0.5045(3)	0.5348(2)	0.37623(19)	0.0431(9)
C(21')	0.6037(3)	0.5415(2)	0.4081(2)	0.0411(8)
C(22')	0.6535(2)	0.4929(2)	0.4653(2)	0.0377(7)
C(23')	0.6185(2)	0.4261(2)	0.5049(2)	0.0378(7)
C(24')	0.5234(2)	0.39062(19)	0.4969(2)	0.0351(7)

C(25')	0.4417(3)	0.4141(2)	0.4476(2)	0.0410(8)
--------	-----------	-----------	-----------	-----------

---

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylen.

## Crystal data

Identification code	plack7	
Habitus, colour	Plate, violet	
Crystal size	0.45 x 0.30 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 21.5635(11) Å	α = 90°.
	b = 7.7503(4) Å	β = 91.821(7)°.
	c = 11.7382(7) Å	γ = 90°.
Volume	1960.74(18) Å <sup>3</sup>	
Cell determination	8000 reflections	
Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> V <sub>2</sub>	
Formula weight	438.33	
Density (calculated)	1.485 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.962 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	904	

## Data collection:

Diffractometer type	Stoe IPDS
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	2.79 to 25.98°.
Index ranges	-26 <= h <= 26, -9 <= k <= 9, -14 <= l <= 14
Phi-range, increment	
Expose time	
Data collection software	Stoe Expose
Cell refinement software	Stoe Cell
Data reduction software	Stoe Integrate
Solution and refinement:	

Reflections collected	14321
Independent reflections	3765 [R(int) = 0.0512]
Completeness to theta = 25.98°	97.7 %
Observed reflections	2989 [I > 2sigma(I)]
Reflections used for refinement	3765
Extinction coefficient	X = 0.0004(5)
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9100 and 0.6715
Largest diff. peak and hole	1.011 and -0.386 e.Å <sup>-3</sup>
Solution	direct/ difmap
Refinement	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Treatment of hydrogen atoms	difmap, reffall
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software
Data / restraints / parameters	3765 / 0 / 350
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.231
R index (all data)	wR2 = 0.1358
R index conventional [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0539

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for PLACK7.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
V(1)	0.12127(3)	0.61696(9)	0.75395(6)	0.0225(2)
V(2)	0.37364(3)	0.48303(9)	0.87438(6)	0.0234(2)
C(1)	0.2644(3)	0.5208(7)	0.5781(4)	0.0330(11)
C(2)	0.2718(2)	0.6188(5)	0.6705(3)	0.0226(9)
C(3)	0.21901(19)	0.7196(5)	0.7146(3)	0.0198(8)
C(4)	0.1733(2)	0.8063(5)	0.6456(4)	0.0238(9)
C(5)	0.1338(2)	0.8993(6)	0.7161(4)	0.0280(10)
C(6)	0.1535(2)	0.8697(6)	0.8301(4)	0.0281(10)
C(7)	0.2058(2)	0.7581(6)	0.8300(4)	0.0248(9)
C(8)	0.3341(2)	0.6413(6)	0.7247(4)	0.0239(9)
C(9)	0.3526(2)	0.7566(6)	0.8147(4)	0.0279(10)
C(10)	0.4175(2)	0.7418(7)	0.8348(4)	0.0342(11)
C(11)	0.4398(2)	0.6172(7)	0.7593(5)	0.0373(12)
C(12)	0.3894(2)	0.5540(7)	0.6911(4)	0.0315(11)
C(13)	0.1313(4)	0.3402(8)	0.7540(12)	0.073(4)
C(14)	0.1062(5)	0.3905(12)	0.6480(9)	0.079(3)
C(15)	0.0585(4)	0.5053(13)	0.6261(6)	0.070(3)
C(16)	0.0240(3)	0.5974(9)	0.7027(9)	0.068(3)
C(17)	0.0287(3)	0.5974(9)	0.8210(8)	0.062(2)
C(18)	0.0691(3)	0.5040(10)	0.8917(5)	0.060(2)
C(19)	0.1158(3)	0.3889(10)	0.8618(8)	0.068(3)
C(20)	0.2894(3)	0.3559(8)	0.9240(6)	0.0505(17)
C(21)	0.3116(3)	0.4554(8)	1.0164(5)	0.0474(15)
C(22)	0.3727(3)	0.4700(7)	1.0601(5)	0.0445(14)
C(23)	0.4260(3)	0.3877(7)	1.0250(4)	0.0388(12)
C(24)	0.4317(3)	0.2694(7)	0.9363(4)	0.0381(12)
C(25)	0.3866(3)	0.2041(7)	0.8595(5)	0.0456(14)
C(26)	0.3230(3)	0.2429(7)	0.8536(5)	0.0490(16)

Table 1. Crystal data and structure refinement for Diphenylhydroxymethyl-[5]trovacen.

## Crystal data

Identification code	plak001	
Habitus, colour	Nugget, red	
Crystal size	0.60 x 0.48 x 0.36 mm <sup>3</sup>	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 8.3694(5) Å	α = 90°.
	b = 17.6331(13) Å	β = 94.086(7)°.
	c = 14.8047(9) Å	γ = 90°.
Volume	2179.3(2) Å <sup>3</sup>	
Cell determination	8000 reflections	
Empirical formula	C <sub>28.50</sub> H <sub>26</sub> O <sub>V</sub>	
Formula weight	435.43	
Density (calculated)	1.327 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.473 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	912	
Data collection:		
Diffraction type	Stoe IPDS	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	2.44 to 25.95°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -21 ≤ k ≤ 21, -18 ≤ l ≤ 17	
Phi-range, increment		
Expose time		
Data collection software	Stoe Expose	
Cell refinement software	Stoe Cell	
Data reduction software	Stoe Integrate	
Solution and refinement:		
Reflections collected	15545	
Independent reflections	3969 [R(int) = 0.0280]	
Completeness to theta = 25.95°	93.2 %	
Observed reflections	3359 [I > 2σ(I)]	
Reflections used for refinement	3969	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.8482 and 0.7645	
Largest diff. peak and hole	0.397 and -0.260 e.Å <sup>-3</sup>	
Solution	direct/ difmap	
Refinement	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Treatment of hydrogen atoms	difmap, reffall	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software	
Data / restraints / parameters	3969 / 0 / 377	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.065	
R index (all data)	wR2 = 0.0909	
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0326	

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for plak001.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
V(1)	0.77911(3)	0.31502(1)	0.21425(2)	0.02547(11)
O(1)	1.14217(17)	0.19772(8)	0.25804(9)	0.0379(3)
C(1)	1.06780(19)	0.18343(8)	0.16911(11)	0.0255(3)
C(2)	0.96478(19)	0.25090(8)	0.13810(10)	0.0248(3)
C(3)	0.8180(2)	0.25095(10)	0.08485(11)	0.0296(4)
C(4)	0.7775(3)	0.32721(11)	0.06278(12)	0.0398(5)
C(5)	0.8992(3)	0.37453(10)	0.10268(13)	0.0402(4)
C(6)	1.0148(2)	0.32792(9)	0.14962(13)	0.0325(4)
C(7)	1.20613(19)	0.17158(9)	0.10765(12)	0.0281(4)
C(8)	1.3196(2)	0.11640(10)	0.13224(15)	0.0390(4)
C(9)	1.4458(2)	0.10228(13)	0.07842(19)	0.0522(6)
C(10)	1.4597(2)	0.14264(13)	-0.00018(17)	0.0529(6)
C(11)	1.3483(3)	0.19723(13)	-0.02569(16)	0.0493(5)
C(12)	1.2210(2)	0.21200(11)	0.02831(13)	0.0375(4)
C(13)	0.96915(18)	0.10973(8)	0.16919(11)	0.0257(3)
C(14)	0.9316(2)	0.07503(10)	0.24935(13)	0.0372(4)
C(15)	0.8436(3)	0.00792(11)	0.24682(16)	0.0474(5)
C(16)	0.7931(2)	-0.02551(10)	0.16540(16)	0.0439(5)
C(17)	0.8316(2)	0.00779(10)	0.08568(15)	0.0371(4)
C(18)	0.91937(19)	0.07474(9)	0.08772(12)	0.0289(4)
C(19)	0.6553(4)	0.23396(13)	0.29574(19)	0.0628(8)
C(20)	0.5402(3)	0.27663(15)	0.24346(19)	0.0605(7)
C(21)	0.5359(2)	0.35545(14)	0.22916(17)	0.0498(5)
C(22)	0.6443(2)	0.41095(11)	0.26407(14)	0.0423(5)
C(23)	0.7837(2)	0.40166(11)	0.32078(14)	0.0425(5)
C(24)	0.8504(3)	0.33439(14)	0.35712(14)	0.0497(5)
C(25)	0.7928(4)	0.25974(14)	0.34644(15)	0.0583(7)
C(26)	1.4514(7)	0.0276(3)	0.4777(4)	0.0703(17)
C(28)	1.4791(10)	-0.0502(4)	0.5948(5)	0.0842(19)
C(29)	1.6450(7)	-0.0813(2)	0.5758(3)	0.135(2)
C(30)	1.6982(10)	-0.0428(4)	0.4946(5)	0.103(3)
C(31)	1.5989(4)	0.0082(2)	0.4500(2)	0.0818(10)



Table 1. Crystal data and structure refinement for 1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin

## Crystal data

Identification code	plak05	
Habitus, colour	Raute, dark red	
Crystal size	0.24 x 0.18 x 0.09 mm <sup>3</sup>	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 11.1333(9) Å	α = 90°.
	b = 12.3627(9) Å	β = 91.260(9)°.
	c = 15.2079(10) Å	γ = 90°.
Volume	2092.7(3) Å <sup>3</sup>	
Cell determination	7998 reflections	
Empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> V <sub>2</sub>	
Formula weight	460.34	
Density (calculated)	1.461 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.905 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	944	
Data collection:		
Diffraction type	Stoe IPDS	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	2.12 to 22.49°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 15	
Phi-range, increment		
Expose time		
Data collection software	Stoe Expose	
Cell refinement software	Stoe Cell	
Data reduction software	Stoe Integrate	
Solution and refinement:		
Reflections collected	10892	
Independent reflections	2696 [R(int) = 0.0934]	
Completeness to theta = 22.49°	98.8 %	
Observed reflections	2008 [I > 2σ(I)]	
Reflections used for refinement	2696	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.9230 and 0.8120	
Largest diff. peak and hole	0.823 and -0.428 e.Å <sup>-3</sup>	
Solution	direct/ difmap	
Refinement	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Treatment of hydrogen atoms	geom, noref	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software	
Data / restraints / parameters	2696 / 0 / 271	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.072	
R index (all data)	wR2 = 0.1958	
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0729	

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for PLAK05.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{\text{ij}}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
V(1)	0.89144(12)	1.34089(9)	-0.27633(9)	0.0344(4)
C(1)	0.7043(7)	1.3795(7)	-0.2335(6)	0.048(2)
V(2)	0.64494(12)	0.70833(10)	0.01587(9)	0.0337(4)
C(2)	0.7741(8)	1.4725(6)	-0.2198(6)	0.050(2)
C(3)	0.8661(9)	1.4471(6)	-0.1574(6)	0.051(2)
C(4)	0.8523(8)	1.3401(6)	-0.1308(5)	0.041(2)
C(5)	0.7512(7)	1.2972(6)	-0.1778(5)	0.040(2)
C(6)	0.7075(8)	1.1886(7)	-0.1680(6)	0.047(2)
C(7)	0.6720(8)	1.0980(7)	-0.1564(6)	0.046(2)
C(8)	0.6295(7)	0.9974(7)	-0.1362(6)	0.044(2)
C(9)	0.5976(8)	0.9073(7)	-0.1176(6)	0.044(2)
C(10)	0.5609(7)	0.8003(6)	-0.0979(5)	0.0363(19)
C(11)	0.6090(8)	0.7029(6)	-0.1309(5)	0.0394(19)
C(12)	0.5476(8)	0.6165(7)	-0.0942(5)	0.045(2)
C(13)	0.4624(8)	0.6568(7)	-0.0376(6)	0.046(2)
C(14)	0.4682(7)	0.7710(6)	-0.0384(6)	0.0394(19)
C(15)	0.8576(9)	1.2477(11)	-0.3952(8)	0.076(4)
C(16)	0.8801(10)	1.3537(10)	-0.4184(6)	0.069(3)
C(17)	0.9710(12)	1.4242(8)	-0.3869(8)	0.072(4)
C(18)	1.0604(10)	1.3995(9)	-0.3243(8)	0.071(3)
C(19)	1.0812(8)	1.3017(11)	-0.2783(7)	0.070(3)
C(20)	1.0148(10)	1.2064(8)	-0.2834(7)	0.065(3)
C(21)	0.9177(10)	1.1836(7)	-0.3345(7)	0.060(3)
C(22)	0.7257(9)	0.8408(7)	0.0885(6)	0.057(3)
C(23)	0.8117(9)	0.7971(9)	0.0335(7)	0.063(3)
C(24)	0.8400(8)	0.6858(9)	0.0215(6)	0.058(3)
C(25)	0.7865(9)	0.5951(8)	0.0577(7)	0.059(3)
C(26)	0.6973(9)	0.5899(7)	0.1177(6)	0.053(3)
C(27)	0.6298(8)	0.6743(8)	0.1555(5)	0.048(2)
C(28)	0.6453(8)	0.7855(8)	0.1422(6)	0.051(2)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1,4-Bis([5]trovacenylethynyl)benzol.

## Crystal data

Identification code	plak06	
Habitus, colour	Plate, dark	
Crystal size	0.55 x 0.40 x 0.25 mm <sup>3</sup>	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	Z = 2
Unit cell dimensions	a = 7.6621(8) Å	$\alpha = 85.294(14)^\circ$ .
	b = 8.0997(9) Å	$\beta = 84.222(14)^\circ$ .
	c = 12.5997(16) Å	$\gamma = 78.708(13)^\circ$ .
Volume	761.36(15) Å <sup>3</sup>	
Cell determination	? reflections	
Empirical formula	C <sub>20.50</sub> H <sub>17</sub> V	
Formula weight	314.28	
Density (calculated)	1.371 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.643 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	326	
Data collection:		
Diffractometer type	Stoe IPDS	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	2.57 to 25.96°.	
Index ranges	-9 <= h <= 9, -9 <= k <= 9, -15 <= l <= 15	
Phi-range, increment		
Expose time		
Data collection software	Stoe Expose	
Cell refinement software	Stoe Cell	
Data reduction software	Stoe Integrate	
Solution and refinement:		
Reflections collected	5830	
Independent reflections	2313 [R(int) = 0.0680]	
Completeness to theta = 25.96°	77.6 %	
Observed reflections	1882 [I > 2sigma(I)]	
Reflections used for refinement	2313	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.8559 and 0.7188	
Largest diff. peak and hole	0.324 and -0.359 e.Å <sup>-3</sup>	
Solution	direct/ difmap	
Refinement	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Treatment of hydrogen atoms	difmap, reff	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software	
Data / restraints / parameters	2313 / 0 / 260	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.085	
R index (all data)	wR2 = 0.1376	
R index conventional [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0456	

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for PLAK06.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
V(1)	0.44056(6)	0.11373(6)	0.73616(4)	0.0271(2)
C(1)	0.4032(4)	-0.1249(4)	0.8358(3)	0.0290(7)
C(2)	0.2887(4)	0.0153(4)	0.8842(3)	0.0323(8)
C(3)	0.1635(4)	0.0909(5)	0.8103(3)	0.0376(9)
C(4)	0.1987(5)	-0.0005(5)	0.7180(3)	0.0397(9)
C(5)	0.3455(4)	-0.1338(4)	0.7327(3)	0.0332(8)
C(6)	0.5534(4)	-0.2300(4)	0.8806(3)	0.0301(7)
C(7)	0.6819(4)	-0.3163(4)	0.9169(3)	0.0321(8)
C(8)	0.8435(4)	-0.4089(4)	0.9590(3)	0.0300(7)
C(9)	0.9988(5)	-0.3439(4)	0.9467(3)	0.0331(8)
C(10)	0.8453(4)	-0.5676(4)	1.0130(3)	0.0331(8)
C(11)	0.5336(7)	0.1897(8)	0.5735(4)	0.0592(14)
C(12)	0.6712(6)	0.0710(6)	0.6199(4)	0.0504(11)
C(13)	0.7300(4)	0.0678(5)	0.7208(4)	0.0461(10)
C(14)	0.6684(5)	0.1781(6)	0.8021(4)	0.0488(11)
C(15)	0.5310(7)	0.3199(6)	0.8013(4)	0.0534(11)
C(16)	0.4213(6)	0.3865(5)	0.7204(5)	0.0553(12)
C(17)	0.4219(6)	0.3318(6)	0.6203(5)	0.0616(15)
C(901)	1.0310(9)	-0.5302(9)	0.4346(7)	0.0381(17)
C(902)	0.9329(6)	-0.6167(5)	0.5328(5)	0.0594(13)
C(903)	0.8941(13)	-0.5453(15)	0.6162(10)	0.068(3)
C(904)	0.9332(9)	-0.3928(8)	0.6503(7)	0.095(2)
C(905)	1.0318(13)	-0.3094(11)	0.5493(8)	0.055(2)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1,2-Bis([5]trovacenyl)acetylen.

## Crystal data

Identification code	plak07
Habitus, colour	Irregular Plate, dark red
Crystal size	0.48 x 0.21 x 0.06 mm <sup>3</sup>
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	$a = 23.1727(19) \text{ \AA}$ $b = 7.9042(4) \text{ \AA}$ $c = 10.9095(9) \text{ \AA}$
Volume	1946.6(2) Å <sup>3</sup>
Cell determination	7128 reflections
Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> V <sub>2</sub>
Formula weight	436.32
Density (calculated)	1.489 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.968 mm <sup>-1</sup>
F(000)	896
Data collection:	
Diffraction type	Stoe IPDS
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	2.73 to 25.92°.
Index ranges	-28 <= h <= 28, -9 <= k <= 9, -13 <= l <= 13
Phi-range, increment	
Expose time	
Data collection software	Stoe Expose
Cell refinement software	Stoe Cell
Data reduction software	Stoe Integrate
Solution and refinement:	
Reflections collected	7413
Independent reflections	1893 [R(int) = 0.0271]
Completeness to theta = 25.92°	99.5 %
Observed reflections	1547 [I > 2sigma(I)]
Reflections used for refinement	1893
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	0.9442 and 0.6536
Largest diff. peak and hole	0.282 and -0.225 e.Å <sup>-3</sup>
Solution	direct/ difmap
Refinement	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Treatment of hydrogen atoms	difmap, refill
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software
Data / restraints / parameters	1893 / 0 / 171
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.016
R index (all data)	wR2 = 0.0733
R index conventional [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0269

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for PLAK07.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
V(1)	0.36763(1)	0.20658(4)	0.40232(3)	0.02571(12)
C(1)	0.41858(8)	0.4223(3)	0.51550(18)	0.0344(4)
C(2)	0.36315(9)	0.4833(3)	0.4453(2)	0.0353(4)
C(3)	0.31790(9)	0.4006(3)	0.4898(2)	0.0377(5)
C(4)	0.34436(10)	0.2880(3)	0.58475(19)	0.0392(5)
C(5)	0.40642(10)	0.2987(3)	0.60184(19)	0.0374(4)
C(6)	0.35815(12)	0.2280(3)	0.20005(19)	0.0467(6)
C(7)	0.30481(10)	0.1650(3)	0.2223(2)	0.0426(5)
C(8)	0.29665(9)	0.0382(3)	0.3076(2)	0.0389(5)
C(9)	0.33982(11)	-0.0574(3)	0.3893(2)	0.0414(5)
C(10)	0.40174(11)	-0.0519(3)	0.4059(2)	0.0447(5)
C(11)	0.43570(10)	0.0529(3)	0.3456(2)	0.0491(6)
C(12)	0.41635(11)	0.1788(3)	0.2552(2)	0.0490(6)
C(13)	0.47580(9)	0.4756(3)	0.50381(19)	0.0392(5)

Table 1. Crystal data and structure refinement for E-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen.

## Crystal data

Identification code	plak09	
Habitus, colour	Prism, dark red	
Crystal size	0.30 x 0.27 x 0.09 mm <sup>3</sup>	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 11.0352(8) Å	α = 90°.
	b = 8.0664(7) Å	β = 113.646(7)°.
	c = 12.8284(9) Å	γ = 90°.
Volume	1046.04(14) Å <sup>3</sup>	
Cell determination	8000 reflections	
Empirical formula	C14 H14 V	
Formula weight	233.19	
Density (calculated)	1.481 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.906 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	484	

## Data collection:

Diffractometer type	Stoe IPDS
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	2.06 to 26.01°.
Index ranges	-13<=h<=13, -9<=k<=9, -14<=l<=15
Phi-range, increment	
Expose time	
Data collection software	Stoe Expose
Cell refinement software	Stoe Cell
Data reduction software	Stoe Integrate
Solution and refinement:	

Reflections collected	7866
Independent reflections	1964 [R(int) = 0.0200]
Completeness to theta = 26.01°	95.7 %
Observed reflections	1715[I>2sigma(I)]
Reflections used for refinement	1964
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	0.9229 and 0.7727
Largest diff. peak and hole	0.259 and -0.189 e.Å <sup>-3</sup>
Solution	direct/ difmap
Refinement	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Treatment of hydrogen atoms	difmap, reffall
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software
Data / restraints / parameters	1964 / 0 / 181
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.048
R index (all data)	wR2 = 0.0685
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0251

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^3$ ) for PLAK09.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
V	0.50822(2)	0.19115(3)	0.27620(2)	0.01661(11)
C(1)	0.57110(14)	0.01797(18)	0.16535(13)	0.0202(3)
C(2)	0.66865(14)	0.1452(2)	0.21324(14)	0.0235(3)
C(3)	0.72455(15)	0.1296(2)	0.33306(15)	0.0282(4)
C(4)	0.66241(17)	-0.0045(2)	0.36221(15)	0.0304(4)
C(5)	0.56755(17)	-0.07236(19)	0.26022(14)	0.0261(3)
C(6)	0.48564(14)	-0.02177(17)	0.04482(13)	0.0203(3)
C(7)	0.36442(17)	-0.1222(2)	0.03113(16)	0.0276(4)
C(8)	0.32091(16)	0.2791(2)	0.14696(16)	0.0305(4)
C(9)	0.41655(17)	0.4065(2)	0.17167(17)	0.0322(4)
C(10)	0.50647(17)	0.4611(2)	0.27984(17)	0.0321(4)
C(11)	0.52421(16)	0.4021(2)	0.38809(16)	0.0314(4)
C(12)	0.45708(17)	0.2722(2)	0.41666(17)	0.0319(4)
C(13)	0.35389(18)	0.1716(2)	0.34241(17)	0.0325(4)
C(14)	0.29243(16)	0.1757(2)	0.22264(17)	0.0312(4)



Table 1. Crystal data and structure refinement for Z-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen.

## Crystal data

Identification code	plack01a	
Habitus, colour	regular, dark	
Crystal size	0.35 x 0.30 x 0.20 mm <sup>3</sup>	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 10.865(1) Å	α = 90°.
	b = 19.334(1) Å	β = 96.644(6)°.
	c = 13.197(1) Å	γ = 90°.
Volume	2753.6(3) Å <sup>3</sup>	
Cell determination	5000 reflections	
Empirical formula	C <sub>35</sub> H <sub>36</sub> V <sub>2</sub>	
Formula weight	588.52 g/mol	
Density (calculated)	1.347 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.701 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1168	

## Data collection:

Diffractometer type	Stoe IPDS
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	1.88 to 25.89°.
Index ranges	-13<=h<=13, -23<=k<=23, -16<=l<=16
Phi-range, increment	0-200,1°
Expose time	2 min.
Data collection software	Stoe Expose
Cell refinement software	Stoe Cell
Data reduction software	Stoe Integrate

## Solution and refinement:

Reflections collected	21449
Independent reflections	5330 [R(int) = 0.0440]
Completeness to theta = 26.01°	95.7 %
Observed reflections	3692[I>2sigma(I)]
Reflections used for refinement	5330
Absorption correction	$F_c^* = F_c * k * [(1 + 0.001 * x * F_c^2 * \lambda^3) / \sin 2\theta]^{-1/4}$
Max. and min. transmission	0.8939 and 0.8846
Largest diff. peak and hole	0.389 and -0.267*10 <sup>30</sup> e/m <sup>-3</sup>
Solution	direct methods/ difference fourier
Refinement	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Treatment of hydrogen atoms	Calculated positions, Located positions, isotrop
Programs used	SHELXS-96 (Sheldrick, 1990) SHELXL-96 (Sheldrick, 1996) SHELXTL, STOE IPDS software
Data / restraints / parameters	5330 / 0 / 364
Weighting scheme	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0470P)^2 + 0.0000P]$ ; $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.902
R index (all data)	wR2 = 0.0779
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0314

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for plack01a.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
V(1)	0.85531(3)	-0.12664(2)	-0.22227(3)	0.03142(10)
V(2)	0.61589(3)	0.21602(10)	0.13129(2)	0.02491(9)
C(1)	0.8211(2)	0.01424(13)	0.42193(16)	0.0482(6)
C(2)	0.78613(18)	0.03386(11)	0.31113(14)	0.0286(4)
C(3)	0.78953(17)	0.10061(10)	0.28237(14)	0.0262(4)
C(4)	0.8425(2)	0.15447(12)	0.35852(16)	0.0379(5)
C(5)	0.74950(17)	-0.02424(10)	0.24104(14)	0.0269(4)
C(6)	0.67428(18)	-0.08210(11)	0.26209(17)	0.0351(5)
C(7)	0.65075(19)	-0.12214(11)	0.17341(19)	0.0411(6)
C(8)	0.7121(2)	-0.09167(11)	0.09671(17)	0.0375(5)
C(9)	0.77462(18)	-0.03224(10)	0.13837(14)	0.0285(4)
C(10)	0.75013(16)	0.1285(10)	0.17762(14)	0.0239(4)
C(11)	0.64923(18)	0.10259(10)	0.10731(14)	0.0271(4)
C(12)	0.6532(2)	0.13741(11)	0.01328(15)	0.0362(5)
C(13)	0.7540(2)	0.18378(12)	0.03507(16)	0.0355(5)
C(14)	0.81233(18)	0.17780(11)	0.12580(15)	0.0304(5)
C(15)	0.9754(3)	-0.18198(17)	0.1275(3)	0.0673(8)
C(16)	1.0399(3)	-0.12912(18)	0.1722(3)	0.0713(9)
C(17)	1.0498(2)	-0.10683(15)	0.2713(4)	0.0742(11)
C(18)	0.9924(3)	-0.1344(2)	0.3550(3)	0.0838(13)
C(19)	0.9077(3)	-0.1941(2)	0.3513(2)	0.0740(11)
C(20)	0.8687(2)	-0.23470(13)	0.2650(3)	0.0607(8)
C(21)	0.9007(3)	-0.22851(14)	0.1681(3)	0.0616(8)
C(22)	0.5403(3)	0.31090(14)	0.05786(19)	0.0542(7)
C(23)	0.6266(2)	0.32939(11)	0.13906(18)	0.0444(6)
C(24)	0.6419(2)	0.30274(12)	0.23843(17)	0.0377(5)
C(25)	0.5741(2)	0.25072(11)	0.28106(16)	0.0358(5)
C(26)	0.4736(2)	0.21199(12)	0.23462(19)	0.0447(6)
C(27)	0.4161(2)	0.21626(15)	0.1332(2)	0.0554(8)
C(28)	0.4462(3)	0.26102(16)	0.0544(2)	0.0593(8)
C91a	0.6671(2)	-0.03686(9)	-0.30905(18)	0.0451(13)
C92a	0.7702(3)	-0.07873(10)	-0.3140(2)	0.052(4)
C93a	0.8608(2)	-0.08276(11)	-0.2332(3)	0.0606(18)
C94a	0.8466(2)	-0.05157(12)	-0.1425(2)	0.0544(15)
C95a	0.7413(3)	-0.01274(11)	-0.13387(18)	0.0489(17)
C96a	0.6541(2)	-0.00560(10)	-0.2154(2)	0.0413(15)
C97a	0.5673(3)	-0.02932(17)	-0.3966(2)	0.0701(19)
C101b	0.8029(2)	-0.05869(9)	-0.2108(2)	0.0414(15)
C102b	0.7829(3)	-0.07811(10)	-0.3128(2)	0.063(6)
C103b	0.6697(3)	-0.06563(13)	-0.37133(18)	0.068(2)
C104b	0.5841(2)	-0.02618(13)	-0.3297(2)	0.0614(19)
C105b	0.6048(2)	-0.00269(11)	-0.2364(2)	0.0515(19)
C106b	0.7124(2)	-0.01766(9)	-0.17446(18)	0.0410(16)
C107b	0.9208(2)	-0.07598(15)	-0.1426(3)	0.072(2)

Table 1. Crystal data and structure refinement for **50**.

## Crystal data

Identification code	plak10b	
Habitus, colour	Thin platelet, red	
Crystal size	0.12 x 0.09 x 0.03 mm <sup>3</sup>	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 7.8296(9) Å	α = 90.000°.
	b = 11.5708(15) Å	β = 90.700(9)°.
	c = 31.110(3) Å	γ = 90.000°.
Volume	2818.2(6) Å <sup>3</sup>	
Cell determination	? reflections	
Empirical formula	C <sub>38</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> V <sub>3</sub>	
Formula weight	673.46	
Density (calculated)	1.587 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.011 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1380	

## Data collection:

Diffractometer type	Stoe IPDS
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	2.60 to 25.00°.
Index ranges	-9<=h<=9, -13<=k<=10, -36<=l<=30
Phi-range, increment	
Expose time	
Data collection software	Stoe Expose
Cell refinement software	Stoe Cell
Data reduction software	Stoe Integrate
Solution and refinement:	

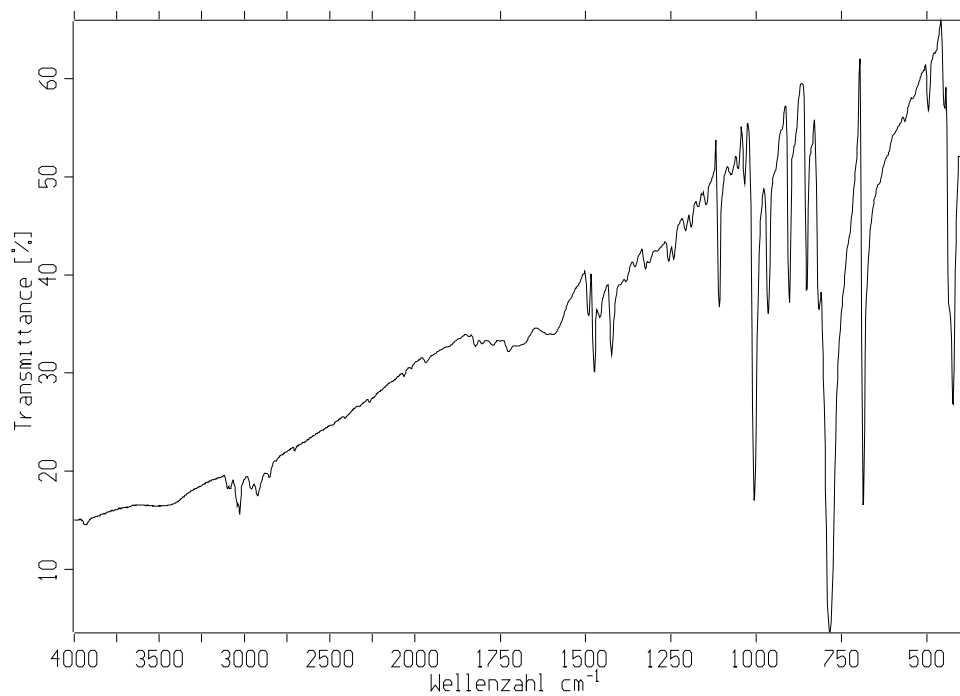
Reflections collected	11662
Independent reflections	4840 [R(int) = 0.1178]
Completeness to theta = 25.00°	97.4 %
Observed reflections	2449[I>2sigma(I)]
Reflections used for refinement	4840
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.9703 and 0.8883
Largest diff. peak and hole	0.652 and -0.406 e.Å <sup>-3</sup>
Solution	direct/ difmap
Refinement	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Treatment of hydrogen atoms	geom, noref
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software
Data / restraints / parameters	4840 / 0 / 388
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.905
R index (all data)	wR2 = 0.1512
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0675

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for PLAK10B.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

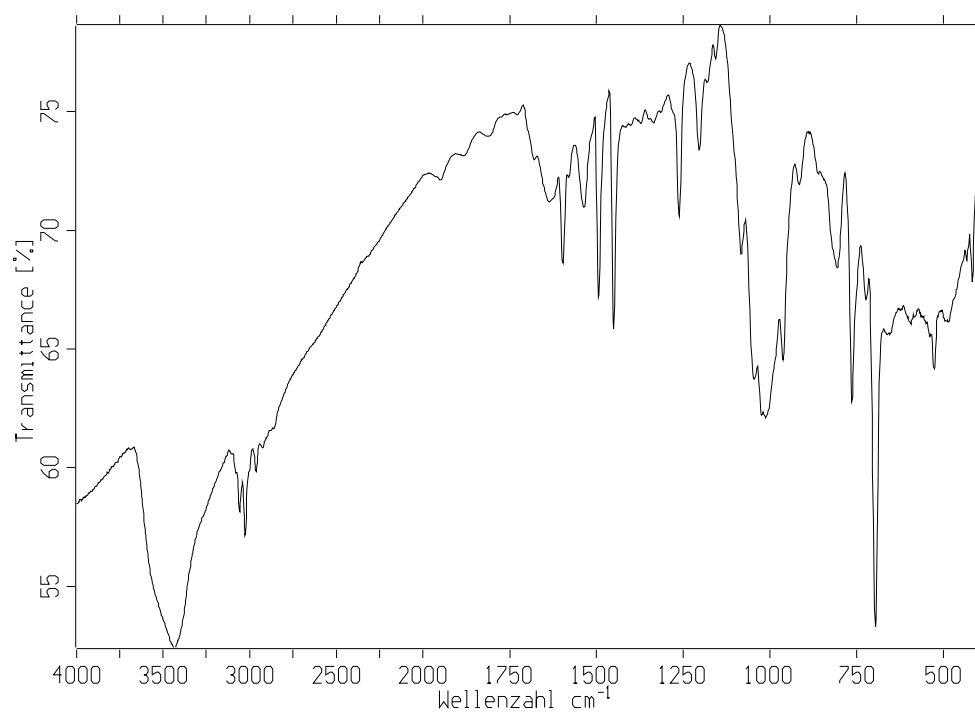
	x	y	z	$U(\text{eq})$
V(1)	0.09334(12)	0.23619(12)	0.41196(4)	0.0319(3)
V(2)	0.42089(13)	-0.24894(12)	0.41933(4)	0.0329(3)
V(3)	0.27706(12)	0.01892(11)	0.25080(4)	0.0318(3)
O(100)	0.1057(5)	-0.0672(5)	0.37301(16)	0.0392(12)
O(200)	-0.1066(6)	0.0851(5)	0.32129(17)	0.0484(15)
C(1)	0.2539(7)	0.1168(6)	0.3687(2)	0.0282(15)
C(2)	0.1453(8)	0.1879(7)	0.3422(2)	0.0323(16)
C(3)	0.1921(8)	0.3048(7)	0.3498(3)	0.0402(18)
C(4)	0.3272(8)	0.3089(7)	0.3800(2)	0.0345(17)
C(5)	0.3658(7)	0.1946(7)	0.3918(2)	0.0349(17)
C(6)	-0.0632(9)	0.1177(9)	0.4491(3)	0.051(2)
C(7)	-0.1683(9)	0.1782(11)	0.4198(3)	0.066(3)
C(8)	-0.1710(9)	0.2993(10)	0.4102(3)	0.053(2)
C(9)	-0.0624(10)	0.3840(8)	0.4283(3)	0.053(2)
C(10)	0.0682(10)	0.3742(8)	0.4595(3)	0.049(2)
C(11)	0.1232(9)	0.2752(8)	0.4805(3)	0.048(2)
C(12)	0.0675(9)	0.1629(8)	0.4763(2)	0.042(2)
C(13)	0.3943(8)	-0.0632(7)	0.3952(2)	0.0339(16)
C(14)	0.5655(8)	-0.1008(7)	0.3877(3)	0.0372(18)
C(15)	0.6430(9)	-0.1288(7)	0.4288(3)	0.0399(19)
C(16)	0.5236(9)	-0.1060(7)	0.4612(3)	0.044(2)
C(17)	0.3714(9)	-0.0665(7)	0.4407(3)	0.0415(18)
C(18)	0.2097(10)	-0.3328(7)	0.3847(3)	0.049(2)
C(19)	0.3664(11)	-0.3699(8)	0.3670(3)	0.056(2)
C(20)	0.5147(10)	-0.4070(8)	0.3899(3)	0.052(2)
C(21)	0.5443(9)	-0.4142(7)	0.4344(3)	0.045(2)
C(22)	0.4347(10)	-0.3854(8)	0.4674(3)	0.051(2)
C(23)	0.2657(9)	-0.3430(8)	0.4653(3)	0.048(2)
C(24)	0.1629(9)	-0.3203(8)	0.4284(3)	0.049(2)
C(25)	0.0718(7)	0.1452(7)	0.2653(2)	0.0373(18)
C(26)	0.0068(8)	0.0683(7)	0.2317(2)	0.0385(19)
C(27)	0.1063(9)	0.0860(8)	0.1944(3)	0.047(2)
C(28)	0.2313(9)	0.1711(8)	0.2051(3)	0.046(2)
C(29)	0.2109(9)	0.2063(7)	0.2474(3)	0.0394(18)
C(30)	0.3268(7)	-0.0431(6)	0.3171(2)	0.0328(16)
C(31)	0.2395(9)	-0.1301(6)	0.2939(2)	0.0351(17)
C(32)	0.2670(9)	-0.1685(7)	0.2522(3)	0.0417(19)
C(33)	0.3888(8)	-0.1340(7)	0.2210(3)	0.0399(19)
C(34)	0.5178(8)	-0.0498(6)	0.2263(2)	0.0345(17)
C(35)	0.5499(8)	0.0203(7)	0.2620(2)	0.0374(17)
C(36)	0.4677(7)	0.0253(7)	0.3022(2)	0.0325(16)
C(100)	0.2669(7)	-0.0141(6)	0.3637(2)	0.0291(15)
C(200)	0.0223(8)	0.1376(7)	0.3105(2)	0.0387(18)

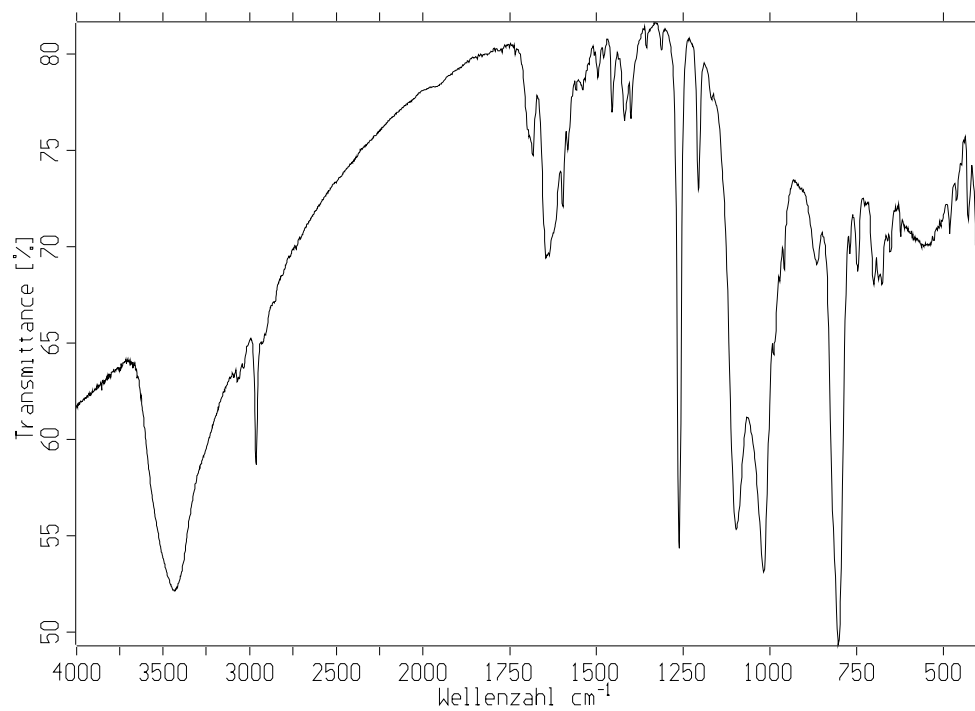
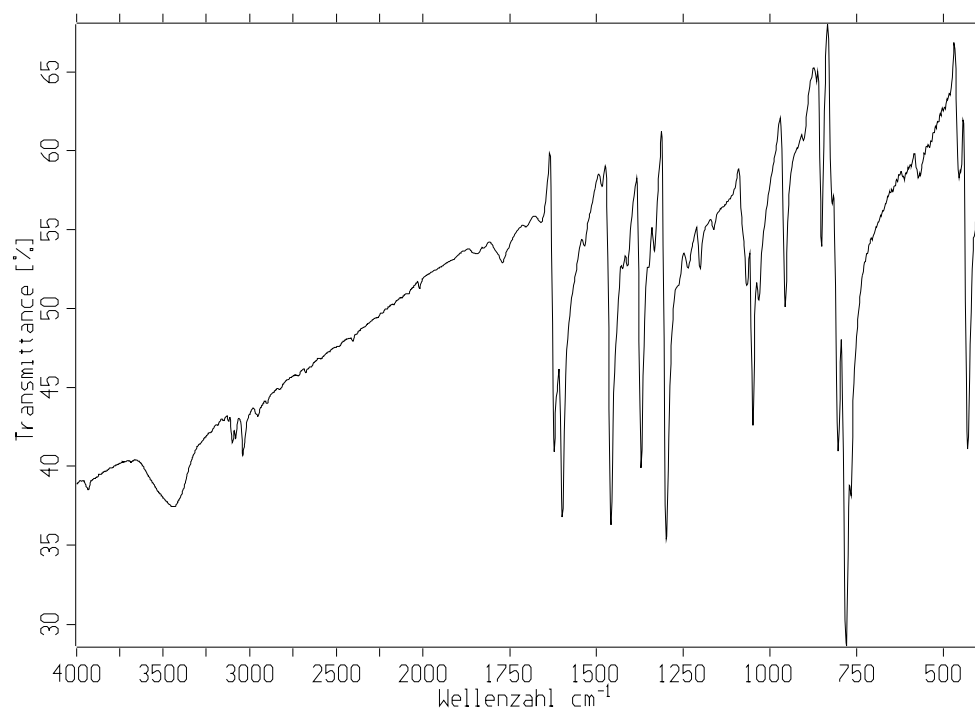
## B. IR-Spektren

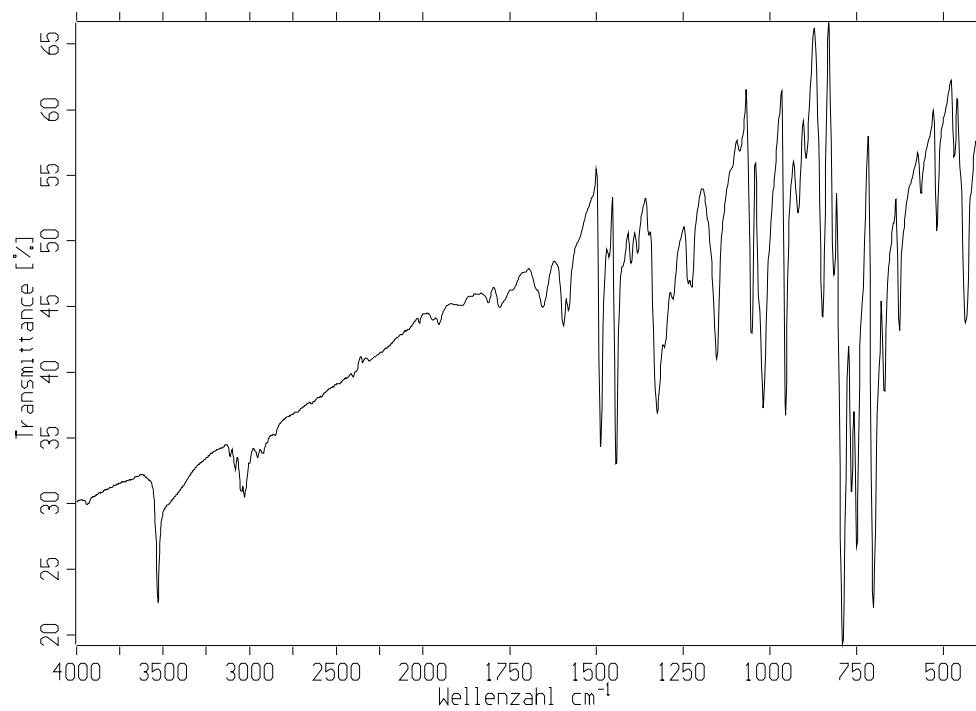
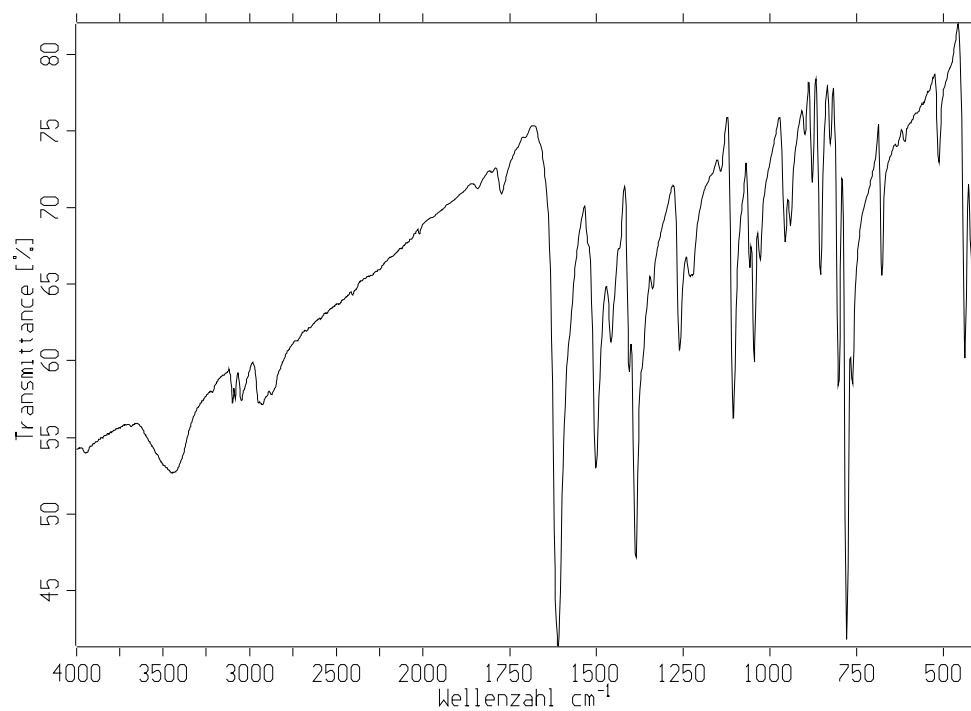
### [7-7]Bitrovacen

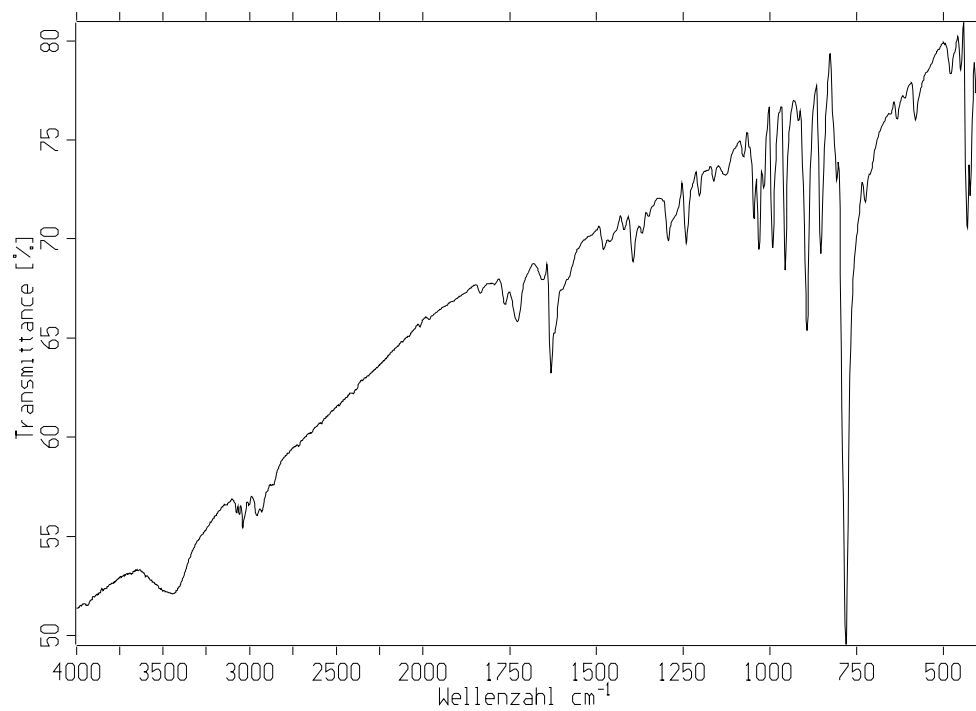
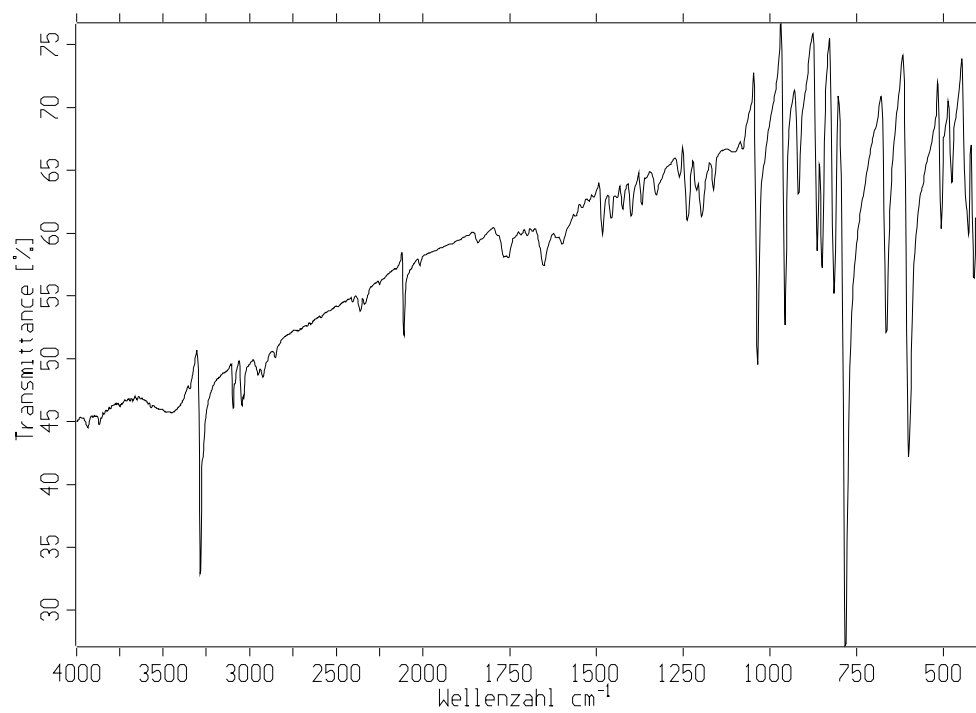


### Bis(formyl-η<sup>6</sup>-benzol)vanadium

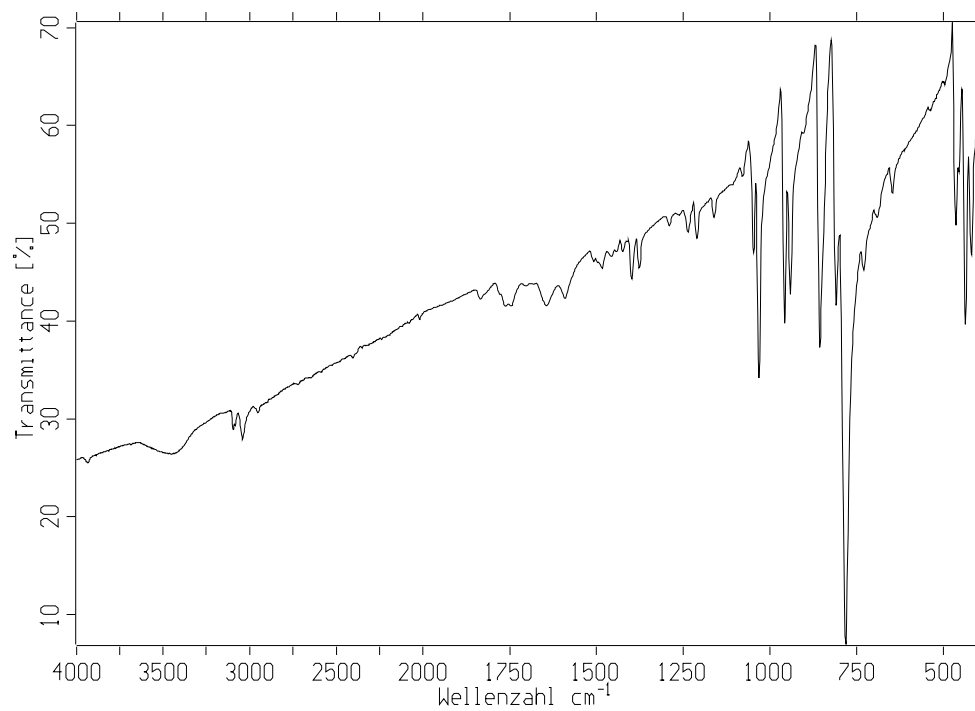
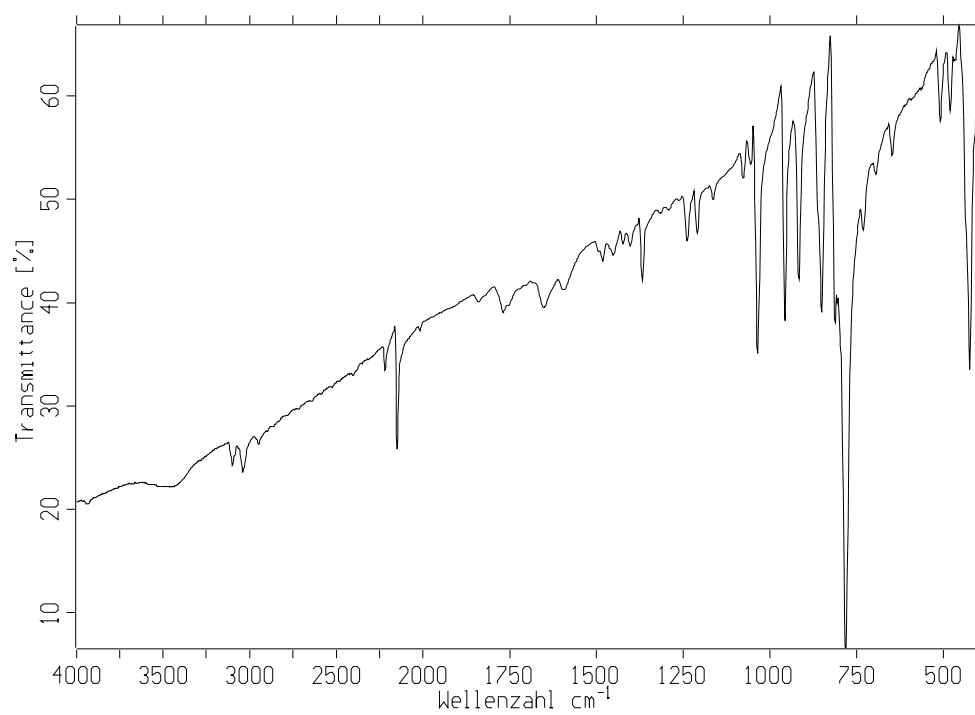


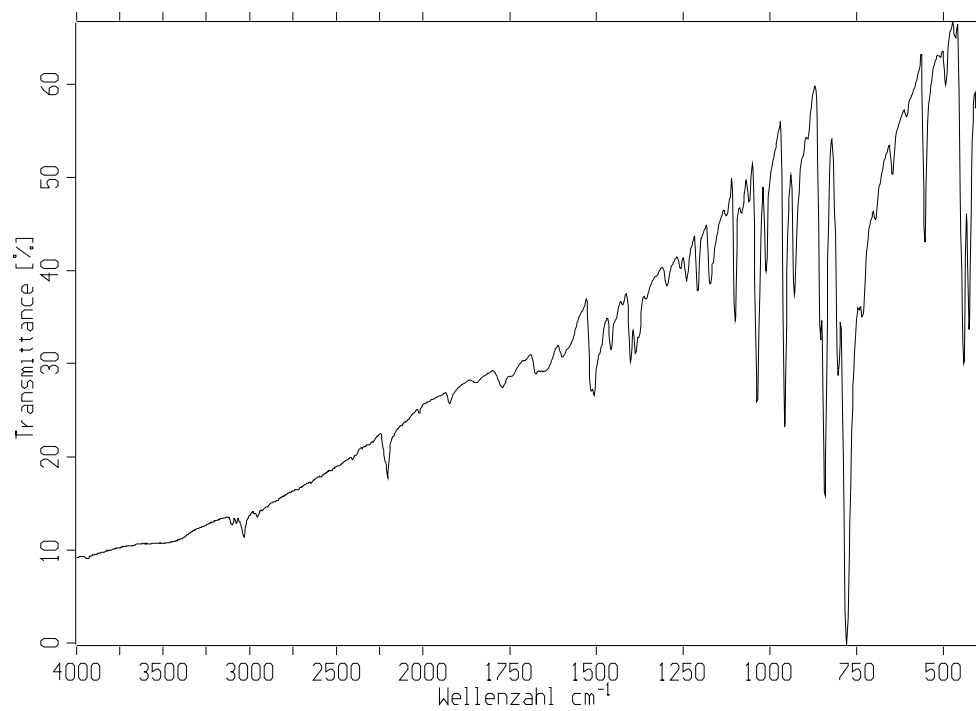
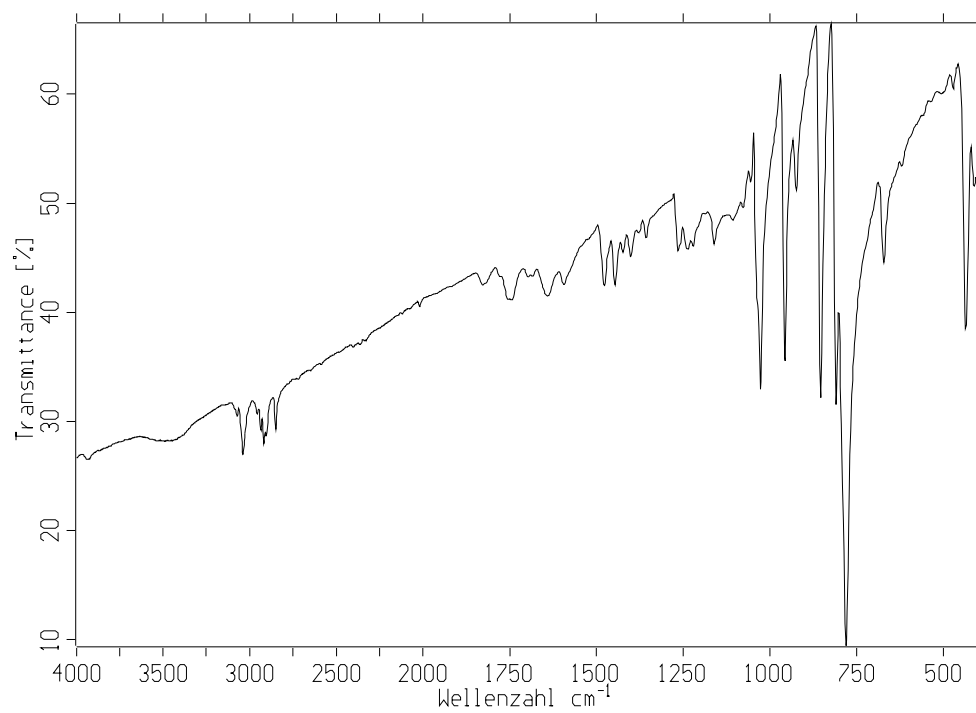
(Formyl- $\eta^6$ -benzol)( $\eta^6$ -benzol)vanadiumHydroxymethyl-[5]trovacen

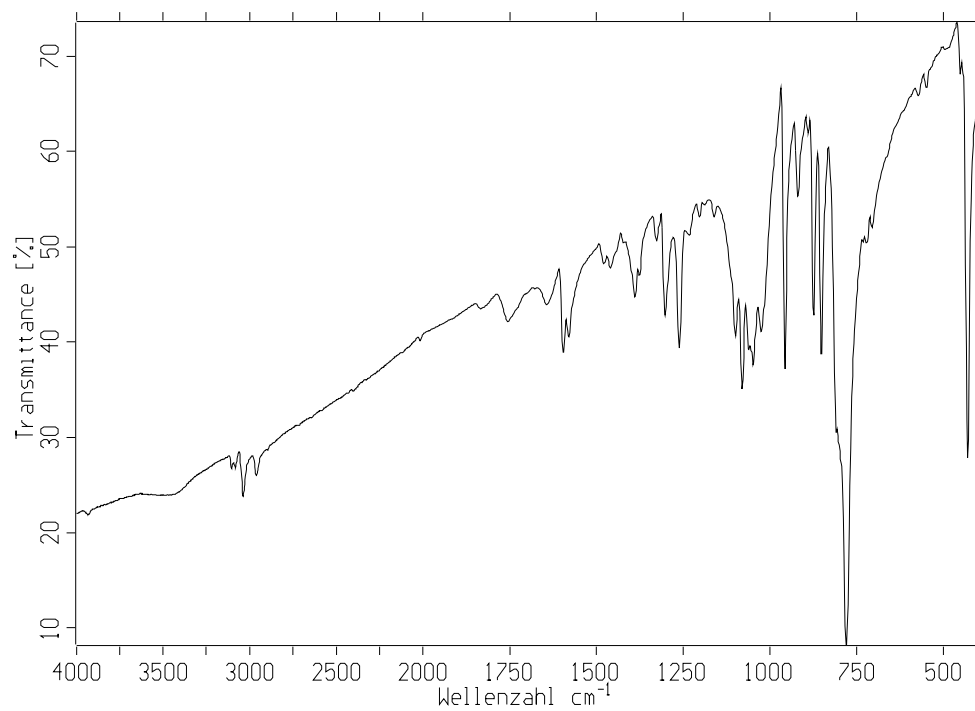
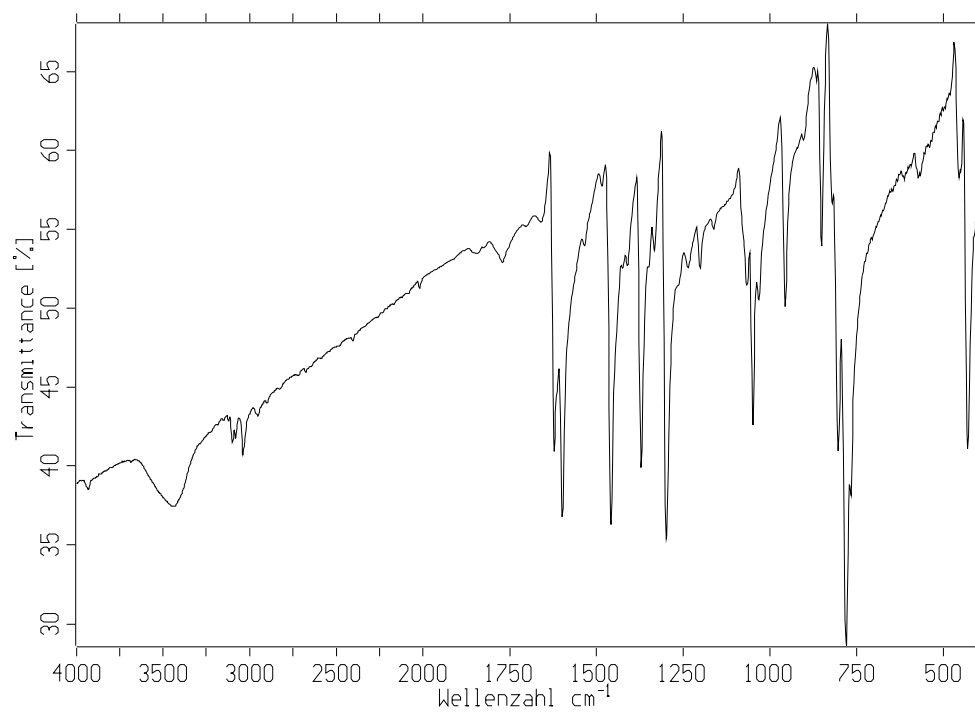
Diphenylhydroxymethyl-[5]trovacenN,N-Dimethylaminocarbonyl-[5]trovacen

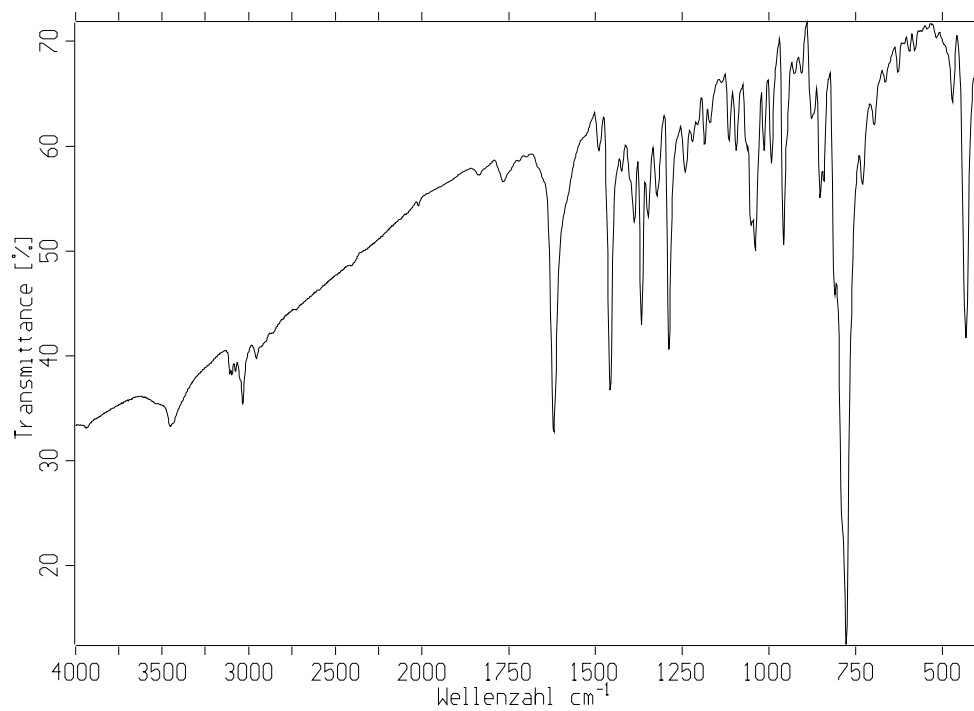
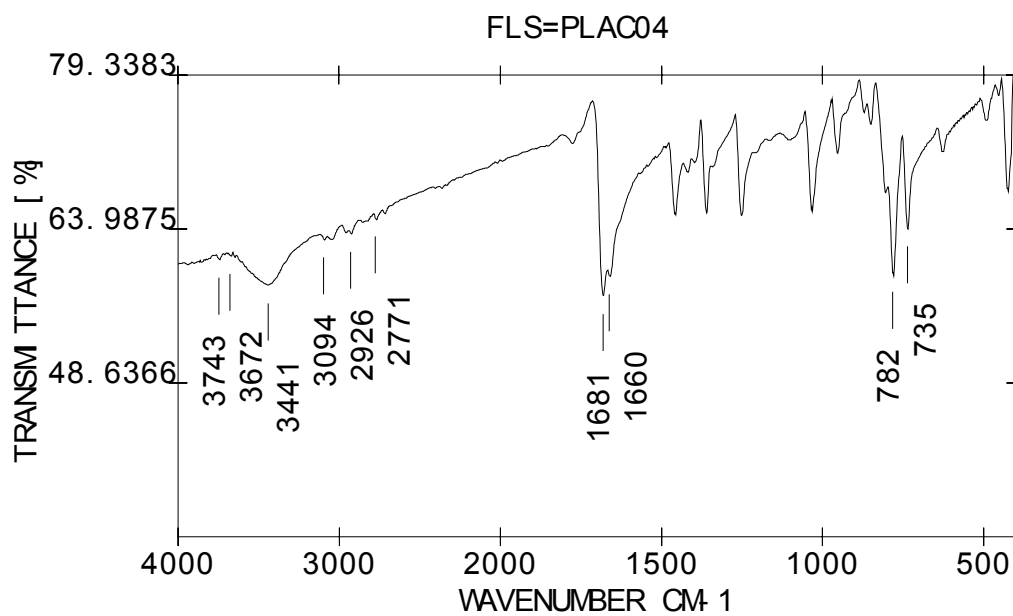
Vinyl-[5]trovacenEthynyl-[5]trovacen

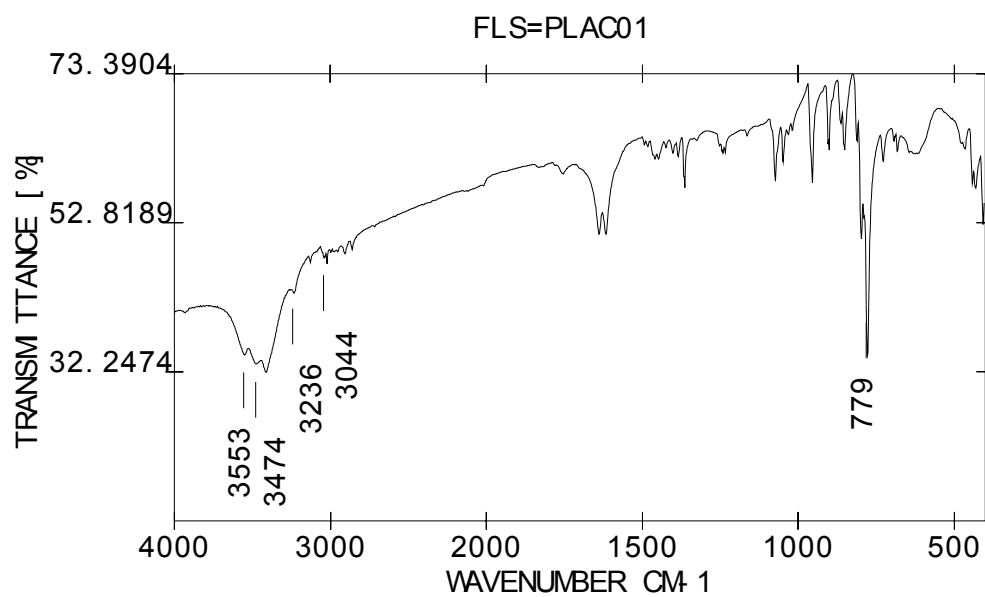
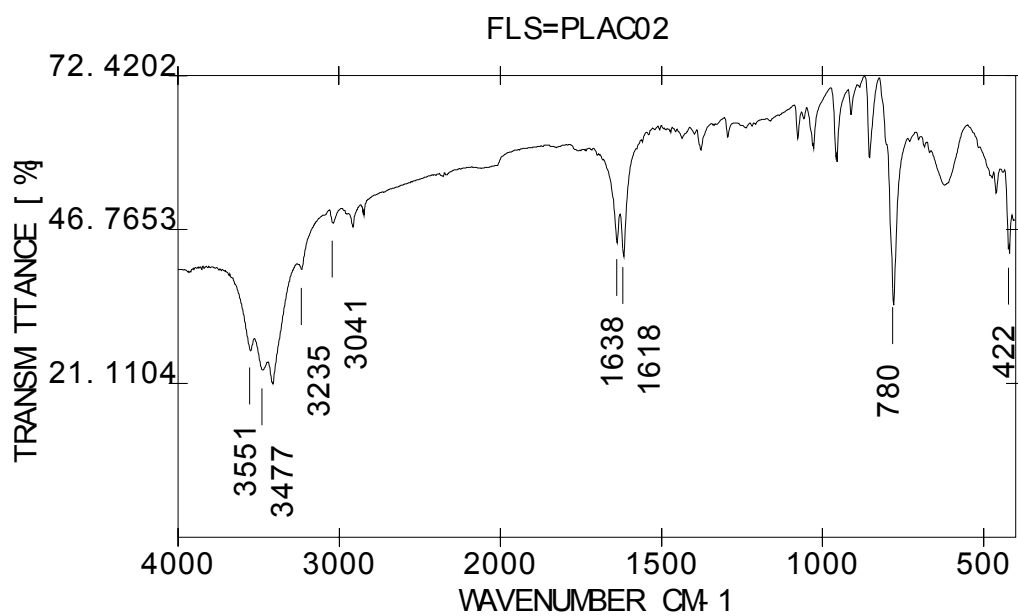


1,2-Bis([5]trovacenyl)acetylen1,4-Bis([5]trovacenyl)butadiin

1,4-Bis([5]trovacenylethynyl)benzol1,2-Bis([5]trovacenyl)ethan

1,1-Bis([5]trovacenyl)ethylenBis([5]trovacenyl)keton

Verbindung 50Trovacen[5]aldehyd

E-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylenZ-1,2-Dimethyl-1,2-bis([5]trovacenyl)ethylen

## Literaturverzeichnis

---

- <sup>1</sup> Kahn, O. *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, **1993**
- <sup>2</sup> Atkins, P. W.; Friedmann, R. S. *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford, **1997**
- <sup>3</sup> McCleverty, J. A.; Ward, M. D. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 842
- <sup>4</sup> Schiemann, O. *Dissertation*, Marburg **1998**
- <sup>5</sup> Elschenbroich, Ch.; Schiemann, O.; Burghaus, O.; Harms, K.; Pebler, J. *Organometallics* **1999**, *18*, 3273
- <sup>6</sup> Wolf, M. *Dissertation*, Marburg, **1998**
- <sup>7</sup> Elschenbroich, Ch.; Wolf, M.; Burghaus, O.; Harms, K.; Pebler, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2173
- <sup>8</sup> Elschenbroich, Ch.; Heck, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 497
- <sup>9</sup> a) Elschenbroich, Ch.; Heck, J. *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 497; *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **1977**, *16*, 479  
b) Elschenbroich, Ch.; Heck, J. *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 278; *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **1981**, *20*, 267
- <sup>10</sup> Elschenbroich, Ch.; Bilger, E.; Metz, B. *Organometallics* **1991**, *10*, 2823
- <sup>11</sup> Groenenboom, C. J.; Liefde Meijer, H. J.; Jellinek, F. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *69*, 235
- <sup>12</sup> Carlin, R. L. *Magnetochemistry*, Springer, Berlin, **1986**
- <sup>13</sup> Van Vleck, J. H. *The Theory of Electric and Magnetic Suszeptibilities*, Oxford University Press, London, **1932**
- <sup>14</sup> Salem, L.; Rowland, L. *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 86; *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **1972**, *11*, 92
- <sup>15</sup> Bleaney, B.; Bowers, K. D. *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A* **1952**, *214*, 451
- <sup>16</sup> Matsuda, K.; Iwamura, H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 1023
- <sup>17</sup> a) van Santen, J. A.; van Duynefeld, A. J.; Carlin, R. L. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2152  
b) McGregor, K.; Hodgson; D. J.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 731  
c) Boyd, P. D. W.; Mitra, S.; Raston, C. L.; Rowbottom, G. L.; White, A. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 13  
d) Inoue, K.; Iwamura, H. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 973; *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **1995**, *34*, 927
- <sup>18</sup> Kahn, O. *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 837; *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **1985**, *24*, 834
- <sup>19</sup> Gade, L. H. *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**
- <sup>20</sup> Kahn, O.; Briat, B. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1976**, *72*, 258
- <sup>21</sup> Girerd; J. J.; Journaux, Y.; Kahn, O. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *82*, 534
- <sup>22</sup> Cano, J.; Alvarez, S.; Ruiz, E.; Verdaguer, M. *Comments Inorg. Chem.* **1998**, *20*, 27
- <sup>23</sup> Hay, P. J.; Thibeault, J. C.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4884
- <sup>24</sup> Weihe, H.; Güdel, H. U. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6539
- <sup>25</sup> Weihe, H.; Güdel, H. U. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3632
- <sup>26</sup> Zeinstra, J. D.; Nieuwpoort, W. C. *Inorg. Chem.* **1978**, *30*, 103
- <sup>27</sup> a) Clack, D. W.; Warren, K. D. *Theoret. Chim. Acta* **1977**, *46*, 313  
b) Weber, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3995  
c) Feltham, R. D. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *16*, 197
- <sup>28</sup> Rettig, M. F.; Stout, C. D.; Klug, A.; Farnham, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5100
- <sup>29</sup> a) Wilson, R.; Kivelson, D. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 145  
b) Wilson, R.; Kivelson, D. *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 1094  
c) Hudson, A.; Luckhurst, G. R. *Chem. Rev.* **1968**, *69*, 191
- <sup>30</sup> Goodman, B. A.; Raynor, J. B. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1970**, *13*, 136
- <sup>31</sup> Munzarová, M.; Kubáček, P.; Kaupp, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11900

- 
- <sup>32</sup> Bencini, A.; Gatteschi, D. *EPR of Exchange Coupled Systems*, Springer, Berlin, **1980**
- <sup>33</sup> Molin, Y. N.; Salikov, K. M.; Zamaraev, K. I. In: Springer Series in Chemical Physics 8, *Spin Exchange: Principles and Applications in Chemistry and Biology*, Springer, Berlin, **1980**
- <sup>34</sup> Burghaus, O. *unveröffentliche Ergebnisse*
- <sup>35</sup> Glarum, S. H.; Marshall, J. H.; *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 1347
- <sup>36</sup> a) Luckhurst, G. R. *Mol. Phys.* **1965**, 10, 543  
b) Falle, H. R.; Luckhurst, G. R.; Lemaire, H.; Marechal, Y.; Rassat, A.; Rey, P. *Mol. Phys.* **1966**, 11, 49  
c) Luckhurst, G. R.; Pedulli, G. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 4738  
d) Hudson, A.; Luckhurst, G. R.; *Chem. Rev.* **1969**, 69, 191
- <sup>37</sup> Briere, R.; Dupeyre, R. M.; Lemaire, H.; Morat, C.; Rassat, A.; Rey, P.; *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 3290
- <sup>38</sup> a) Redfield, A. G. *J. Res. Develop.* **1957**, 1, 19  
b) Freed, J. H.; Fraenkel, G. K. *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 699
- <sup>39</sup> Atherton, N. M. *Electron Spin Resonance*, John Wiley, New York, **1973**
- <sup>40</sup> Smith, T. D.; Pilbrow, J. R. *Coord. Chem. Rev.* **1974**, 13, 173
- <sup>41</sup> Weil, J. A.; Wertz, J. E.; Bolton, J. R. *Electron Paramagnetic Resonance*, Wiley, New York, **1994**
- <sup>42</sup> Scheffler, K.; Stegmann, H. B. *Elektronenspinresonanz*, Springer, Berlin, **1970**
- <sup>43</sup> Eaton, G. R.; Eaton, S. S.; More, K. M.; Sawant, B. M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6560
- <sup>44</sup> Astruc, D. *Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**
- <sup>45</sup> a) Creutz, C.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3988  
b) Creutz, C.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1068  
c) Fürholz, U.; Bürgi, H. B.; Wagner, F. E.; Stebler, A.; Ammeter, J. H.; Krausz, E.; Clark, R. J. H.; Staed, M. J.; Ludi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 121
- <sup>46</sup> Creutz, C. *Progr. Inorg. Chem.* **1983**, 30, 1
- <sup>47</sup> Crutchley, R. J. *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, 41, 273
- <sup>48</sup> Brown, D. M. *Mixed Valence Compounds*, D. Reidel, Dordrecht, Holland, **1980**
- <sup>49</sup> a) Hush, N. S. *Progr. Inorg. Chem.* **1967**, 8, 391  
b) Hush, N. S. *Coord. Chem. Rev.* **1985**, 64, 135
- <sup>50</sup> Robin, M. B.; Day, P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, 10, 247
- <sup>51</sup> Barlow, S.; O'Hare, D. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 637
- <sup>52</sup> Schiemann, O. *Diplomarbeit*, Marburg, **1995**
- <sup>53</sup> Eine Einführung in die Methode geben:  
a) Heinze, J.; *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823; *Angew. Chem.; Int. Ed. Eng.* **1984**, 29, 831  
b) Mabott, G. A. *J. Chem. Ed.* **1983**, 60, 697  
c) Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. *J. Chem. Ed.* **1983**, 60, 697  
d) Holze, R. *Leitfaden der Elektrochemie*; Teubner, Stuttgart, **1998**  
e) Schmickler W. *Grundlagen der Elektrochemie*; Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, **1996**
- <sup>54</sup> Die CV-Messung an Trovacen[5]aldehyd wurde von O. Schiemann durchgeführt.
- <sup>55</sup> Bard, A. J. *Pure & Appl. Chem.* **1979**, 25, 379
- <sup>56</sup> Fischer, R. D. *Theor. Chim. Acta* **1963**, 1, 418
- <sup>57</sup> Evans, S.; Green, J. C.; Jackson, S. E.; Higginson, E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 304
- <sup>58</sup> Clack, D. W.; Warren, K. D. *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 30, 251
- <sup>59</sup> Green, J. C.; Kaltsoyannis, N.; Sze, K. H.; MacDonald, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1994
- <sup>60</sup> Fischer, E. O.; Joos, G.; Meer, W. Z. *Naturforsch.* **1958**, B13, 456

- 
- <sup>61</sup> Calderazzo, F.; Cini, R. *J. Chem. Soc.* **1965**, 818
- <sup>62</sup> Stevens, E. D. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1978**, *34*, 544
- <sup>63</sup> Jeffrey, G. A.; Ruble, J. R.; McMullan, R. K.; DeFrees, D. J.; Binkley, J. S.; Pople, J. A. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1980**, *36*, 2292
- <sup>64</sup> Fischer, E. O.; Brunner, H. *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1999
- <sup>65</sup> Nesmeyanov, A. N.; Yureva, L. P.; Zaitseva, N. N.; Vasyukova, N. I. *J. Organometal. Chem.* **1978**, *153*, 341
- <sup>66</sup> Heck, J. *Dissertation*, Marburg, **1981**
- <sup>67</sup> Tilley, T. D.; Buretea, M. A. *Organometallics* **1997**, *16*, 1507
- <sup>68</sup> Cloke, F. G. N.; Dix, A. N.; Green, J. C.; Perutz, R. N.; Seddon, E. A. *Organometallics* **1983**, *2*, 1150
- <sup>69</sup> Andrews, M. P.; Mattar, S. M.; Ozin, G. A. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1037
- <sup>70</sup> Elschenbroich, Ch.; Möckel, R.; Zenneck, U.; Clack, D. W. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 1008
- <sup>71</sup> Osella, D.; Milone, L.; Nervi, C.; Ravera, M. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *488*, 1
- <sup>72</sup> Schwab, P. F. H.; Levin, M. D.; Michl, J. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1863
- <sup>73</sup> Eastmond, R.; Johnson, T. R.; Walton, D. R. N. *Tetrahedron* **1972**, *28*, 4601
- <sup>74</sup> Dembinski, R.; Bartik, T.; Bartik, B.; Jaeger, M.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 810
- <sup>75</sup> Iwamura, H.; Matsuda, K. In *Modern Acetylene Chemistry*; Stang, P. J.; Diederich, F., Eds.; VCH, Weinheim, **1995**
- <sup>76</sup> Wurst, K.; Elsner, O.; Schottenberger, H. *Synlett* **1995**, *8*, 833
- <sup>77</sup> Jutzi, P.; Kleinebekel, B. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545-546*, 573
- <sup>78</sup> Sonogashira, K.; Toda, Y.; Haghara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467
- <sup>79</sup> Takahashi, S.; Yuroyama, Y.; Sonogashira, K.; Hagihara, N. *Synthesis* **1980**, 627
- <sup>80</sup> Negishi, E.; King, A. O.; Okukado, N. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821
- <sup>81</sup> Negishi, E. *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 340
- <sup>82</sup> Kumada, M. *Pure & Appl. Chem.* **1980**, *52*, 669
- <sup>83</sup> Diederich, F.; Stang, P. J. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*; Wiley-VCH, Weinheim, **1998**
- <sup>84</sup> Stille, J. K. *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504; *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **1986**, *25*, 508
- <sup>85</sup> Negishi, E.; Akiyoshi, K.; Takahashi, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 477
- <sup>86</sup> Fink, H.; Long, N. J.; Martin, A. J.; Opromolla, G.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Zanello, P. *Organometallics* **1997**, *16*, 2646
- <sup>87</sup> Godt, A.; Franzen, C.; Veit, S.; Enkelmann, V.; Pannier, M.; Jeschke, G. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7575
- <sup>88</sup> Campbell, I. B. In: *Organocopper Reagents. A Practical Approach*; Taylor, R. J. K.; Ed.; Oxford University Press, Oxford, **1994**
- <sup>89</sup> Cai, C.; Vasella, A. *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 2053
- <sup>90</sup> Nguyen, P.; Yuan, Z.; Agocs, L.; Lesley, G.; Marder, T. B. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *220*, 289
- <sup>91</sup> Liu, Q.; Burton, D. J. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4371
- <sup>92</sup> Yuan, Z.; Stringer, G.; Jobe, I. R.; Kreller, D.; Scott, K.; Koch, L.; Taylor, N. J.; Marder, T. B. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *452*, 115
- <sup>93</sup> Rodriguez, J. G.; Onate, A.; Martin-Villamil, R. M.; Fonseca, I. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 71
- <sup>94</sup> Die Messungen wurden freundlicherweise von Prof. Dr. J. Pebler durchgeführt.
- <sup>95</sup> Green, M. L. H.; Harrison, A.; Mountford, P.; Ng, D. K. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2215
- <sup>96</sup> a) Bonner, J. C.; Fisher, M. E. *Phys. Rev., A* **1964**, *135*, 640  
b) Hatfield, W. E.; Weller, R. R.; Hall, J. W. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3825



- 
- <sup>97</sup> a) Estes, W. E.; Gavel, D. P.; Hatfield, W. E.; Hodgson, D. J. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1415  
b) Hall, J. W.; Marsh, W. E.; Weller, R. R.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1035  
c) Carlin, R. L.; Burriel, R.; Rojo, J. A.; Palacio, F. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2213  
d) Ter Haar, L. W.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1022
- <sup>98</sup> O'Connor, C. J. *Progr. Inorg. Chem.* **1982**, *29*, 203
- <sup>99</sup> Eastmond, R.; Johnson, T. R.; Walton, D. R. M. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, 87
- <sup>100</sup> Jeter, D. Y.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 440
- <sup>101</sup> Duggan, M. D.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2929
- <sup>102</sup> Eaton, G. R.; Eaton, S. S. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 107
- <sup>103</sup> LeVanda, C.; Bechgaard, K.; Cowan, D. O. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2700
- <sup>104</sup> Richardson, D. E.; Taube, H. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1278
- <sup>105</sup> Richardson, D. E.; Taube, H. *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*, 107
- <sup>106</sup> Chiu, C. F.; Song, M.; Chen, B. H.; Kwan, K. S. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *266*, 73
- <sup>107</sup> Sato, M.; Kawata, Y.; Kudo, A.; Iwai, A.; Saitoh, H.; Ochiai, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2215
- <sup>108</sup> Kasahara, A.; Izumi, T. *Chem. Lett.* **1978**, 21
- <sup>109</sup> Dong, T. Y.; Ke, T. J.; Peng, S. M.; Yeh, S. K. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2103
- <sup>110</sup> Ribou, A. C.; Launay, J. P.; Sachtleben, M. L.; Li, H.; Spangler, C. W. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3735
- <sup>111</sup> Chen, Y. J.; Pan, D. S.; Chiu, C. F.; Su, J. X.; Lin, S. J.; Kwan, K. S. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 953
- <sup>112</sup> Claus, K.; Bestian, H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1962**, *654*, 8
- <sup>113</sup> Petasis, N. A.; Bzowej, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6392
- <sup>114</sup> a) McMurry, J. E.; Fleming, M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *96*, 4708  
b) McMurry, J. E.; Fleming, M. P.; Kees, K. L.; Krepski, L. R. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3255  
c) McMurry, J. E. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1513  
d) Lectka, T. In: *Active Metals*; Fürstner, A., Ed.; VCH, Weinheim, **1996**
- <sup>115</sup> Tyrlik, S.; Wolochowicz, I. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2147
- <sup>116</sup> Mukaiyama, T.; Sato, T.; Hanna, J. J. *Chem. Lett.* **1973**, 104
- <sup>117</sup> Fürstner, A.; Bogdanovic', B. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2582; *Angew. Chem.; Int. Ed. Eng.* **1996**, *35*, 2442
- <sup>118</sup> Bogdanovic', B.; Bolte, A. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *502*, 109
- <sup>119</sup> Seebach, D. *Chimia* **1989**, *43*, 40
- <sup>120</sup> Besacon, J.; Szymiak, J.; Moise, C. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, 325
- <sup>121</sup> Pitter, S.; Huttner, G.; Walter, O.; Zsolnai, L. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *454*, 183
- <sup>122</sup> Lenoir, D.; Burghard, H. *J. Chem. Res.* **1980**, 397
- <sup>123</sup> McMurry, J. E.; Lectka, T.; Rico, J. G. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3748
- <sup>124</sup> Rinehart, K. L.; Kittle, P. A.; Ellis, A. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2082
- <sup>125</sup> Arimoto, F. S.; Haven, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6295
- <sup>126</sup> Popp, F. D.; Moynahan, E. B. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 454
- <sup>127</sup> Brandsma, L.; Verkruisje, H. D. *Preparative Polar Organometallic Chemistry*, Springer, Berlin, **1987**
- <sup>128</sup> Nahm, S.; Weinreb, S. M. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3815
- <sup>129</sup> Mentzel, M.; Hoffmann, H. M. R. *J. prakt. Chem.* **1997**, *339*, 517
- <sup>130</sup> Hlasta, D. J.; Court, J. J. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1773
- <sup>131</sup> Whipple, W. L.; Reich, H. J. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2911

- 
- 132 O'Connor Salazar, D. C.; Cowan, D. O. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 408, 219
- 133 Normant, J. F.; Cahiez, G. In: *Modern Synthetic Methods*, Salle und Sauerländer, Frankfurt/M., **1983**, S. 173
- 134 Trotter, J.; Fawcett, J. K. *Acta Cryst.* **1966**, 21, 366
- 135 Crawford, W. H.; Richardson, H. W.; Wasson, J. R.; Hodgson, D. J.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2107
- 136 Cargill Thompson, A. M. W.; Gatteschi, D.; McCleverty, J. A.; Navas, J. A.; Rentschler, E.; Ward, M. D. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2701
- 137 Ung, V. A.; Cargill Thompson, A. M. W.; Bardwell, D. A.; Gatteschi, D.; Jeffery, J. C.; McCleverty, J. A.; Totti, F.; Ward, M. D. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3447
- 138 Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **1991**
- 139 Barfield, M.; Grant, D. M. *Adv. in Magnetic Resonance* **1965**, 1, 149
- 140 Bothner-By, A. A. *Adv. in Magnetic Resonance* **1965**, 1, 195
- 141 Adrian, F. J.; Cochran, E. L.; Bowers, V. A. *Free Radicals in Inorganic Chemistry*, Am. Chem. Soc.: Washington, D. C. **1962**
- 142 Dowd, P. J. *Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 2587
- 143 a) Rajca, A. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 871  
b) Miller, J. S.; Epstein, A. J. *Angew. Chem.* **1994**, 106, 399; *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **1994**, 33, 385
- 144 a) Baseman, R. J.; Pratt, D. W.; Chow, M.; Dowd, P. J. *Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5726  
b) Wenthold, P. G.; Hu, J.; Squires, R. R.; Lineberger, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 475
- 145 Dixon, D. A.; Dunning, T. A.; Eades, R. A.; Kleier, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2878
- 146 Longuet-Higgins, H. C. *J. Chem. Phys.* **1959**, 18, 265
- 147 Schlenk, W.; Brauns, M. *Ber. Deutsch Chem. Ges.* **1915**, 48, 661
- 148 Kothe, G.; Denkel, K. H.; Sümmerman, W. *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **1970**, 9, 906
- 149 Luckhurst, G. R.; Pedulli, G. F. *J. Chem. Soc. B* **1971**, 329
- 150 Borden, W. T.; Davidson, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4587
- 151 Iwamura, H. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, 26, 179
- 152 Ovchinnikov, A. A. *Theor. Chim. Acta* **1978**, 47, 297
- 153 Köhler, F. H.; Geike, W. A. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 328, 35
- 154 Atzkern, H.; Bergerat, P.; Beruda, H.; Fritz, M.; Hiermeier, J.; Hudeczek, P.; Kahn, O.; Köhler, F. H.; Paul, M.; Weber, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 997
- 155 Hilbig, H.; Hudeczek, P.; Köhler, F. H.; Xie, X.; Bergerat, P.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4246
- 156 Coolidge, M. B.; Yamashita, K.; Morokuma, K.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1751
- 157 Ichimura, A. S.; Lahti, P. M.; Matlin, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2868
- 158 Powell, H. K.; Borden, W. T. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2654
- 159 Hirano, T.; Kumagai, T.; Miyashi, T.; Akiyama, K.; Ikegami, Y. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 1907
- 160 Hrovat, D. A.; Murcko, M. A.; Lahti, P. M.; Borden, W. T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 1037
- 161 Matsumoto, T.; Ishida, T.; Koga, N.; Iwamura, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9952
- 162 Elschenbroich, Ch.; Koch, J.; Schneider, J.; Spangenberg, B.; Schiess, P. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 317, 41
- 163 Heller, C.; McConnell, H. M. *J. Chem. Phys.* **1960**, 32, 1575

- 
- 164 Ling, C.; Minato, M.; Lahti, P. M.; van Willigen, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9959
- 165 Flanagan, J. B.; Margel, S.; Bard, A. J.; Anson, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4248
- 166 Kurihara, M.; Matsuda, T.; Hirooka, A.; Yutaka, T.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12373
- 167 Elschenbroich, Ch.; Bilger, E.; Heck, J.; Stohler, F.; Heinzer, J. *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 23
- 168 Elschenbroich, Ch.; Cais, M. *J. Organomet. Chem.* **1969**, *18*, 135
- 169 Gogan, N. J.; Dickinson, I. L.; Doull, J.; Patterson, J. R. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *212*, 71
- 170 Danen, W. C.; West, C. T. *Tetrahedron Lett.* **1970**, 219
- 171 Ammar, F.; Savéant, J. M. *J. Electroanal. Chem.* **1973**, *47*, 115
- 172 Hilger, A.; Gisselbrecht, J. P.; Tykwinski, R. R.; Boudon, C.; Schreiber, M.; Martin, R. E.; Lüthi, H. P.; Gross, M.; Diederich, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2069
- 173 Schlögl, K.; Weissensteiner, W. *Synthesis* **1982**, 50
- 174 Doyle, J. R.; Baenziger, N. C.; Davis, R. L. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 101
- 175 McWhinnie, S. L. W.; Jones, C. J.; McCleverty, J. A.; Collison, D.; Mabbs, F. E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, *20*, 3125
- 176 Wadepl, H.; v. d. Leith, C. W.; Paffen, F. J.; Pritzkow, H. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 317
- 177 Barlow, S.; Marder, S. R. *Chem. Commun.* **2000**, 1555
- 178 Morrison, W. H.; Krogsrud, S.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1998
- 179 Green, M. L. H.; Ng, D. K. P. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 439
- 180 Behrens, U.; Brussard, H.; Hagenau, U.; Heck, J.; Hendrickx, E.; Körnich, J.; van der Linden, J. G. M.; Persoons, A.; Spek, A. L.; Veldman, N.; Voss, B.; Wong, H. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 98
- 181 Tamm, M.; Grzegorzewski, A.; Steiner, T. *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 225
- 182 Tamm, M.; Bannenberg, T.; Baum, K.; Fröhlich, R.; Steiner, T.; Meyer-Friedrichsen, T.; Heck, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1161
- 183 Beddoes, R. L.; Davies, E. S.; Whiteley, M. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3231
- 184 Munro, J. D.; Pauson, P. L. *J. Chem. Soc.* **1961**, 3484
- 185 Abel, E. W.; Bennett, M. A.; Burton, R.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.* **1958**, 4559
- 186 Panter, R.; Ziegler, M. L. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *453*, 14
- 187 Olgemüller, B.; Beck, W. *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 867
- 188 Kreiter, C. G.; Michels, E. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, 59
- 189 Müller, J.; Mertschenk, B. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *34*, 165
- 190 Doering, W. von E.; Knox, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 352
- 191 Roberts, A.; Whiteley, M. W. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, 131
- 192 Volz, H.; Volz-de Lecea, M. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *750*, 136
- 193 Bönzli, P.; Neuenschwander, M.; Engel, P. *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 1685
- 194 Elschenbroich, Ch.; Gerson, F. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *49*, 445
- 195 Elschenbroich, Ch.; Gerson, F.; Stohler, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6956
- 196 a) Bachmann, *Dissertation*, Marburg, **1989**  
b) Bachmann, B.; Heck, J.; Meyer, G.; Pebler, J.; Schleid, T. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 607
- 197 Gleason, W. B.; Barnett, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2701
- 198 Belford, R. L.; Chasteen, N. D. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 169
- 199 Bleaney, B. *Rev. Mod. Phys.* **1953**, *25*, 161

- 
- <sup>200</sup> Sutton, J. E.; Sutton, P. M.; Taube, H. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1017
- <sup>201</sup> Stähle, M.; Lehmann, R.; Kramar, J.; Schlosser, M. *Chimia* **1985**, *39*, 229
- <sup>202</sup> a) Iwamura, H. *Pure & Appl. Chem.* **1993**, *65*, 57  
b) Miller, J. S.; Epstein, A. J.; Reiff, W. M. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 201  
c) Nau, W. M. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2551; *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **1997**, *36*, 2445  
d) Itoh, T.; Matsuda, K.; Iwamura, H. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1886; *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **1999**, *38*, 1791
- <sup>203</sup> Fieselmann, B. F.; Hendrickson, D. N.; Stucky, G. D. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1841
- <sup>204</sup> a) Fujita, J.; Tanaka, M.; Suemune, H.; Koga, N.; Matsuda, K.; Iwamura, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9347  
b) Kanno, F.; Inoue, K.; Koga, N.; Iwamura, H. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13267
- <sup>205</sup> Frommen, C. *Dissertation*, Marburg, **1995**
- <sup>206</sup> Press, W. H. *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, Cambridge, **1989**
- <sup>207</sup> Floriani, C.; Del Nero, S.; Fachinetti, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1046
- <sup>208</sup> Floriani, C.; Mange, V. *Inorganic Synthesis* Vol. 29, 263
- <sup>209</sup> King, R. B.; Stone, F. G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5263
- <sup>210</sup> Fischer, E. O.; Pleske, K. *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 1006
- <sup>211</sup> Rehder, D.; Hoch, M. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1541
- <sup>212</sup> Behrendt, A. *Dissertation*; Marburg, **1995**
- <sup>213</sup> McMurry, J. E.; Lectka, T.; Rico, J. G. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3748
- <sup>214</sup> Hegedus, L. S. In *Organometallics in Synthesis – A Manual* Schlosser, M. Ed.; John Wiley & Sons, Chichester **1994**, 448
- <sup>215</sup> Hayashi, T.; Konishi, M.; Kumada, M. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *21*, 1871
- <sup>216</sup> Fischer, E. O.; Hafner, W. *Z. Naturforsch.* **1955**, *10B*, 665
- <sup>217</sup> Kovar, R. F.; Rausch, M. D.; Rosenberg, H. *Organometal. Chem. Syn.* **1970**, *1*, 173