

Synthese und Elektrochemie funktioneller Ferrocenyl- und Multiferrocenyl- Verbindungen

Dissertation zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Universität Bielefeld

vorgelegt von
Alexander Salmon
aus
Enger

Bielefeld 2001

1. Gutachter:

Prof. Dr. P. Jutzi

2. Gutachter:

Prof. Dr. U. Siemeling

Tag der mündlichen Prüfung:

16.02.2001

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von August 1997 bis November 2000 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld.

Meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Jutzi, danke ich herzlich für das interessante Thema, die vorbehaltlos gewährte ideelle und finanzielle Unterstützung und die anregenden Diskussionen.

Bei Prof. Dr. U. Siemeling bedanke ich mich für die vielen interessanten wissenschaftlichen Gespräche.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima. Besonders bedanke ich mich bei denjenigen, die direkt mit zu dieser Arbeit beigetragen haben: Peter Mester für die Messung der NMR-Spektren, Beate Neumann, Anja Stammer und Dr. Hans-Georg Stammer für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen und Helga Niermann für die freundliche Übernahme organisatorischer Probleme.

Für die Unterstützung bei der Anfertigung von UV-Spektren und die anregende Diskussionen bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. W. Knoche und Herrn Dr. B. Goette. Ich danke ferner Frau Michel für die Durchführung der Elementaranalysen und Herrn Dr. M. Letzel für die Aufnahme von Massenspektren.

Herrn Prof. Dr. W. Schuhmann und Herrn M. Mosbach von der Ruhr-Universität Bochum und Herrn Dr. R. Winter von der Universität Stuttgart bin ich für die Zusammenarbeit zu großem Dank verpflichtet.

Die vorliegende Arbeit wurde freundlicherweise durch Sach- und Personalmittel der Volkswagen-Stiftung unterstützt.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich stets unterstützend und mit sehr viel Geduld durch die Zeit des Studiums begleitet hat.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
-------------------	---

Kapitel 1	6
------------------	---

Wasserlösliche Ferrocenyl und Multiferrocenyl-Systeme

Einleitung	6
Bisheriger Kenntnisstand	8
Elektrochemische Methoden	
Aufbau eines elektrochemischen Experiments	
Cyclovoltammetrie und Square-Wave-Voltammetrie	9
Chronocoulometrie und Chronoamperometrie	13
Ferrocenyl- und Multiferrocenyl-Systeme	16
Kleinere Systeme	17
Größere Systeme	21
Wasserlösliche Ferrocene	26
Ergebnisse und Diskussion	29
Synthese kleinerer Ferrocenyl-Systeme	30
Synthese von Multiferrocenyl-Systemen	43
Amperometrische und coulometrische Untersuchungen	52
Fazit	56
Experimenteller Teil	58
Literatur und Bemerkungen	89

Kapitel 2	94
------------------	----

Substituierte Ferrocene als elektrochemische, molekulare Sensoren

Einleitung	94
------------	----

Bisheriger Kenntnisstand	95
Das Prinzip eines Redoxschalters/Redoxsensors	96
Beispiele für Redoxsensoren mit unterschiedlichen chemischen und elektrochemischen Eigenschaften	99
Ergebnisse und Diskussion	115
Sensoreigenschaften von 1,1'-Bis(2-pyridyl)octamethylferrocen	116
Darstellung und elektrochemische Eigenschaften von 1,1'-Bis(2-thiophenyl)octamethylferrocen	123
Darstellung und elektrochemische Eigenschaften quartärer Ammoniumsalze des 1,1'-Bis(2-pyridyl)octamethylferrocens	126
Fazit	134
Experimenteller Teil	135
Literatur und Bemerkungen	146

Kapitel 3	149
------------------	-----

Zusammenfassung und Ausblick

Anhang	159
---------------	-----

Kristallstrukturdaten

Abkürzungsverzeichnis:

A	Elektrodenoberfläche	h	Stunde(n)
Abb.	Abbildung	M	Metall/Molar
AE	Arbeitselektrode	Me	Methyl
ber.	Berechnet	MeCN	Acetonitril
br.	breit	MM+	Molecular Mechanics
bzw.	beziehungsweise	MS	Massenspektrometrie
c	Konzentration	N_A	Avogadrosche Konstante
CA	Chronoamperometrie	NMR	Kernmagnetische
CC	Chronocoulometrie		Resonanzspektroskopie
Cp	Cyclopentadienyl	nA/ μ A	Nanoampere/Mikro-
Cp [*]	1,2,3,4,5-Penta- methylcyclopentadienyl	Ph	ampere Phenyl
CV	Cyclovoltammetrie	Py	Pyridyl
d	Tag(e)	R	Gaskonstante
D	Diffusionskoeffizient	RE	Referenzelektrode
DHB	1,3-Dihydroxybenzoe- säure	RT	Raumtemperatur
DMSO	Dimethylsulfoxid	SECM	Scanning Electrochemical Microscopy
e	Elementarladung	Sdp.	Siedepunkt
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums	SWV	Square-Wave- Voltammetrie
ϵ	Dielektrizitätszahl	T	Temperatur
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential	TBAPF	Tetra-n-butylammonium- hexafluorophosphat
E^0	Standardpotential	TEAP	Tetra-n-ethylammonium- perchlorat
et al.	et altera	THAP	2,4,6-Trihydroxyaceto- phenon
Et ₂ O	Diethylether	THF	Tetrahydrofuran
EtOH	Ethanol	V/mV	Volt/Millivolt
GE	Gegenelektrode	vs.	versus
F	Faradaykonstante		
Fc	Ferrocen(yl)		
Fc ⁺	Ferrocenium		
FR	Frequenz		
gef.	Gefunden		

Teile des Inhalts dieser Arbeit und Ergebnisse, die in Zusammenarbeit mit anderen Mitgliedern des Arbeitskreises erzielt wurden, sind veröffentlicht worden.

Publikationen:

D. Vos, A. Salmon, H.-G. Stammer, B. Neumann, P. Jutzi:

Synthesis of Tetra-3-butenyl-Substituted Metallocenes and the Application of 1,1',3,3'-Tetrakis(1,1'-dimethyl-3-butenyl)ferrocene as Core for the Preparation of Polynuclear Compounds, *Organometallics* **2000**, 19, 3874-3878.

N. Lenze, B. Neumann, A. Salmon, A. Stammer, H.-G. Stammer, P. Jutzi:

Multiply Trimethylstannyl Substituted Ferrocenes. Synthesis, NMR Studies, X-Ray Structural Analysis and Electrochemistry, *J. Organomet. Chem.*, zur Publikation angenommen.

A. Salmon, P. Jutzi:

Water Soluble Ferrocenyl and Polyferrocenyl Compounds: Synthesis and Electrochemistry, *J. Organomet. Chem.*, in Vorbereitung.

Posterbeiträge:

B. Kleinebckel, A. Mutluay, A. Salmon, P. Jutzi, 2. International Symposium of the Volkswagen-Stiftung on Intra- and Intermolecular Electrontransfer, Kloster Banz, 1998, Poster Compl-6: *Multiferrocenyl Compounds: Synthesis and Redox Behaviour*.

D. Vos, A. Salmon, U. Siemeling, P. Jutzi, 3. International Symposium of the Volkswagen-Stiftung on Intra- and Intermolecular Electrontransfer, Konstanz, 1999, Poster P 15: *Synthesis and Redox Behaviour of different Ferrocenyl Compounds*.

A. Salmon, P. Jutzi, VW-Schwerpunkt Intra- und Intermolekulare Elektronenübertragung Symposium 2000, Wildbad Kreuth, 2000, Poster P 16: *Water Soluble Ferrocenyl Compounds: Synthesis and Redox Chemistry*.

Vortrag:

A. Salmon, P. Jutzi, 3. Workshop der Jungchemiker (GDCh), Hamburg, 2000, Vortrag
V 12: *Wasserlösliche Ferrocenyl-Verbindungen: Synthese und Elektrochemie.*

Einleitung

Synthese und Elektrochemie funktioneller Ferrocenyl- und Multiferrocenyl-Verbindungen

Die Kombination der präparativen Chemie mit der Elektrochemie eröffnet neue, interdisziplinäre Forschungsbereiche. Zum einen kann der Chemiker durch seine elektroanalytischen Möglichkeiten dazu beitragen, die Eigenschaften von Verbindungen genau zu charakterisieren. Zum anderen ist der präparativ orientierte Chemiker in der Lage, redoxaktive Moleküle mit bestimmten Eigenschaften maßzuschneidern, so daß diese wiederum dazu beitragen können, die Anwendungsbereiche elektrochemischer Methoden zu erweitern.

In den letzten beiden Jahrzehnten haben analytische Methoden, die auf elektrochemischen Prozessen basieren, immer mehr an Bedeutung gewonnen. Die Fortschritte im Bereich technischer Entwicklungen, im Verständnis der theoretischen Grundlagen und der Computer-gestützten Datenverarbeitung haben für eine weite Verbreitung unterschiedlicher elektroanalytischer Methoden in den Laboratorien gesorgt. Eine besondere Rolle nimmt dabei die Cyclovoltammetrie ein, welche sich als elektrochemische Standardmethode zur Charakterisierung redoxaktiver Verbindungen etabliert hat.^[1]

Es gibt eine große Anzahl redoxaktiver Moleküle, die als Grundbausteine zur Darstellung solcher oben erwähneter maßgeschneiderter Verbindungen verwendet werden. Beispiele aus der organischen Chemie hierfür sind Chinone, Nitroaromaten und Tetrathiafulvene.^[2] Im Bereich der metallorganischen Chemie kommt den Übergangsmetall-Verbindungen eine besondere Bedeutung zu (z.B. Metallocene wie Cobaltocen, Ruthenium-Komplexe).^[3]

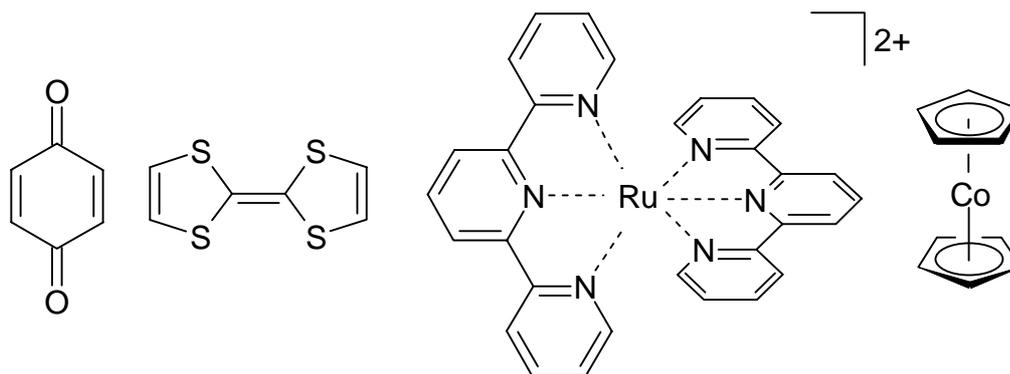


Abb. 1: Beispiele für redoxaktive Verbindungen: Chinon, Tetrathiafulven, Ruthenium-Terpyridin-Komplex und Cobaltocen.

Aufgrund seiner charakteristischen Eigenschaften ist in diesem Zusammenhang das Ferrocen ein häufig und auch oft verwendeter Grundbaustein zum Aufbau redoxaktiver Moleküle.^[4] Besonders wichtig ist, daß sich im Vergleich zu anderen metallorganischen Verbindungen leicht eine Vielzahl von Ferrocen-Derivaten mit unterschiedlichen Substituenten synthetisieren lassen, die in der Regel unempfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit sind. Außerdem besitzt der Grundkörper fast einzigartige Redox Eigenschaften. Ferrocen kann in nahezu allen Solventien elektrochemisch reversibel zum Ferrocenium-Kation oxidiert werden.^[5]

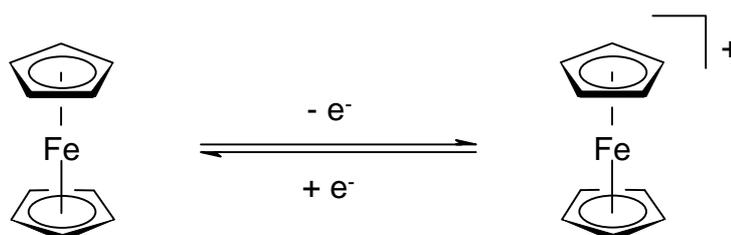


Abb. 2: Das Ferrocen in seinen zwei Oxidationszuständen.

Die Kombination dieser Eigenschaften eröffnet dem Molekül und seinen Derivaten eine große Anzahl von elektrochemischen Anwendungen. So werden Ferrocenyl-Verbindungen als molekulare Redox-Schalter bzw. Redox-Sensoren^[6], als Redox-Mediatoren in der Biosensorik und Elektroanalytik^[7] und als redox-schaltbare Katalysatoren^[8] verwendet. Sie finden sich als Bausteine in Polymeren^[9], in

Dendrimern^[10], in Materialien mit nicht-linearen optischen Eigenschaften^[11] oder modifizierten Elektrodenoberflächen^[12] wieder.

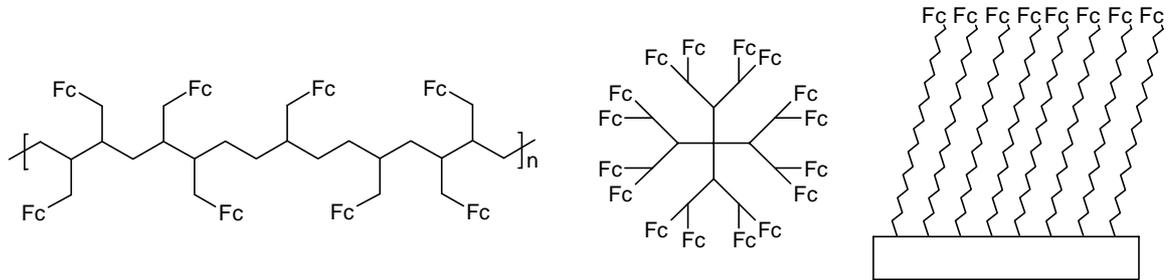


Abb. 3: Ferrocen als Baustein in Polymeren, Dendrimern und in modifizierten Elektroden.

In dieser Arbeit wird die Synthese und die elektrochemische Untersuchung von Ferrocenyl- bzw. Multiferrocenyl-Verbindungen mit bestimmten Eigenschaften beschrieben.

Die vorliegende Dissertation ist wie folgt gegliedert:

- Kapitel 1 befaßt sich mit der Synthese und der eingehenden elektrochemischen Charakterisierung von Verbindungen, die ein oder auch mehrere Redoxzentren in einem Molekül besitzen. Dabei sollen die Verbindungen folgende Bedingungen erfüllen:
 1. Sie sollen einen hydrophilen Charakter besitzen und somit in Wasser und anderen polaren Solventien löslich sein.
 2. Sie sollen in Wasser bzw. in wäßrigen Elektrolytsystemen reversibel oxidierbar sein.

Es werden zwei Klassen unterschiedlicher Ferrocenyl-Systeme vorgestellt und deren elektrochemische Eigenschaften mit Hilfe verschiedener Methoden untersucht.

- Kapitel 2 beschreibt die Einsatzmöglichkeit von Donor-substituierten Ferrocenen als molekulare, elektrochemische Sensoren. Die Wechselwirkung eines 1,1'-bis-pyridyl-funktionalisierten Ferrocens mit Zn^{2+} -Ionen wird dabei eingehend betrachtet. Im zweiten Teil des Kapitels werden Synthese und elektrochemischen Eigenschaften der analogen 1,1'-bis-thiophenyl-

substituierten Verbindung beschrieben. Der Einfluß elektrischer Ladungen in der Peripherie auf die elektrochemischen Eigenschaften des Redoxzentrums wird an unterschiedlichen quartären Ammonium-Salzen des bereits oben erwähnten bis-pyridyl-substituierten Ferrocens im letzten Teil des Kapitels untersucht.

- Kapitel 3 faßt die Ergebnisse der vorliegenden Dissertation zusammen. Weitere Möglichkeiten und Perspektiven im Bereich dieses Arbeitsgebietes werden dabei aufgezeigt.

Literatur und Bemerkungen

- [1] (a) J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840. (b) B. Speiser, *Chem. Unserer Zeit* **1981**, *15*, 21-26 und 62-67.
- [2] (a) C. A. Christensen, L. M. Goldenberg, M. R. Bryce, J. Becher, *Chem. Commun.* **1998**, 509-510. (b) S. R. Miller, D. A. Gustowski, Z. Chen, G. W. Gokel, L. Echegoyen, A. E. Kaifer, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 2021-2024. (c) L. Echegoyen, D. A. Gustowski, V. J. Gatto, G. W. Gokel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 220-222.
- [3] (a) P. D. Beer, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 409-430. (b) P. D. Beer, P. A. Gale, G. Z. Chen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1897-1909. (c) A. E. Kaifer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 62-71. (d) C. A. Christensen, L. M. Goldenberg, M. R. Bryce, J. Becher, *Chem. Commun.* **1998**, 509-510.
- [4] (a) T. J. Kealey, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039. (b) S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632. (c) P. Laszlo, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 127-128.
- [5] Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Auflage, Band 14, Eisen-Organische Verbindungen, Teil A, Ferrocen 1, Springer-Verlag, Berlin, **1974**.
- [6] (a) P. D. Beer, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 409-450. (b) P. D. Beer, P. A. Gale, G. Z. Chen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1897-1909.
- [7] (a) A. J. Bard, G. Denuault, C. Lee, D. Mandler, D. O. Wipf, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 357-363. (b) B. Brielbeck, M. Frede, E. Steckhan, *Biocatalysis* **1994**, *10*, 49-64. (c) W. A. C. Somers, W. van Hartingsveldt, E. C. A. Stigter, J. P. van der Lugt, *Tibtech* **1997**, *15*, 495-500.

- [8] O. Kuhnert, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **2000**.
- [9] (a) H. Plenio, J. Hermann, J. Leukel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2063-2069. (b) J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4248-4253.
- [10] (a) C. M. Casado, I. Cuadrado, M. Morán, B. Alonso, B. Garcia, B. González, J. Losada, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185-186*, 53-79. (b) G. R. Newkome, E. He, C. N. Moorefield, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1689-1746.
- [11] D. W. Bruce, D. O´Hare, *Inorganic Materials*, J. Wiley & Sons, Chichester, **1992**.
- [12] (a) M. T. Nguyen, A. F. Diaz, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 952-954. (b) P. Audebert, P. Callas, G. Cerveau, R. C. P. Corriu, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *372*, 275-277. (c) R. D. Eagling, J. E. Bateman, N. J. Goodwin, W. Henderson, B. R. Horrocks, A. Houlton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1273-1275. (d) S. Nlate, J. Ruiz, J.-C. Blais, D. Astruc, *Chem. Commun.* **2000**, 417-418. (e) L. Zhang, L. A. Godinez, T. Lu, G. W. Gokel, A. E. Kaifer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 236-239.

Kapitel 1

Wasserlösliche Ferrocenyl- und Multiferrocenyl-Systeme

Einleitung

Aufgrund der leichten Funktionalisierbarkeit von Ferrocen lassen sich für viele Anwendungsgebiete Ferrocenyl-Systeme maßschneidern. Die Breite der bereits in der allgemeinen Einleitung erwähnten Einsatzbereiche zeigt dies in eindrucksvoller Weise. In Kombination mit seinen elektrochemischen Eigenschaften ist das Ferrocen besonders für den Elektrochemiker interessant.^[1]

Die elektrochemischen Einsatzbereiche von Ferrocen-Derivaten können in zwei Kategorien eingeteilt werden: Zum einen werden geeignet substituierte Derivate genutzt, um direkte Wechselwirkungen mit anderen Molekülen elektrochemisch zu detektieren. Als Beispiele seien hier Anwendungen als Redoxsensoren und Redoxschalter genannt. Zum anderen können Ferrocenyl-Verbindungen in elektrochemischen Experimenten auch als „Elektronentransporter“ im Sinne einer „molekularen Batterie“ verwendet werden. Zu diesem Zweck können Ferrocenyl-Systeme beispielsweise als amperometrischen Biosensoren oder Redoxmediatoren eingesetzt werden.

Eine in den letzten zehn Jahren neu entwickelte elektrochemische Untersuchungsmethode ist die Scanning Electrochemical Microscopy (SECM).^[2] Sie kann als eine Kombination aus Mikroskopie und Elektrochemie angesehen werden. Diese Technik ermöglicht die Visualisierung und Charakterisierung einer Oberfläche in Elektrolytlösung durch deren Abrasterung mittels einer Ultramikroelektrode. Redoxmediatoren vermitteln dabei je nach Beschaffenheit der Oberfläche einen Strom zwischen Oberfläche und Elektrode.

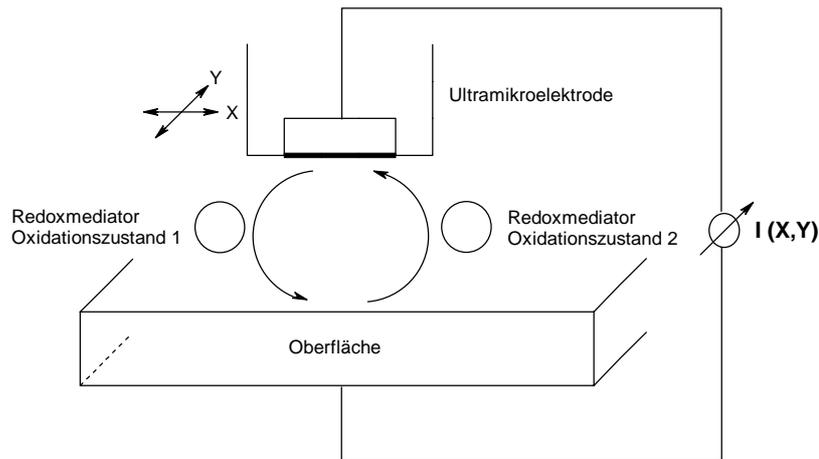


Abb. 1.1: Das SECM-Prinzip: Schematische Darstellung des „Abrastens“ einer Oberfläche mittels einer Ultramikroelektrode. In Abhängigkeit von den Ortskoordinaten X,Y wird je nach Oberflächenbeschaffenheit ein durch den Redoxmediator vermittelter Strom gemessen.

Besonders bei der Untersuchung von biologischen Systemen (z.B. immobilisierten Redox-Enzymen) hat sich diese Methode bewährt. Hier sind die Anforderungen an einen Redoxmediator jedoch besonders hoch. Dieser muß eine reversible Redoxchemie zeigen und in Wasser oder zumindest in wäßrigen Elektrolyten löslich sein, da die meisten Biomoleküle nur unter physiologischen Bedingungen in ihrer aktiven Form existieren und so ihre Funktion erfüllen können. Für bestimmte Experimente sind dabei auch redoxaktive Makromoleküle mit besonders hoher Molmasse und definierter Größe von Interesse.

Ziel ist es, Ferrocenyl- und Multiferochenyl-Systeme unterschiedlicher Größe darzustellen, welche die oben beschriebenen Charakteristika (Löslichkeit, elektrochemische Eigenschaften) besitzen. Durch elektrochemische Untersuchungen soll gezeigt werden, ob diese geeignet sind, unter anderem als Redoxmediator in der SECM eingesetzt zu werden.

Bisheriger Kenntnisstand

Im folgenden Teil dieses Kapitels sollen kurz der Aufbau eines elektrochemischen Experiments und unterschiedliche elektrochemische Untersuchungsmethoden beschrieben werden, die sich speziell zur Charakterisierung von Ferrocenen und Multiferrocenyl-Systemen etabliert haben.

Elektrochemische Methoden

Aufbau eines elektrochemischen Experiments

Eine elektrochemische Meßapparatur besteht im wesentlichen aus einem Gefäß, der Meßzelle, in der sich drei Elektroden befinden. Diese tauchen in eine Elektrolytlösung ein, welche auch den Analyten beinhaltet. Die Elektroden werden von einem Potentiostaten angesteuert. Dieser ist in der Regel mit einem Computer verbunden, mit dem die Meßdaten aufgenommen und ausgewertet werden können.^[3]

Durch ein zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode angelegtes Potential resultiert ein Elektronentransfer zwischen Arbeitselektrode und Analyt. Der dadurch fließende Strom wird nicht über die Referenzelektrode, sondern über die Gegenelektrode geleitet. So wird dafür gesorgt, daß der durch den Widerstand des Elektrolyten verursachte Ohmsche Spannungsabfall (auch IR-drop) in der Meßzelle möglichst gering bleibt.^[4] Das zwischen Arbeits- und Referenzelektrode anliegende Potential wird somit kaum durch den Widerstand des Elektrolyten beeinflusst. Zur weiteren Verringerung dieses Effekts wird der Elektrolyt zusätzlich noch mit einem Leitsalz versetzt.^[5]

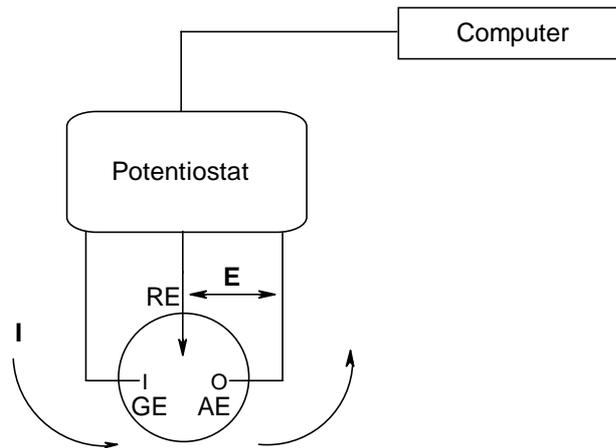


Abb. 1.2: Schematische Aufbau einer elektrochemischen Apparatur. AE: Arbeitselektrode, GE: Gegenelektrode, RE: Referenzelektrode, E: Zwischen AE und RE angelegtes Potential, I: Angedeuteter Stromfluß.

Die Arbeitselektroden bestehen häufig aus Platin, Gold oder Graphit und haben einen Durchmesser von 1-2 Millimetern. Für spezielle Anwendungen gibt es sogenannte Mikro- oder auch Ultramikroelektroden mit Durchmessern im Mikrometerbereich^[6]. Ein Platindraht oder -blech dient als Gegenelektrode. Die Referenzelektroden basieren zumeist auf dem Redoxpaar Ag/Ag^+ oder Hg/Hg^+ (Kalomelektroden) im Zusammenhang mit einem wäßrigen Elektrolyten (NaCl- oder KCl-Lösung bestimmter Konzentration).

Für Messungen in organischen Elektrolytsystemen hat es sich jedoch bewährt, einen Silberdraht als Pseudoreferenzelektrode im Zusammenhang mit einem bekannten Ferrocen-Derivat (Cp_2Fe oder Cp^*_2Fe) als internen Standard zum Referenzieren zu verwenden.^[7]

Cyclovoltammetrie und Square-Wave-Voltammetrie

Die Cyclovoltammetrie (CV) ist die elektrochemische Meßmethode, die routinemäßig zur Charakterisierung von redoxaktiven Verbindungen herangezogen wird. Mit ihr lassen sich einfache thermodynamische Parameter wie das Redoxpotential oder auch kinetische Parameter wie Geschwindigkeitskonstanten für Elektronentransfer-Prozesse bestimmen. Auch elektrochemisch induzierte chemische Reaktionen bzw. Reaktionsmechanismen können untersucht werden.^[8]

Von besonderem Interesse für den Ferrocenchemiker ist jedoch das Redoxpotential einer Verbindung. Da dieser Wert sehr stark von der Art der Funktionalisierung des Ferrocengrundkörpers abhängt, kann er zur Beurteilung von Substituenteneffekten herangezogen werden.^[9] Bei Multiferrrocenyl-Systemen dienen die Ergebnisse cyclovoltammetrischer Messungen zur Charakterisierung von Wechselwirkungen zwischen den Redoxzentren in gemischtvalenten Spezies.^[10]

In einem einfachen cyclovoltammetrischen Experiment wird zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode ein zeitlich veränderbares Potential angelegt. Die Messung beginnt bei einem Anfangspotential E_i , welches sich zeitlich linear mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit v ($v = dE/dt = \text{konstant}$) verändert. Nach Erreichen eines Umkehrpotentials E_λ wird die Richtung der Potentialänderung invertiert, bis der Ausgangswert wieder erreicht ist. Abbildung 1.3 zeigt den zeitlichen Potentialverlauf eines Experiments.

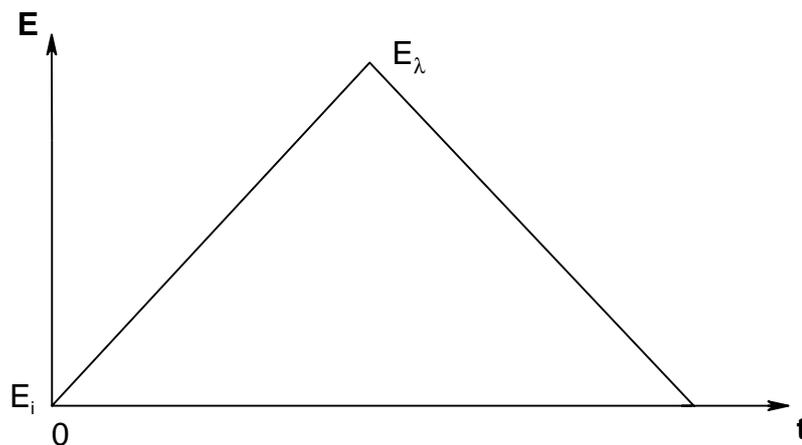


Abb. 1.3: Zeitlicher Potentialverlauf eines cyclovoltammetrischen Experiments. E_i : Startpotential, E_λ : Umkehrpotential.

Ein Cyclovoltammogramm wird üblicherweise als Strom-Spannungskurve dargestellt. Seine Form kann durch die potentialabhängige Änderung der Konzentration der elektroaktiven Spezies an der Arbeitselektrodenoberfläche und den damit verbundenen Diffusionsprozessen erklärt werden. Es enthält im Falle eines reversiblen Elektronentransfers zwei Stromspitzen, deren Potentiale E_{pk} und E_{pa} theoretisch um 56.5 mV voneinander separiert sind. Die dazu gehörenden kathodischen und anodischen Peakströme I_{ka} und I_{an} sind ausgeglichen ($I_{ka}/I_{an} = 1$).^[11] Ein Abweichen

von diesem Verhalten kann speziell bei Untersuchungen in organischen Elektrolytsystemen durch einen hohen Zellwiderstand erklärt werden, kann aber auch auf das Vorliegen einer Verbindung mit langsamer Elektronentransfer-Kinetik (quasireversibler oder irreversibler Elektronentransfer) hindeuten.^[12] Um dies zu beurteilen, können Voltammogramme einer Referenzverbindung, die unter identischen Bedingungen untersucht wurde, herangezogen werden.

Das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ der Verbindung, welches aus den beiden Peakpotentialen ermittelt wird ($[E_{pk} + E_{pa}]/2 = E_{1/2}$), entspricht ungefähr dem Standardpotential E^0 der Verbindung. Abbildung 1.4 zeigt ein Cyclovoltammogramm.

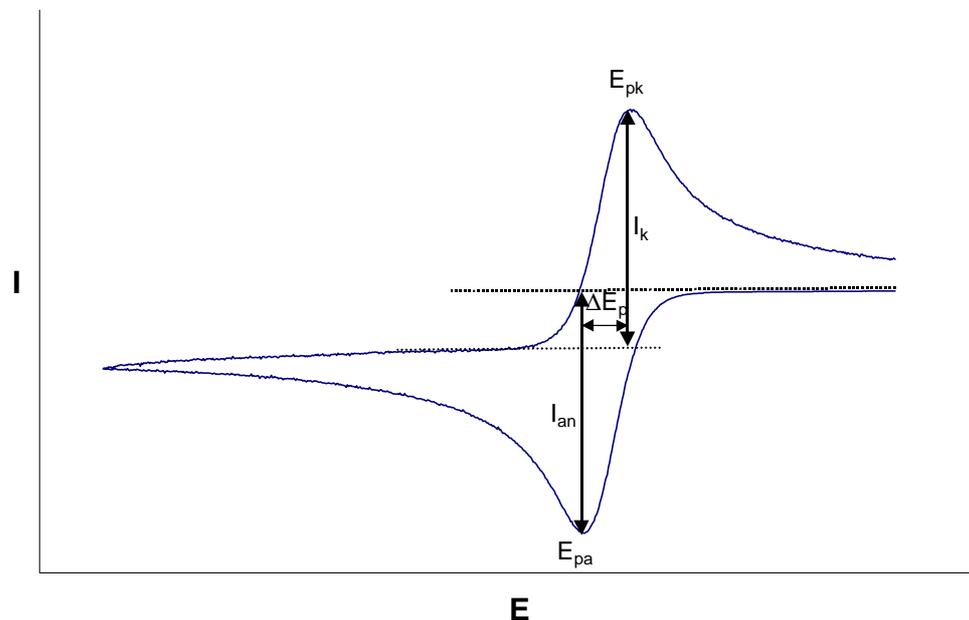


Abb. 1.4: Cyclovoltammogramm eines Oxidations-Scans. I_{an} : anodischer Spitzenstrom, I_{ka} : kathodischer Spitzenstrom, E_{an} : anodisches Peak-Potential, E_{ka} : kathodisches Peak-Potential, ΔE_p : Peak-Separation.

Die Square-Wave-Voltammetrie (SWV) gehört zu den sogenannten Pulstechniken und ermöglicht wie die Cyclovoltammetrie die Ermittlung von Redoxpotentialen und die Charakterisierung des Elektronentransfers.^[13] Sie wird häufig als Ergänzung zur CV eingesetzt, falls sich mehrere Redoxwellen in dem zu untersuchenden System nicht mehr ausreichend auflösen lassen oder eine Verbindung schlechte Löslichkeitseigenschaften besitzt, so daß die zur Auswertung benötigten Redoxpeaks im Cyclovoltammogramm durch Überlagerung mit den Hintergrundströmen (kapazitive Ströme) nicht mehr zu erkennen sind.^[14]

Bei der SWV legt der Potentiostat eine Serie von Potentialpulsen zwischen Arbeits- und Referenzelektrode an, beginnend bei einem Ausgangswert E_1 , bis ein Endpotential E_2 erreicht wird. In Abbildung 1.5 ist der zeitliche Verlauf dargestellt.

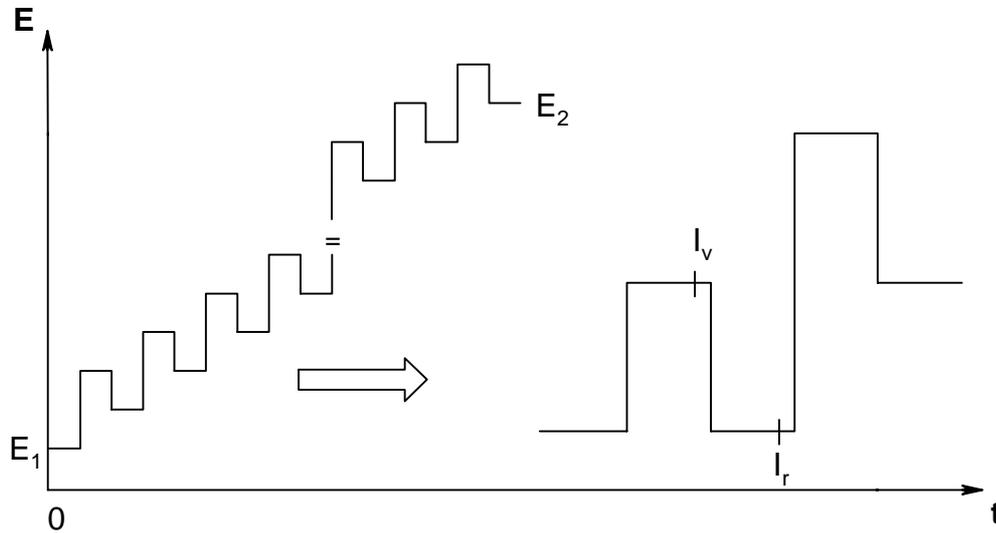


Abb. 1.5: Zeitlicher Potentialverlauf bei der Square-Wave-Voltammetrie. I_v und I_r : gemessene Strompaare pro Pulszyklus.

Die Geschwindigkeit der Messung, vergleichbar mit der Vorschubgeschwindigkeit bei der CV, wird durch die Länge der Pulse und durch die Größe der Potentialänderung nach einem solchen Puls bestimmt. Jeweils am Ende eines Pulses werden die Strompaare I_v und I_r gemessen und als Differenz ($I = I_v - I_r$) gegen das Potential aufgetragen. Durch Aufnahme der Meßpunkte am Ende des jeweiligen Pulses wird erreicht, daß lediglich der aus einem Elektronentransfer resultierende Faradaysche Strom gemessen wird. Der Anteil des kapazitiven Stroms ist vernachlässigbar klein.^[14] Abbildung 1.6 zeigt die Form eines Square-Wave-Voltammogramms.

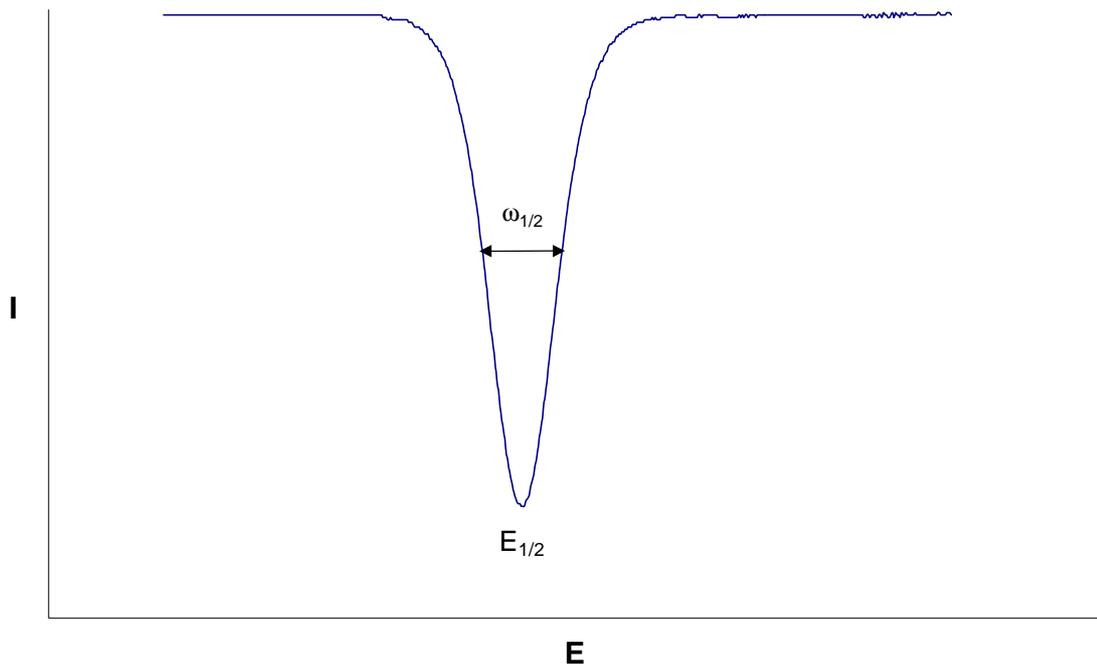


Abb. 1.6: Square-Wave-Voltammogramm. $E_{1/2}$: Halbstufenpotential, $\omega_{1/2}$: Halbwertsbreite.

Ein SWV besitzt eine horizontale Basislinie mit einem Peak, dessen Minimum im Falle eines reversiblen Elektronentransfers dem Standardpotential E^0 bzw. dem Halbstufenpotential $E_{1/2}$ im CV entspricht. Die Halbwertsbreite des Signals $\omega_{1/2}$ beträgt theoretisch 90.5 mV. Ein langsamer Elektronentransfer (quasireversibel oder irreversibel) führt zu einer Verbreiterung des Peaks. Für eine genaue Beurteilung der Reversibilität ist wiederum der Vergleich mit dem Square-Wave-Voltammogramm einer Referenz-Substanz ratsam.

Chronoamperometrie und Chronocoulometrie

Neben der Bestimmung des Redoxpotentials ist gerade bei größeren Ferrocenyl- und Multiferrocenyl-Systemen eine weiterführende Charakterisierung der Moleküleigenschaften von Interesse. Mit Hilfe von statischen elektrochemischen Methoden wie der Chronoamperometrie und -coulometrie lassen sich beispielsweise Diffusionskoeffizienten von redoxaktiven Verbindungen bestimmen, mit deren Hilfe sich die Größe von Molekülen abschätzen läßt.^[15]

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen voltammetrischen Methoden wird bei der Chronoamperometrie (CA) zwischen Arbeits- und Referenzelektrode ein konstantes Potential angelegt und der zeitliche Verlauf des Stromflusses betrachtet.^[3]

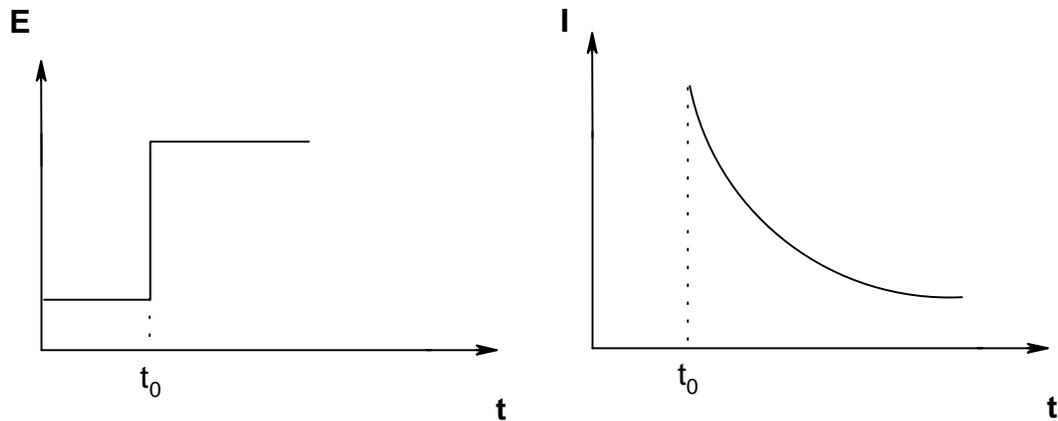


Abb. 1.7: Durch ein angelegtes konstantes Potential (links) verursachter Stromfluß (rechts).

Ist das bei t_0 angelegte Potential so groß, daß an der AE ein Elektronentransfer zwischen Analyt und Elektrode ermöglicht wird, so wird der daraus resultierende fließende Strom durch die Cottrell-Gleichung (1) in Abhängigkeit von der Zeit beschrieben.

$$I(t) = \frac{nFA\sqrt{Dc}}{\sqrt{\pi}\sqrt{t}} \quad (1)$$

I: Strom; n: Anzahl der übertragenen Elektronen; F: Faraday-Konstante; A: Elektrodenoberfläche; D: Diffusionskoeffizient; c: Konzentration der redoxaktiven Spezies; t: Zeit.

Bei der Chronocoulometrie (CC) wird bei gleicher experimenteller Vorgehensweise im Gegensatz zur CA die Anzahl der fließenden Ladungen, die aus einem Elektronentransfer an der AE resultieren, gezählt.

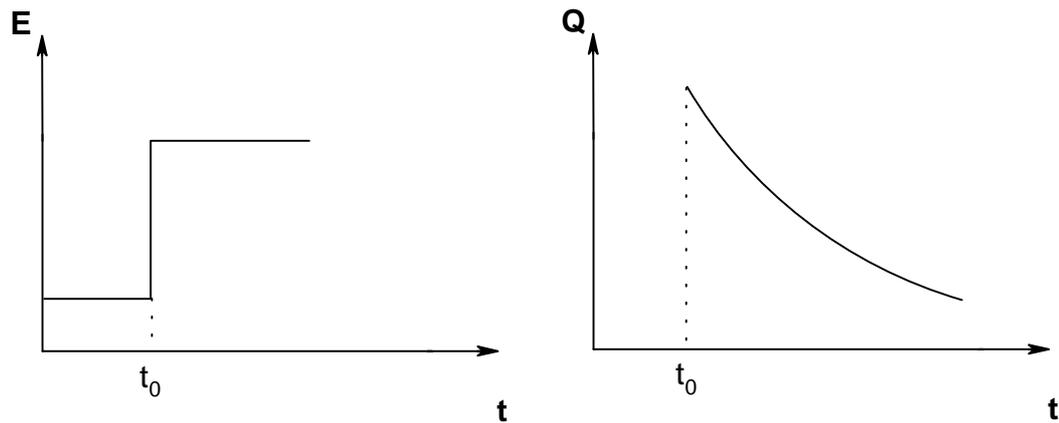


Abb. 1.8: Durch ein angelegtes konstantes Potential (links) verursachter Ladungsfluß (rechts).

Der Zusammenhang zwischen Ladung und Zeit wird durch die über die Zeit integrierte Form der Cottrell-Gleichung (2) beschrieben.

$$Q(t) = \frac{2nFA\sqrt{Dc}\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}} \quad (2)$$

Q: Ladung; n: Anzahl der übertragenen Elektronen; F: Faraday-Konstante; A: Elektrodenoberfläche; D: Diffusionskoeffizient; c: Konzentration der redoxaktiven Spezies; t: Zeit.

Die Gleichungen (1) und (2) enthalten jeweils dieselben Parameter. Sofern alle anderen Parameter bekannt sind, läßt sich der Diffusionskoeffizient durch eine lineare Auftragung (I gegen $t^{-1/2}$ für CA und Q gegen $t^{1/2}$ für CC in Abbildung 1.9) aus den entsprechenden Steigungen S ermitteln. Wie auch an den Gleichungen 1 und 2 zu sehen, unterscheiden sich die Beträge der beiden Steigungen um den Faktor zwei: $S_{CC} = 2S_{CA}$.

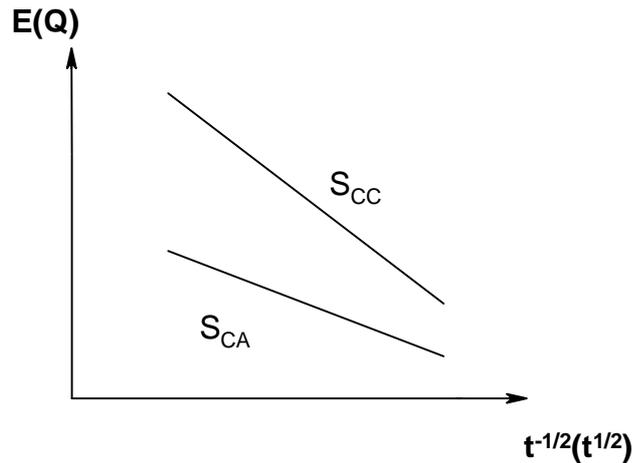


Abb. 1.9: Die aus linearen Auftragungen ermittelbaren Steigungen unterscheiden sich im Betrag um den Faktor zwei.

Aus so ermittelten Diffusionskoeffizienten lassen sich mit Hilfe der Stokes-Einstein-Beziehung (3) die hydrodynamischen Radien der redoxaktiven Verbindung berechnen.^[16]

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (3)$$

D: Diffusionskoeffizient; k: Boltzmannkonstante; T: Temperatur; η : Viskosität; r: hydrodynamischer Radius.

Untersuchungen an Makromolekülen (Polymere, Proteine, DNA ...) haben ergeben, daß deren Diffusionskoeffizienten und somit auch die hydrodynamischen Radien mit den Molekülmassen korrelieren. Je nach Gestalt der Teilchen (sphärisch, ellipsoid ...) sind die D-Werte in Abhängigkeit vom Lösungsmittel proportional zu M^x , wobei x zwischen 0.50 und 0.81 variiert.^[17]

Ferrocenyl- und Multiferrocenyl-Systeme

In diesem Abschnitt sollen Moleküle beschrieben werden, die mehr als nur eine Redoxeinheit tragen. Einfache Systeme wie Di-, Tri-, Tetra- oder auch Oligoferrocenyl-Systeme sind seit langem bekannt. Aber auch die Anzahl von größeren Systemen wächst stetig. Dabei unterscheidet man zwischen polydispersen Verbindungen, zumeist

Polymere mit breiter Molekülmassenverteilung, und monodispersen Verbindungen. Letztere basieren auf der Funktionalisierung von Dendrimeren, einer Klasse verzweigter Kaskadenmoleküle.

Kleinere Systeme

Das sozusagen kleinste „Multiferrocenyl-System“ stellt das Biferrocen dar, welches bereits in den 50er Jahren zum ersten Mal durch Pyrolyse von Fc_2Hg synthetisiert wurde. Dieses Molekül kann als Stammverbindung einer großen Anzahl von Biferrocenen angesehen werden, deren Redoxzentren auf unterschiedliche Art und Weise miteinander verknüpft sind. Als verknüpfende Einheiten sind neben gesättigten und ungesättigten Kohlenstoffbrücken auch Silicium- oder andere Heteroatombrücken bekannt (Abbildung 1.10).^[18]

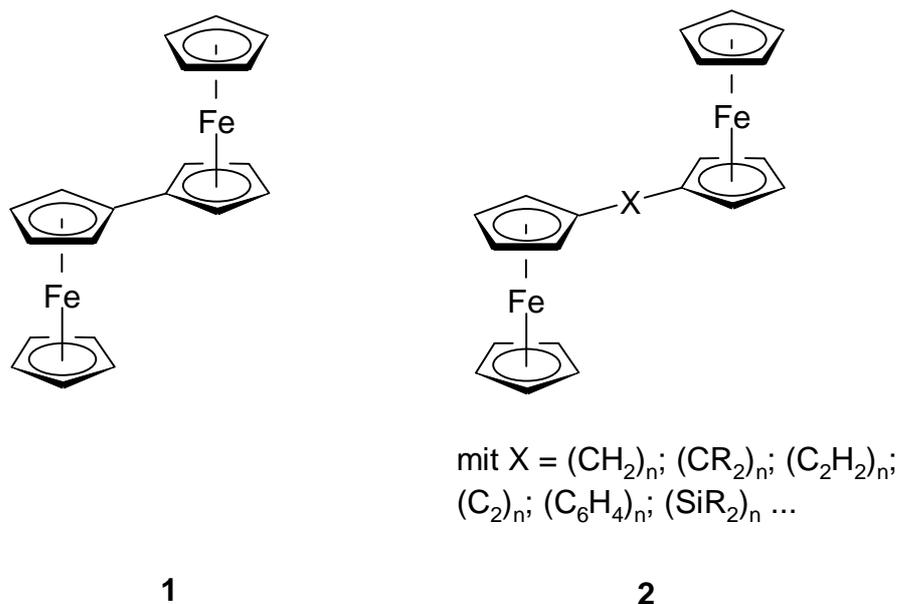


Abb. 1.10: Biferrocen 1 und einfach verknüpfte Diferrocenyl-Systeme 2.

Besonders interessant ist diese Verbindungsklasse bei der Untersuchung von Metall-Metall-Wechselwirkungen in gemischt-valenten Spezies, wo sie viel zum Verständnis des inter- und intramolekularen Elektronentransfers beigetragen hat. Unterschiedliche spektroskopische Methoden sind dazu genutzt worden, um die Art der Delokalisation der Elektronen nach Robin und Day zu klassifizieren. Die Merkmale der unterschiedlichen Klassen sind:^[19]

- Klasse I: keine oder eine nur schwache Wechselwirkung zwischen den Metallzentren, die Eigenschaften des Moleküls entsprechen der Summe der Eigenschaften der einzelnen Komponenten.
- Klasse II: Wechselwirkung zwischen den Metallzentren, neue optische und elektronische Eigenschaften und Eigenschaften der einzelnen Komponenten.
- Klasse III: starke Wechselwirkung zwischen den Metallzentren, neue optische und elektronische Eigenschaften.

In voltammetrischen Untersuchungen können für Biferrocene, wie sie in Abbildung 1.10 gezeigt sind, je nach Art der Verknüpfung der Redoxzentren zwei mehr oder weniger stark separierte Redoxsignale detektiert werden, wobei eine starke Wechselwirkung der Metalle auch zu einer starken Separation der $E_{1/2}$ -Werte führt. Für eine Einteilung nach Robin und Day werden für symmetrische zweikernige Ferrocenyl-Systeme folgende Faustregeln formuliert:^[20]

Ist die Separation der Redoxpotentiale deutlich kleiner als 300 mV, so ist das mixed-valence-Kation dieser Verbindung mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht oder nur wenig delokalisiert (entsprechend Klasse I oder Klasse II). Ist jedoch $\Delta E_{1/2}$ oberhalb von 400 mV, so liegt fast sicher ein voll delokalisiertes System vor (Klasse III).

In Tabelle 1.1 sind einige $\Delta E_{1/2}$ -Werte für Biferrocene des Typs Fc-X-Fc (siehe auch 2 in Abb. 1.10) aufgeführt.^[18]

X	$\Delta E_{1/2}$ in mV
-	350
CH ₂	170
(CH ₂) ₂	40
CH=CH	170
C≡C	130
SiMe ₂	150
(SiMe ₂) ₂	110
(SiMe ₂) ₃	80
(SiMe ₂) ₆	0

Tabelle 1.1: $\Delta E_{1/2}$ -Werte für einige Diferrocenyl-Systeme vom Typ Fc-X-Fc.

Generell stellt man fest, daß die Wechselwirkung zwischen den Ferrocen-Einheiten mit steigender Länge der Brücke zwischen den Redox-Zentren abnimmt und daß eine ungesättigte Brücke zu einer besseren elektronischen Kommunikation zwischen den Metallzentren führt als eine gesättigte.

Eine besonders starke Interaktion kann in Verbindungen gefunden werden, in denen die Metallocene über beide Cp-Ringe verbunden sind. Für die in Abbildung 1.11 gezeigten Verbindungen beträgt die Separation der Redoxpotentiale 590 mV (3), 200 mV (4) und 355 mV (5).^[18]

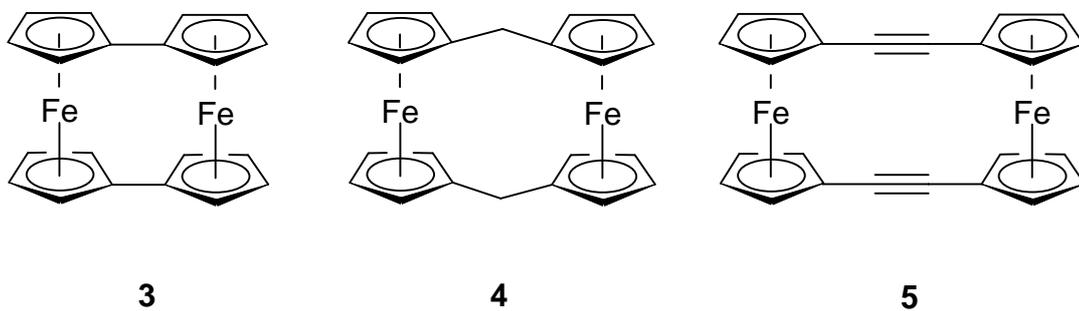


Abb. 1.11: Zweifach verbrückte Diferrocenyl-Systeme.

Das sicherste Zeichen für das Vorliegen eines koppelnden Systems bei mixed-valence Ferrocenen ist jedoch das Auftreten einer Intervallenz-Charge-Transfer-Bande im nahen Infrarot-Bereich.^[20] Aus dieser IT-Bande läßt sich für den Fall eines schwach koppelnden Systems in guter Näherung die Resonanzenergie der gemischt-valenten Verbindung bestimmen.^[21]

Sind in einem Molekül mehr als zwei Redoxzentren enthalten, so können diese in einer linearen Anordnung verknüpft oder über eine Zentraleinheit verbunden sein. Die Verbindungen 6 und 7 in Abbildung 1.12 sind Beispiele für diese unterschiedlichen Verknüpfungsarten.^[18]

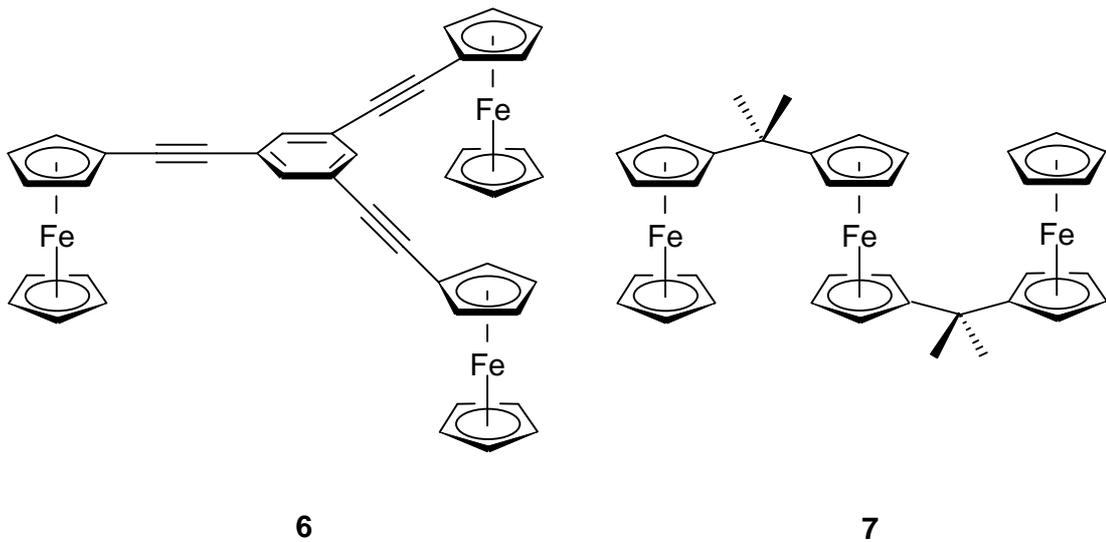


Abb. 1.12: Über eine Zentraleinheit (6) und linear verknüpfte (7) Redoxzentren.

Entscheidend für das Vorhandensein einer Wechselwirkung zwischen ihnen ist wiederum die Art der Brückenelemente. Beispielsweise können im linearen Tetraferrocen (Fc-Fc-Fc-Fc) elektrochemisch vier unterschiedliche Redoxsignale detektiert werden, welche um 200 mV, 250 mV und 280 mV separiert sind. Des Weiteren kann im Vergleich mit dem entsprechenden Bi- und Triferrocen festgestellt werden, daß das Halbstufenpotential für den ersten Oxidationsschritt mit steigender Zahl an Redoxzentren pro Molekül immer weiter kathodisch zu niedrigerem Potential verschoben wird. Die $E_{1/2}$ -Werte für die Oxidation zum jeweiligen Monokation betragen relativ zum Ferrocen -90 mV (Biferrocen), -180 mV (Triferrocen) und -240 mV (Tetraferrocen). Dieses Phänomen deutet darauf hin, daß die Ferrocen-Substituenten die positive Ladung am oxidierten Ferrocen durch Delokalisation stabilisieren können.^[18]

Größere Systeme

a. Ferrocenyl-Polymere

Das einfachste Polymer besteht aus einer Kette von direkt miteinander verknüpften Ferrocen-Molekülen. Je nach Darstellungsmethode lassen sich dabei Materialien isolieren, die eine mittlere Molmasse von bis zu 4600 g/mol besitzen. Das entspricht einer Anzahl von ca. 25 Redox-Einheiten pro Molekül.^[18] Auch sind Systeme synthetisiert worden, in denen die Ferrocene durch unterschiedliche Brücken (analog zu den Diferrocenyl-Systemen 1 und 2) verbunden sind.

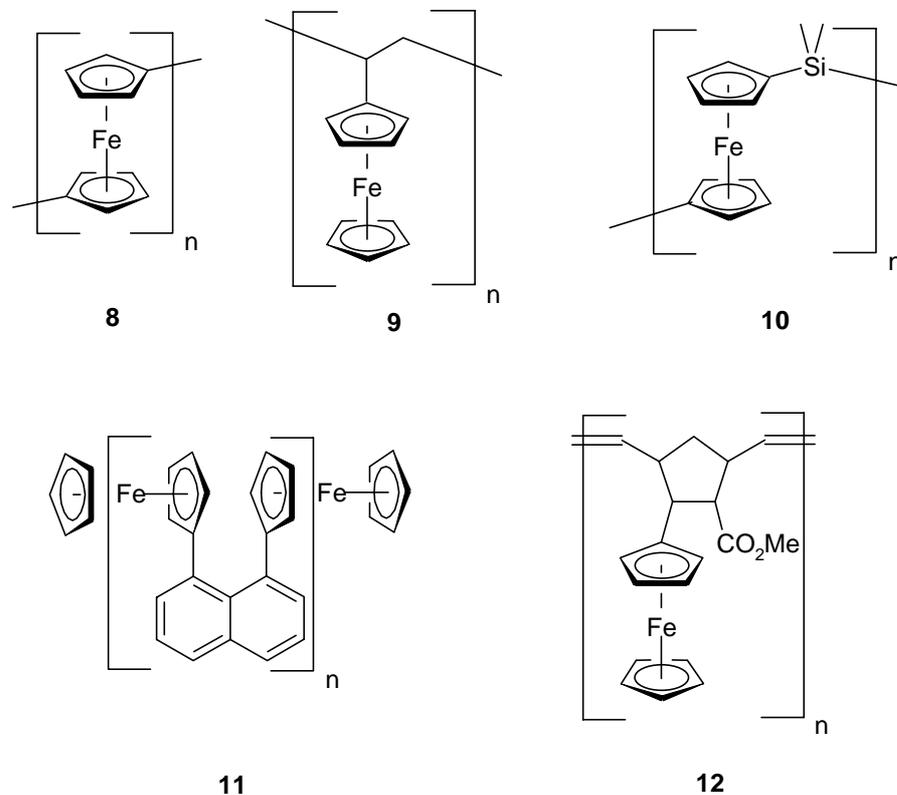


Abb. 1.13: Unterschiedliche Ferrocenyl-Polymere.

Alle in Abbildung 1.13 gezeigten Polymere sind polydispers, zeigen also eine mehr oder minder große Molekülmassenverteilung. Bei elektrochemischen Untersuchungen an solchen Multiferochenyl-Systemen konnten ebenfalls in Abhängigkeit von der Art der verknüpfenden Brücke elektronische Wechselwirkungen zwischen den Redoxzentren festgestellt werden. Cyclovoltammogramme von solchen Verbindungen bestehen jedoch in der Regel aus mehreren überlagerten Redoxwellen unterschiedlicher

Intensität, was deren Auswertung erschwert. Im elektrochemischen Experiment konnten für das Ferrocenylsilan **10**, in dem die Redoxzentren lediglich durch eine SiMe₂-Einheit getrennt sind, fünf verschiedene Halbstufenpotentiale ermittelt werden. Mit Hilfe einer Computersimulation wurden diese den einzelnen Oxidationsschritten zugeordnet, wobei zwischen Polymeren mit gerader und ungerader Anzahl an Ferrocenyl-Einheiten unterschieden wurde. Die verschiedenen Oxidationszustände des Polymers **10** sind in Abbildung 1.14 aufgezeigt. Zwei Redox-Signale mit den Redox-Potentialen $E_{1/2}(1)$ und $E_{1/2}(2)$ konnten den Polymeren mit ungerader Anzahl an Redoxzentren zugeordnet werden. Die Halbstufenpotentiale $E_{1/2}(3)$, $E_{1/2}(4)$ und $E_{1/2}(5)$ charakterisieren die unterschiedlichen Oxidationszustände der Polymere mit gerader Anzahl an Ferrocenyl-Einheiten. Die jeweilige Anzahl an Oxidationszuständen deutet an, daß eine elektronische Kommunikation zwischen jedem Ferrocen und seiner nächsten und auch übernächsten Nachbar-Redoxseinheit besteht.^[22]

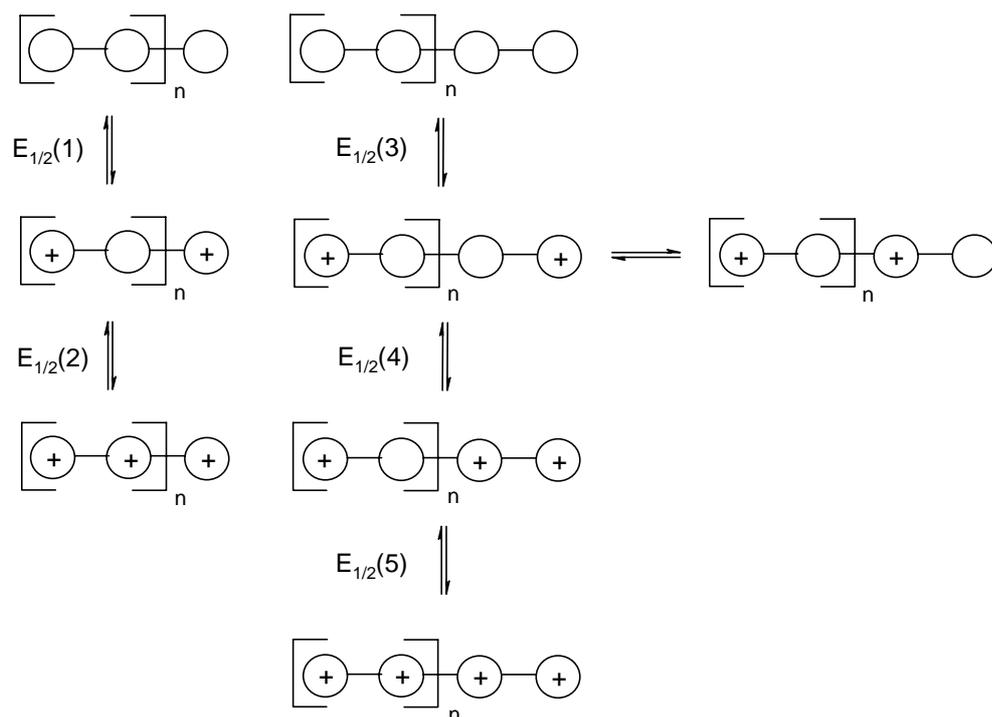


Abb. 1.14: Unterschiedliche Oxidationszustände von **10**.

In dem durch Ring-Opening-Metathesis-Polymerization (ROMP) dargestellten Polymer **12** (Abb. 1.13) konnte dagegen aufgrund des großen Abstands zwischen den benachbarten Metallocenen keine Wechselwirkung zwischen den Redox-Einheiten festgestellt werden.^[15(a)] Je nach Polymerisationsgrad und Solvens adsorbiert dieses

Multiferrocenyl-System im elektrochemischen Experiment (Cyclovoltammetrie) unterschiedlich stark an die Arbeitselektrode. Besonders starke Adsorption konnte bei Polymeren mit hoher Molekülmasse bei Messungen in unpolaren Lösungsmitteln festgestellt werden. Dieses Phänomen ist auch im Zusammenhang mit anderen Systemen bekannt.^[17(a)] Aus den elektrochemischen Daten konnten auch die Diffusionskoeffizienten der Verbindungen ermittelt und mit den Molekülmassen korreliert werden. Dies führte zu dem Schluß, daß die Polymermoleküle in Lösung unregelmäßig aufgewickelt („randomly coiled“) vorliegen und so eine sphärische Gestalt annehmen.^[17(b)]

b. Ferrocenyl-Dendrimere

Grundsätzlich bestehen Ferrocenyl-Dendrimere wie alle Dendrimere aus einer Zentraleinheit und verzweigen sich wie Bäume mit jeder daran anschließenden Verzweigungseinheit (Generation) mehr und mehr. Dies ist solange möglich, bis sterische Effekte einem weiteren Wachstum Einhalt gebieten.^[23] Prinzipiell können zwei unterschiedliche Synthesekonzepte angewendet werden, um dieses Ziel zu erreichen. Bei der divergenten Methode wird das Dendrimer von seiner Zentraleinheit Schritt für Schritt aufgebaut.^[24] Die konvergente Methode geht den umgekehrten Weg: Das Dendrimer-Gerüst wird schrittweise von seinen Endgruppen her aufgebaut. Die vorgefertigten Molekülfragmente werden anschließend mit der Zentraleinheit verknüpft.^[25] Für die Darstellung von Multiferochenyl-Systemen mit peripheren Redoxzentren sind beide Konzepte erfolgreich angewendet worden. Die Zahl der Dendrimere bzw. Multiferochenyl-Systeme, die lediglich eine zentrale oder eine zentrale und mehrere periphere Redoxzentren besitzen, ist dagegen gering. Gerade der synthetische Zugang zu letzteren ist kompliziert, da nur wenige Ferrocen-Derivate sich als zentrale Einheit zum Aufbau von Dendrimeren eignen.^[26]

Eine Reihe von Ferrocenyl-Dendrimeren, welche auf Silan- bzw. Siloxan-Gerüsten basieren, konnten von Casado et al. dargestellt werden. Sie enthalten, je nach Generation, bis zu 16 Redoxzentren pro Molekül.^[27]

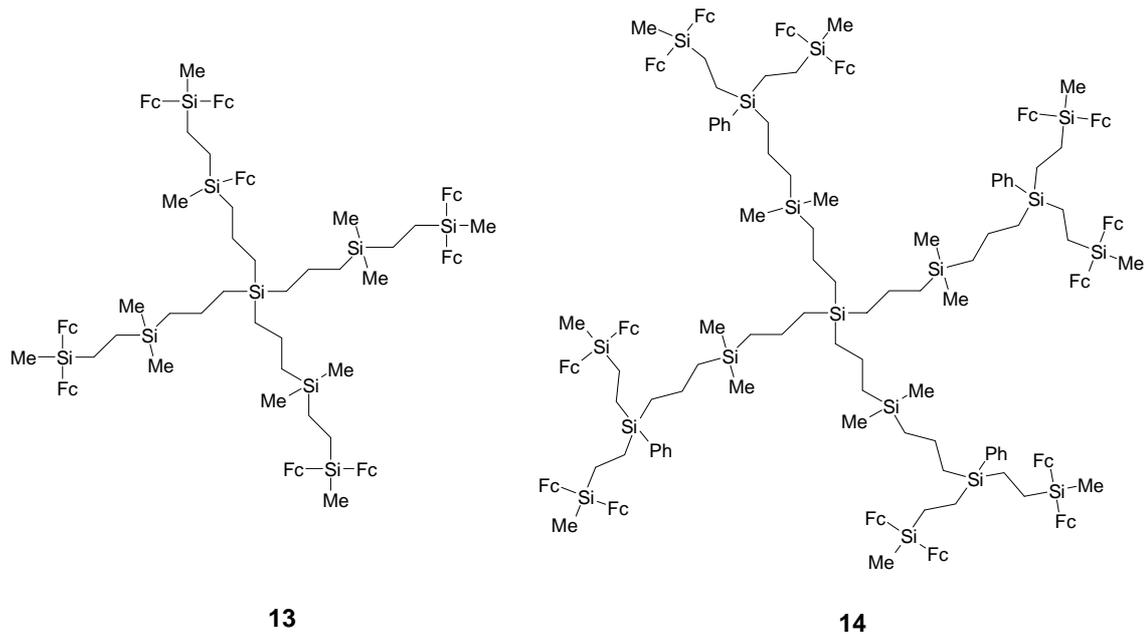


Abb. 1.15: Ferrocenyl-Dendrimere auf Polysilan-Basis mit 8 bzw. 16 Redoxzentren (Fc = Ferrocenyl).

Elektrochemische Untersuchungen an 13 und 14 (siehe Abb. 1.15) zeigen, daß diese Verbindungen mit steigender Generation immer stärker zur Adsorption an den Elektrodenoberflächen neigen. Diese Eigenschaft konnte zur Präparation von modifizierten Elektroden genutzt werden. Durch galvanische Abscheidung eines dünnen Films der Dendrimere auf verschiedenen Oberflächen wurden Elektroden hergestellt, die die katalytische, elektrochemische Oxidation von Ascorbinsäure in wäßrigem Medium ermöglichen. In weiteren Experimenten sind die Verbindungen sowohl als Mediatoren in amperometrischen Biosensoren (für das System Glucose/Glucoseoxidase), als auch zur elektrochemische Erkennung von Anionen (siehe auch Kapitel 2) verwendet worden.^[27]

Dendrimere mit bis zu 64 Ferrocenyl-Einheiten konnten von Moran et al. synthetisiert werden. Hierbei werden Poly(propylenimin)-Dendrimere mit Ferrocenylcarbonylchlorid funktionalisiert. In Abbildung 1.16 ist das entsprechende Dendrimer 15 mit 32 Redoxzentren zu sehen.^[28]

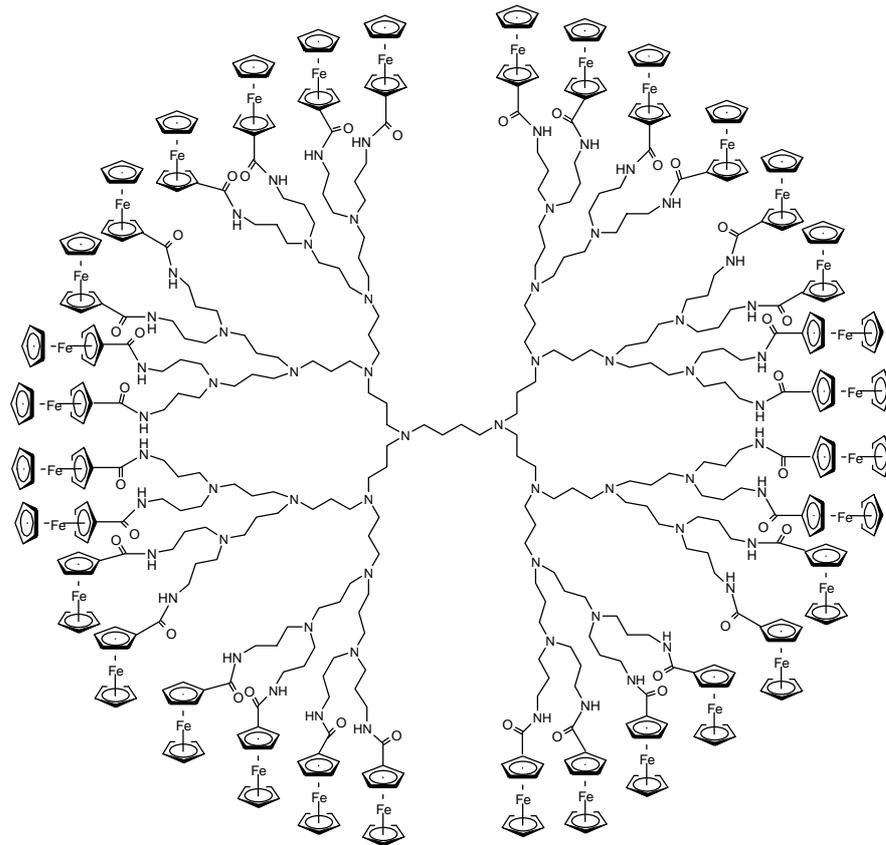
**15**

Abb. 1.16: 32-fach Ferrocenyl-funktionalisiertes Poly(propylenimin)-Dendrimer 15.

Trotz dieser hohen Zahl an Redox-Einheiten treten in dieser Verbindung keine sterischen Effekte auf. Alle Ferrocenylgruppen werden unabhängig voneinander bei dem gleichem Potential reversibel oxidiert. Die Adsorption dieser Moleküle auf der Oberfläche einer Platinelektrode wurde eingehend thermodynamisch und kinetisch untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, daß sich die Dendrimere bei positivem Potential in ihrer oxidierten Form in Multischichten an der Elektrode ablagern und bei Reduktion bis auf eine Monoschicht wieder in die Lösung desorbieren. Die Kinetik dieser Vorgänge hängt dabei von der Generation des Dendrimers ab. Große Dendrimere adsorbieren im Vergleich zu kleineren schneller. Die ΔG^0 -Werte für den Adsorptionsvorgang sind negativ. Die Adsorption findet also spontan statt.

Die bisher größten Multiferrocenyl-Systeme konnten vor kurzem von Astruc et al. dargestellt und charakterisiert werden. Durch unterschiedliche konvergente und divergente Syntheserouten wurden verschiedene Allyl-Dendrimere hergestellt, welche anschließend durch Hydrosilylierung mit Dimethylferrocenylsilan mit bis zu 243

peripheren Redoxzentren versehen werden konnten. In Abbildung 1.17 ist die Allyl-Vorstufe mit 243 peripheren Doppelbindungen **16** wiedergegeben.^[29]

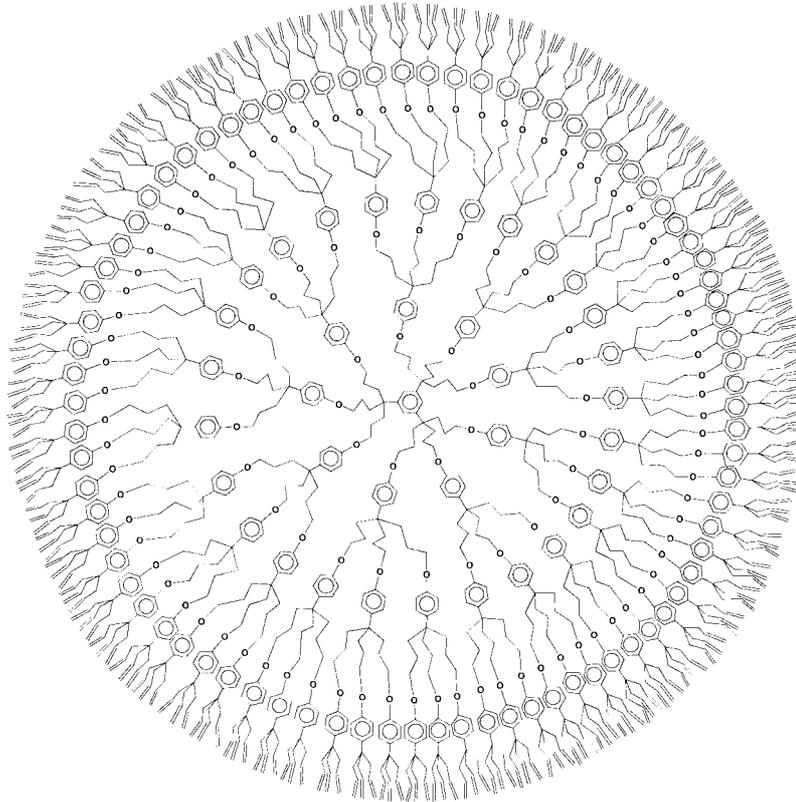


Abb. 1.17: Dendrimer 16 mit 243 peripheren Allyl-Funktionen.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen in Lösung und als Adsorbat an einer Platin-Elektrode zeigen, daß alle Metallocen-Fragmente unabhängig voneinander bei gleichem Redoxpotential oxidiert werden. Daß zwischen den Ferrocen-Einheiten keine Wechselwirkungen existieren, konnte auch durch Mößbauer-Spektroskopie an dem entsprechenden Multiferrocenium-Polykation bestätigt werden.

Wasserlösliche Ferrocene

Die Zahl der in der Literatur beschriebenen Ferrocenderivate, die in nahezu jeglicher chemischen Umgebung stabil und zudem auch noch wasserlöslich sind, ist gering. Selbst polare Substituenten sind in der Regel nicht in der Lage, den hydrophoben

Charakter des Ferrocen-Grundkörpers in einen hydrophilen des Gesamtmoleküls zu verwandeln.

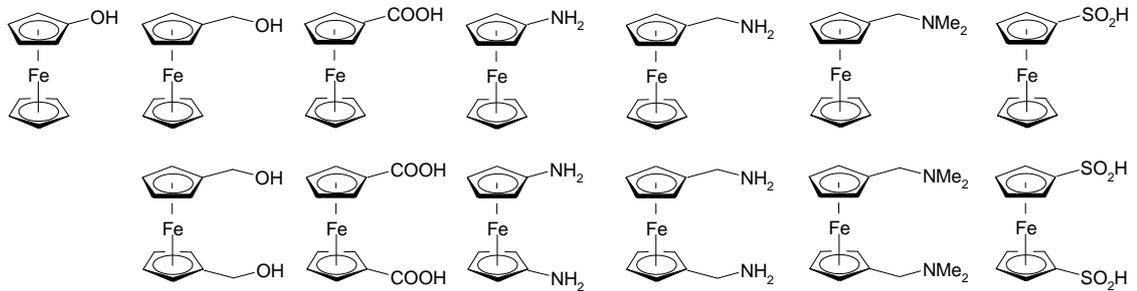
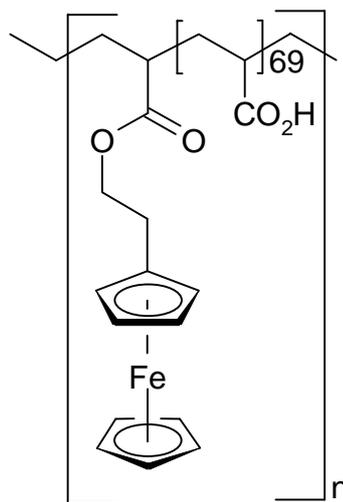


Abb. 1.18: Ferrocenderivate mit einem oder zwei polaren Substituenten.

Von den in Abbildung 1.18 gezeigten Ferrocenderivaten sind lediglich die quartären Ammoniumsalze der Amine und die Sulfonsäuren wasserlöslich. Die zwei- bzw. mehrkernigen Systeme mit vergleichbaren Substituenten sind lediglich in hydrophoben Solventien löslich.^[30]

Beispiele für wasserlösliche Multiferochenyl-Systeme lassen sich im Bereich der Polymerchemie finden. Hatozaki und Anson beschreiben ein wasserlösliches Ferrocenylpolymer 17, welches eine mittlere Molmasse von 5000 g/mol besitzt.^[31]



17

Abb. 1.19: Ein wasserlösliches Ferrocenylpolymer.

Es handelt sich dabei um eine Polyacrylsäure, welche teilweise mit 2-Ferrocenylethanol verestert ist. Durchschnittlich jede siebzigste Carboxy-Funktion ist mit einem Redoxzentrum verknüpft. Polymere, in denen der Ferrocen-Anteil höher bzw. niedriger ist, konnten ebenfalls dargestellt werden.^[32]

An diesem Beispiel kann man erkennen, daß es prinzipiell möglich ist, auch wasserlösliche Multiferoecenyl-Systeme zu synthetisieren. Das gesetzte Ziel, nämlich die Darstellung von Verbindungen mit eben dieser Eigenschaft, kann nur dann erreicht werden, wenn genügend polare Substituenten in einem Molekül vereinigt werden können, so daß auch Verbindungen mit hohen Molmassen einen hydrophilen Charakter erhalten.

Unterschiedliche Strategien können angewendet werden, um das oben erklärte Ziel zu erreichen:

1. Zunächst wird eine Ferrocenyl- bzw. Multiferoecenyl-Verbindung dargestellt, welche anschließend durch Derivatisierung mit geeigneten polaren Substituenten einen insgesamt hydrophilen Charakter erhält und somit wasserlöslich wird.
2. Mehrere geeignete Ferrocen-Derivate werden über ihre Substituenten mit einer multifunktionellen Zentraleinheit verknüpft. Die funktionelle Gruppe, die das Verbindungsglied zwischen den Redox-Zentren und der zentralen Einheit darstellt, kann anschließend durch einfache Reaktionen in eine polare funktionelle Gruppe überführt werden oder ist im günstigsten Fall durch die Verknüpfungsreaktion schon in eine polare Funktion übergegangen.

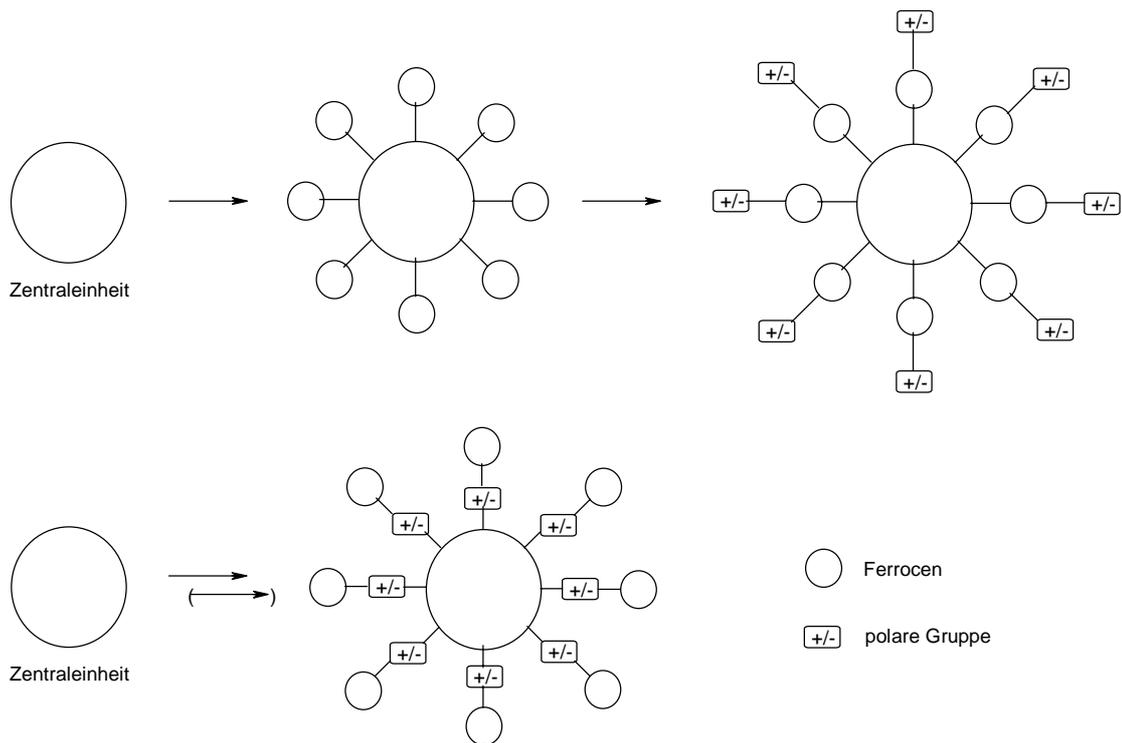


Abb. 1.20: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Synthesestrategien 1 (oben) und 2 (unten).

In Abbildung 1.20 sind die unterschiedlichen Strategien schematisch dargestellt.

Da der erfolgreiche Aufbau von Multiferochenyl-Systemen stark abhängig von den Ausbeuten der einzelnen Syntheseschritte ist und somit also auch von deren Anzahl, scheint Strategie 2 zu diesem Zweck besser geeignet zu sein. Zudem ist eine nachträgliche vollständige Funktionalisierung aller Ferrocenyl-Einheiten mit geeigneten polaren Substituenten wie in Strategie 1 schwierig. Viele Substitutionsreaktionen in der Ferrocen-Chemie verlaufen nicht quantitativ, und nur wenige Funktionen am Ferrocen- oder Dendrimer-Gerüst werden toleriert.^[33]

Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden wird die Synthese unterschiedlich großer Ferrocenyl- und Multiferochenyl-Systeme beschrieben. Dabei sollen im ersten Teil verschiedene kleinere Verbindungen mit maximal vier Redox-Zentren pro Molekül betrachtet werden. Anschließend wird von der Darstellung größerer Systeme mit bis zu 64 Redox-Einheiten berichtet. Die elektrochemischen Eigenschaften der dargestellten Verbindungen werden durch

voltammetrische Methoden und durch Chronocoulometrie und -amperometrie untersucht.

Synthese kleinerer Ferrocenyl-Systeme

Ferrocenyl-substituierte quartäre Ammoniumsalze

Um die in Abbildung 1.20 gezeigte Synthesestrategie 2 nutzen zu können, müssen für die Umsetzungen Ferrocenderivate verwendet werden, deren Substituenten die oben genannten Eigenschaften bezüglich Reaktivität und Polarität besitzen. Als geeignete Substituenten erscheinen in diesem Zusammenhang Amino-Funktionen, da diese sich durch Quarternisierung leicht modifizieren lassen. Zusätzlich ist bekannt, daß Ammoniumsalze in der Regel auch mit mehreren unpolaren Substituenten noch wasserlöslich sind.^[30]

Die Amino-substituierten Ferrocene N,N-Dimethylaminoethylferrocen **18** und Bis-(N,N-dimethylaminoethyl)ferrocen **19** besitzen die zur Darstellung von wasserlöslichen Ferrocenyl-Systemen erforderlichen Charakteristika.

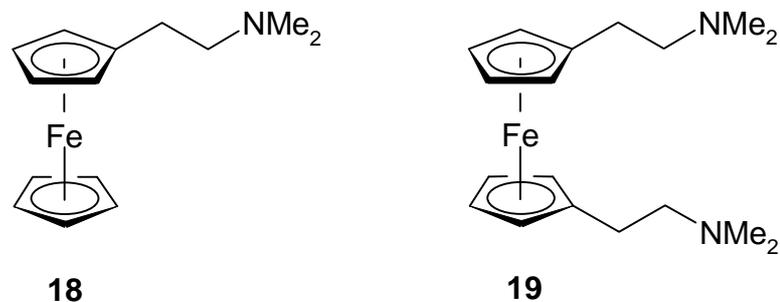


Abb. 1.21: N,N-Dimethylaminoethylferrocen 18 und Bis-(N,N-dimethylaminoethyl)-ferrocen 19.

Die Synthesen beider Ferrocene sind literaturbekannt. Bis-(N,N-Dimethylaminoethyl)ferrocen **19** konnte erstmals 1997 von M. Bangel durch Umsetzung der entsprechend substituierten Cyclopentadienyl-Verbindung mit Eisen(II)chlorid in sehr guten Ausbeuten dargestellt werden. Die Darstellung wurde 1999 von M. E. Walsh veröffentlicht.^[34]

Die von Lednicer et al. beschriebene Synthese zur Darstellung von **18** ist umständlich und mit einer schlechten Gesamtausbeute verbunden. Sie basiert auf der Derivatisierung des Ferrocens zum N,N-Dimethylaminomethylferrocen. Das durch Umsetzung mit Methyljodid erhaltene quartäre Ammoniumsalz lagert durch Deprotonierung mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak zum gewünschten Produkt **18** um.^[35]

Einen besseren Zugang zu **18** ermöglicht eine alternative Synthese: Durch Umsetzung von Monolithioferrocen^[36] mit 1-Chlor-2-N,N-Dimethylaminoethan in THF wird **18** mit einer Ausbeute von bis zu 42% isoliert.^[37]

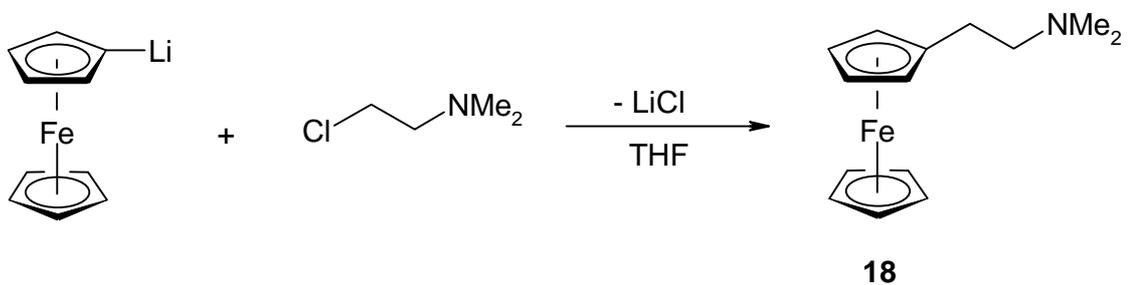


Abb. 1.22: Darstellung von **18**.

Die Aminoferrocene **18** und **19** lassen sich leicht mit Methyljodid in sehr guten Ausbeuten (92–95%) zu den Ammoniumsalzen **20** und **21** umsetzen.^[34(b),35] Diese sind nicht nur in polaren organischen Solventien, sondern auch in Wasser löslich. Die Verbindungen lassen sich sowohl in organischen als auch in wässrigen Medien elektrochemisch oxidieren. In den Cyclovoltammogrammen sind dabei zwei Redoxwellen zu beobachten, von denen eine dem Ferrocen, die andere dem Iodid-Ion zugeordnet werden kann. Durch Variation der Anionen (z.B. BF_4^- , PF_6^- , Br^- oder Cl^- statt I^-) kann erreicht werden, daß für Ammonium-Verbindungen dieses Typs im CV lediglich das Redoxsignal des Ferrocens erscheint.

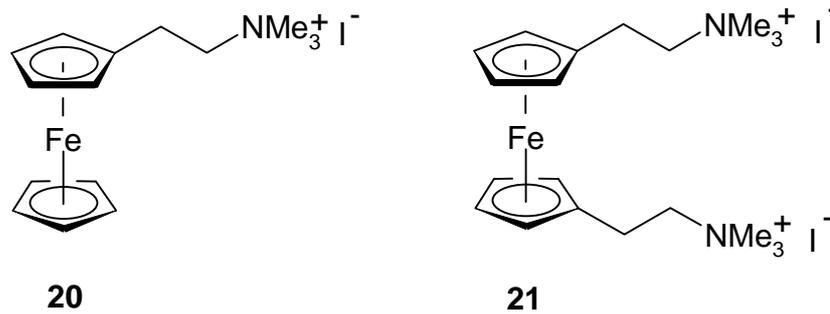


Abb. 1.23: Wasserlösliche Ammoniumsalze 20 und 21.

Eine mit Alkyljodiden vergleichbare Reaktivität gegenüber Aminen zeigen aromatische Verbindungen, die über halogenierte Methyl-Substituenten verfügen.^[38]

Werden die Aminoferrocene 18 und 19 mit Benzylbromid umgesetzt, so erhält man die Ammonium-Verbindungen 22 ($\text{Fc}^{2\text{Bz}}$) und 23 (Fc^{Bz}) in Form gelblicher Feststoffe. Die Ausbeuten betragen dabei 83 - 85%.

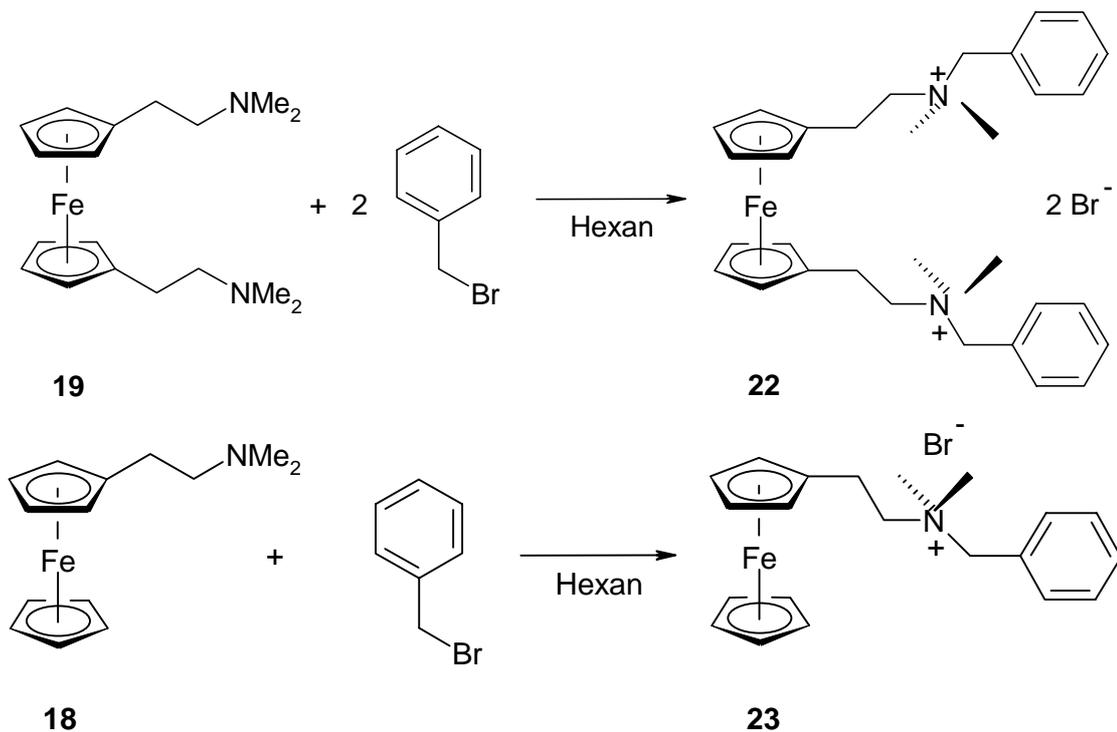


Abb. 1.24: Umsetzung von 19 und 18 mit Benzylbromid zu 22 ($\text{Fc}^{2\text{Bz}}$) und 23 (Fc^{Bz}).

Beide Ammonium-Verbindungen lassen sich eindeutig ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch, elektrochemisch (siehe unten) und durch Elementaranalyse charakterisieren. Die durch die Quarternisierung der Amino-Gruppen höhere Polarität von 22 und 23 gegenüber den Edukten 18 und 19 spiegelt sich deutlich in der Lage sowohl der Signale der Methyl-Protonen als auch der Methylen-Protonen in den ^1H -NMR-Spektren wieder. Die für 22 und 23 ermittelten Resonanzen sind im Vergleich zu denen der entsprechenden Amino-Ferrocene aufgrund der am Stickstoff befindlichen positiven Ladung zu tiefem Feld verschoben.

Obwohl in 22 und 23 der organische Anteil gegenüber den methylierten Analoga 20 und 21 größer ist, sind auch 22 und 23 nur in polaren Solventien wie Ethanol, DMSO oder auch Wasser löslich und ebenfalls gegenüber Luft und Feuchtigkeit stabil.

Die erfolgreichen Versuche zur Quarternisierung legen nahe, daß dieser Reaktionstyp prinzipiell auch geeignet sein sollte, um Verbindungen aufzubauen, die mehrere Redox-Zentren pro Molekül besitzen. Deshalb werden im folgenden Quarternisierungsreaktionen durchgeführt, in denen mehrere Moleküle des Amino-substituierten Ferrocens 18 mit unterschiedlichen Brommethyl-Derivaten des Benzols (Abb. 1.25) verknüpft werden.

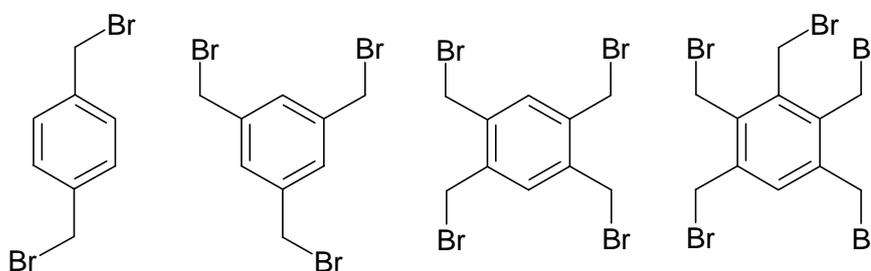


Abb. 1.25: Mehrfach Brommethyl-substituierte Benzole.

Durch Umsetzung von 1,2-Bis(bromomethyl)benzol mit zwei Äquivalenten N,N-Dimethylaminoethylferrocen in Acetonitril kann das Diferrocenyl-Systems 24 (Fc^2) in sehr guten Ausbeuten (95%) erhalten werden.

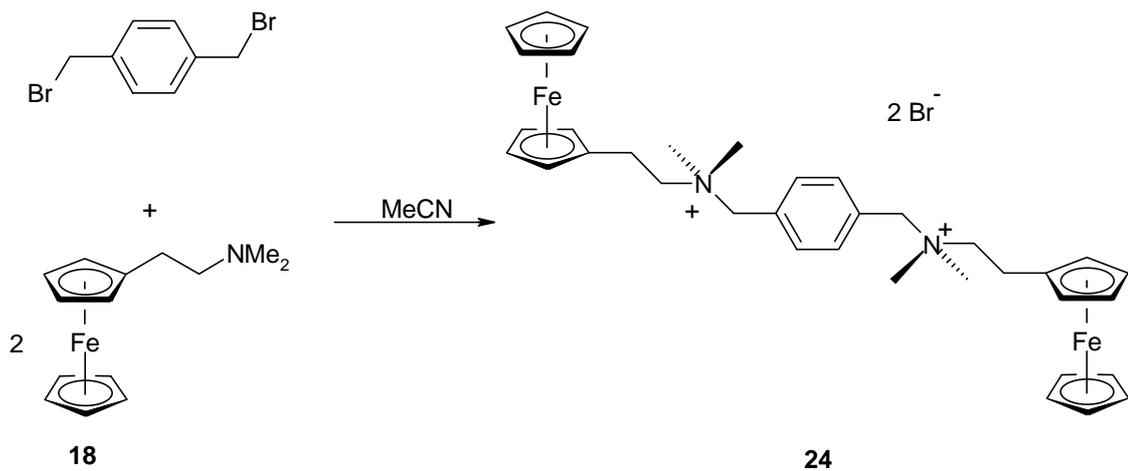


Abb. 1.26: Darstellung des Diferrocenyl-Systems **24** (Fc^2).

Eine Verbindung mit drei Redoxzentren pro Molekül läßt sich durch eine analoge Reaktion darstellen. Dabei werden alle CH_2Br -Gruppen des 1,3,5-Tris(bromomethyl)-benzols mit den Amino-Funktionen von drei Molekülen **18** umgesetzt. Das Produkt **25** (Fc^3), ein Tris-Ammoniumsalz, kann in 84%iger Ausbeute isoliert werden.

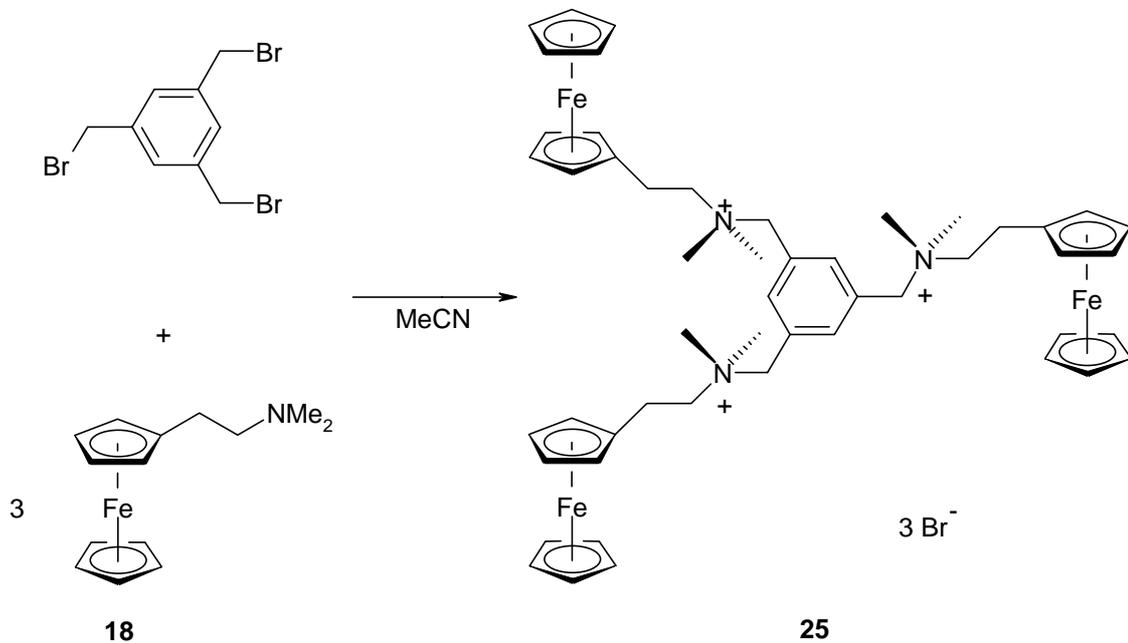


Abb. 1.27: Darstellung des Triferrocenyl-Systems **25** (Fc^3).

Die entsprechende Tetraferrocenyl-Verbindung **26** (Fc^4) kann durch Umsetzung von 1,2,4,5-Tetra(brommethyl)benzol mit vier Äquivalenten N,N-Dimethylaminoethylferrocen in 84%iger Ausbeute erhalten werden.

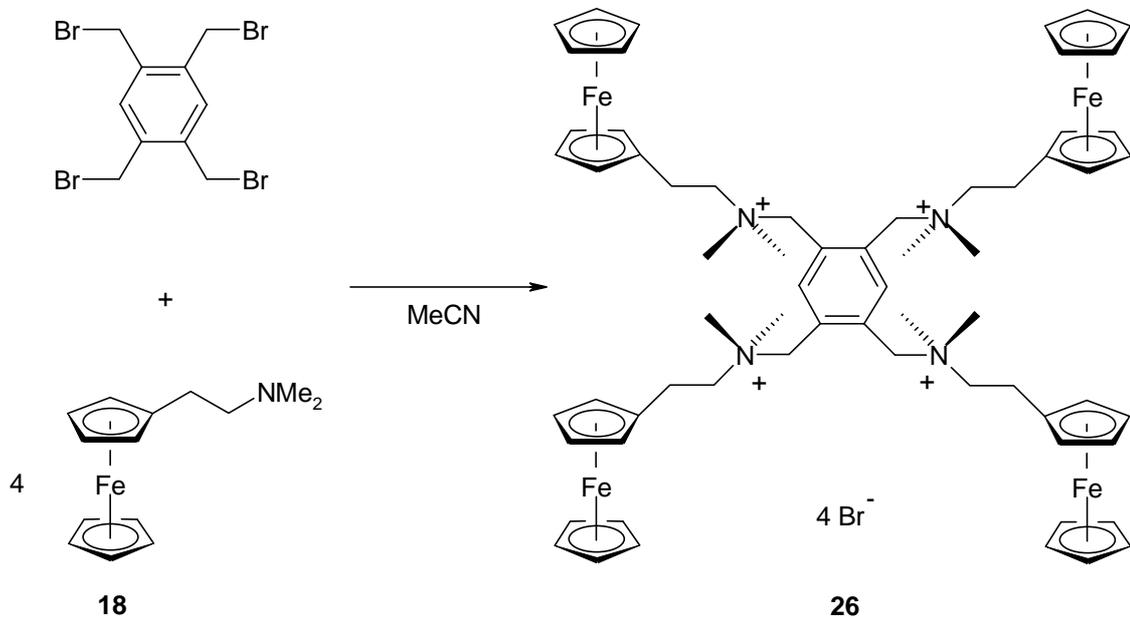


Abb. 1.28: Darstellung des Tetraferrocenyl-Systems **26** (Fc^4).

Die dargestellten Ferrocenyl-Verbindungen **24**, **25** und **26** fallen jeweils als gelbliche, mikrokristalline Feststoffe an, welche sich lediglich in polaren Solventien wie z.B. Ethanol, DMSO oder Wasser lösen. Sie sind gegen Luft und Feuchtigkeit stabil. Die Löslichkeit der Verbindungen nimmt jedoch mit steigender Molmasse drastisch ab. Sie können sowohl durch ^1H -, ^{13}C -NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse als auch durch elektrochemische Untersuchungen (siehe unten) charakterisiert werden.

Daß in den polynuklearen Ferrocenyl-Systemen jeweils alle CH_2Br -Funktionen vollständig mit den Amino-Gruppen des Ferrocens **18** umgesetzt werden, kann durch ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen werden. In allen Verbindungen stimmen die Integralverhältnisse der Phenyl-H-Resonanzen und der anderen funktionellen Gruppen mit dem zu erwartenden Verhältnis überein.

Auch der Einfluß der steigenden Anzahl von positiven Ladungen pro Molekül kann anhand der Resonanzen verschiedener Protonen der Verbindungen **23**, **24**, **25** und **26** verfolgt werden. Generell wird in dieser Reihenfolge eine Verschiebung der Resonanzen zu tiefem Feld beobachtet, was durch eine zunehmende Entschirmung der Protonen durch die positiven Ladungen erklärt werden kann. Besonders stark tritt

dieser Effekt bei den Protonen der Phenyl- und benzylichen Methylene-Gruppen auf, deren Signale für **26** gegenüber denen von Verbindung **23** bei bis zu 0.7 ppm tieferem Feld beobachtet werden.

In Tabelle 1.2 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **23**, **24**, **25** und **26** vergleichend aufgeführt.

Verbindung	23 (Fc^{Bz})	24 (Fc^2)	25 (Fc^3)	26 (Fc^4)
Anzahl Redoxzentren	1	2	3	4
NCH_3	3.04	3.05	3.10	3.12
NCH_2CH_2	3.45	3.47	3.54	3.97
NCH_2CH_2	2.83	2.85	2.89	2.90
Cp-H	4.13 - 4.17	4.14 - 4.18	4.14 - 4.24	4.16 - 4.28
CH_2 -benzyl.	4.64	4.68	4.67	5.12
CH -phenyl.	7.53 - 7.59	7.73	7.89	8.27

Tabelle 1.2: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **23**, **24**, **25** und **26** (Angaben in ppm).

Die Reaktion von 1,2,3,4,5-Pentakis(brommethyl)benzol mit fünf Äquivalenten **18** führt nicht zu dem erwünschten fünfkernigen Ferrocenyl-System. Selbst durch mehrtägiges Rühren der Reaktionslösung bei Raumtemperatur mit anschließendem Refluxieren kann nicht die Umsetzung zum erwünschten Produkt erreicht werden. Dieser Befund kann darin begründet liegen, daß eine Quarternisierung aller fünf CH_2Br -Funktionen zu einer sterischen Überfrachtung des Systems führt. Auch kann eine Anhäufung der durch die Reaktion entstehenden positiven Ladungen und die damit verbundene Coulomb-Abstoßung die Bildung des erwünschten Produkts verhindern.

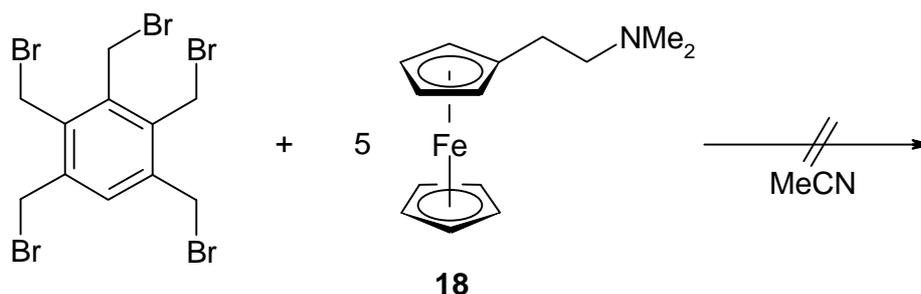


Abb. 1.29: Versuch der Darstellung eines Pentaferrocenyl-Systems.

Einführung weiterer polarer Funktionalitäten

Da, wie bereits erwähnt, die Löslichkeit der oben beschriebenen Ferrocenyl-Systeme in polaren Solventien mit steigender Molekülmasse stark abnimmt, soll neben der quartären Ammonium-Funktion eine weitere polare Gruppe.

Zu diesem Zweck wird in einer zweistufigen Synthese wiederum die Quarternisierungsreaktion genutzt, mit der zunächst eine CH_2Br -Gruppe eines Brommethylierten Derivats des Benzols mit einem „polar-funktionalisierten“ Amin umgesetzt werden soll. In einem zweiten Reaktionsschritt werden weitere vorhandene CH_2Br -Gruppen mit den bekannten Amino-substituierten Ferrocenen **18** und **19** verknüpft.

Die Reaktion von 1,4-Bis(brommethyl)benzol mit 2-N,N-Dimethylaminoethanol ergibt in Ausbeuten von etwa 30% das Mono-Ammoniumsalz **27**, welches für die Verknüpfung mit einem weiteren Amin noch über eine Brommethyl-Gruppe verfügt.

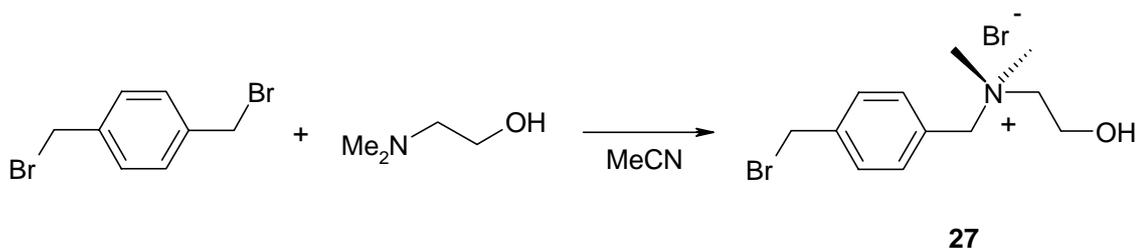


Abb. 1.30: Darstellung des Mono-Ammoniumsalzes **27**.

Die niedrige Ausbeute kann dadurch erklärt werden, daß als Nebenprodukt auch das entsprechende Bis-Ammoniumsalz entsteht. Beide Salze lassen sich aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeitseigenschaften jedoch problemlos voneinander abtrennen. Die Quarternisierung der verbleibenden Brommethyl-Funktion von **27** erfolgt mit N,N-Dimethylaminoethylferrocen **18** bzw. Bis-(N,N-dimethylaminoethyl)ferrocen **19** zu den entsprechenden Ammonium-Verbindungen **28** (Fc^{OH}) und **29** ($\text{Fc}^{2\text{OH}}$).

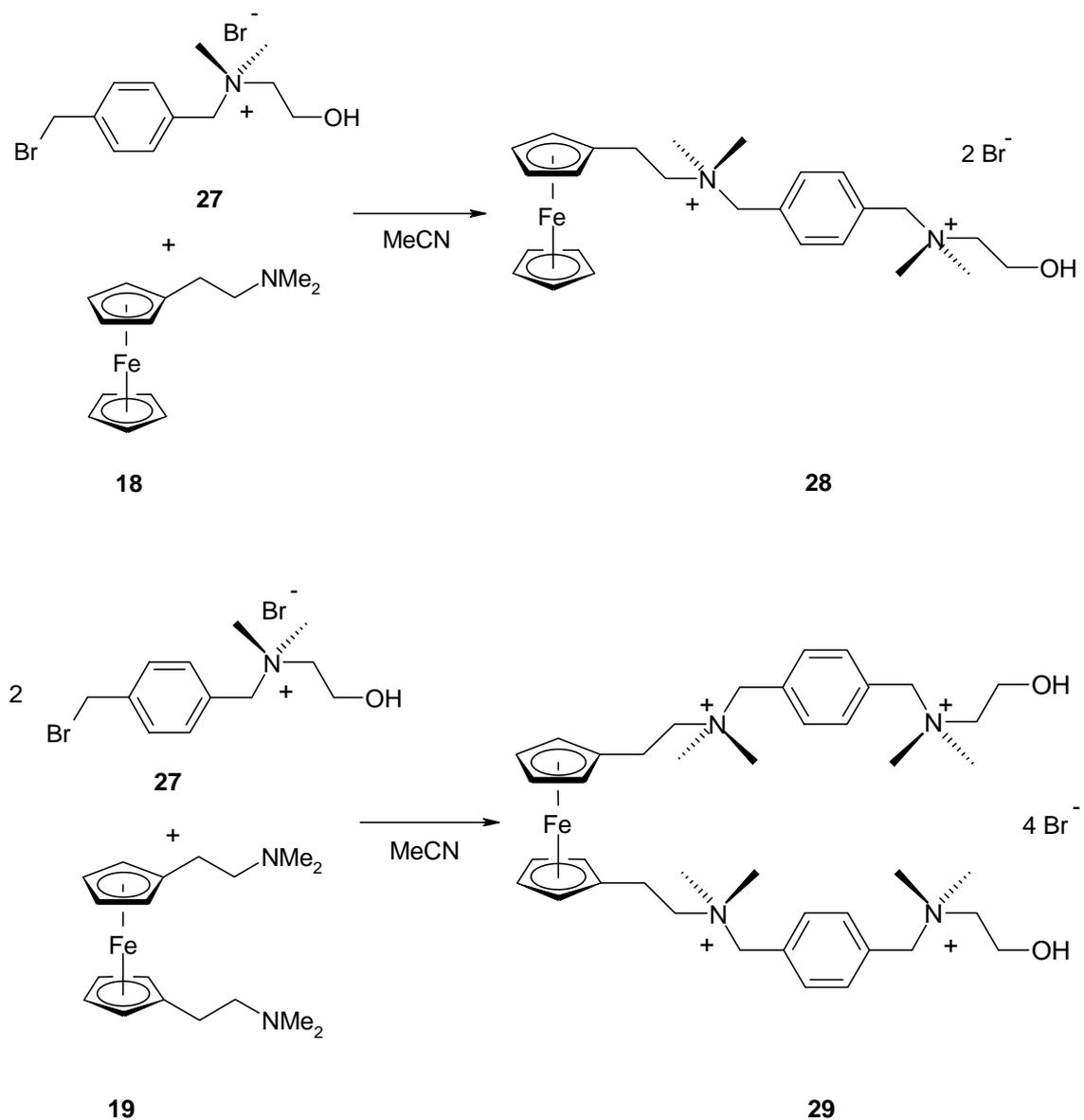


Abb. 1.31: Darstellung von 28 (Fc^{OH}) und 29 (Fc^{2OH}).

Beide Verbindungen lassen sich in guten Ausbeuten (72–79%) in Form gelblicher Feststoffe isolieren.

Wird bei der in Abbildung 1.30 gezeigten Reaktion statt 1,4-Bis(bromomethyl)benzol nun 1,3,5-Tris(bromomethyl)benzol eingesetzt, so eröffnet sich die Möglichkeit, ein Biferrocenyl-System zu synthetisieren, welches neben den quartären Ammonium-Gruppen eine weitere polare Funktion (OH-Gruppe) besitzt. Bei der Reaktionsführung ist darauf zu achten, daß in sehr starker Verdünnung gearbeitet wird. Zudem wird das Amin in nicht stöchiometrischen Mengen (0.8 Äquivalente) in Bezug auf das Benzol-Derivat eingesetzt, um die Bildung der entsprechenden Bis- bzw. Tris-Ammoniumsalze zu unterdrücken.

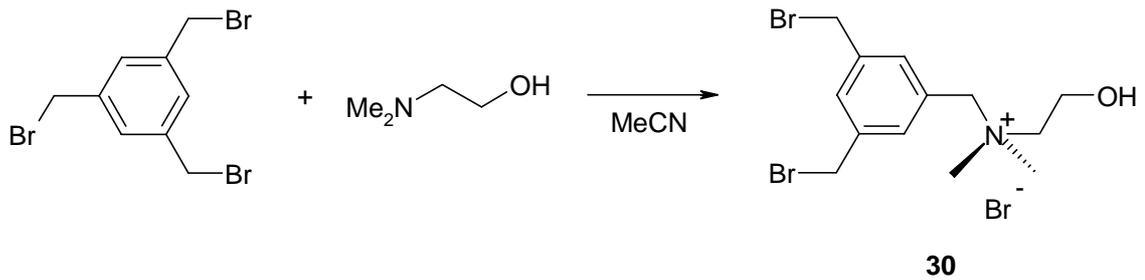


Abb. 1.32: Darstellung des mono-Ammoniumsalzes 30.

Im Vergleich zur Synthese von 27 ist bei der Darstellung von 30 die Ausbeute aufgrund der größeren Anzahl von Nebenprodukten noch geringer. Sie beträgt lediglich 21%. Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeitseigenschaften der entstehenden Produkte ist jedoch wiederum eine Abtrennung von 30 möglich.

Die anschließende Verknüpfung der beiden verbliebenen CH_2Br -Funktionen von 30 mit zwei Äquivalenten N,N-Dimethylaminoethylferrocen 18 führt zu dem erwünschten Diferrocenyl-System 31 (2Fc^{OH}). Dieses kann in guter Ausbeute (84%) als gelblicher Feststoff isoliert werden.

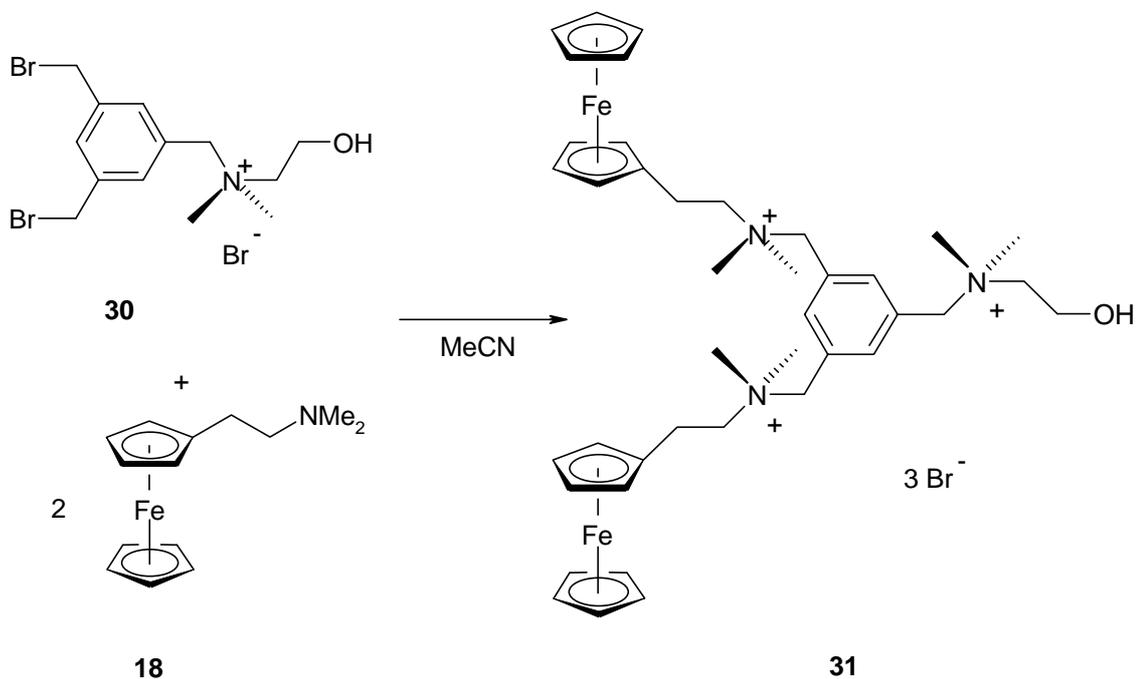


Abb. 1.33: Darstellung des Diferrocenyl-Systems 31 (2Fc^{OH}).

Die dargestellten OH-funktionalisierten Ferrocenyl-Systeme **28**, **29** und **31** sind gegen Luft und Feuchtigkeit stabil und lösen sich im Vergleich zu den Ammoniumsalzen **22** –**26** hervorragend in polaren Solventien wie z.B. Ethanol, DMSO oder Wasser. Sie können ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch, elektrochemisch (siehe unten) und durch Elementaranalyse charakterisiert werden.

Besonders die NMR-Spektroskopie eignet sich zur Charakterisierung der Verbindungen. Im ^1H -NMR-Spektrum kann jeweils eine Gruppe von vier Signalen für die Protonen der unterschiedlichen Substituenten am Benzol-Kern beobachtet werden. Die Verhältnisse der Integrale über den Signalen der Methyl-, Methylen- und Ethylen-Gruppen in **28**, **29** und **31** stimmen mit den berechneten Werten überein. Zudem werden für die OH-Protonen Resonanzen bei $\delta = 5.39 - 5.40$ ppm detektiert. In den ^{13}C -NMR-Spektren treten die entsprechenden Signale für die unterschiedlichen Funktionen auf und bestätigen die Strukturen von **28**, **29** und **31**.

Für die Synthese größerer Verbindungen mit mehr als zwei Redoxzentren pro Molekül ist der oben beschriebene Weg in zunehmenden Maße mit Schwierigkeiten verbunden. Um dieses Ziel zu erreichen, müssten Benzol-Derivate mit mehreren CH_2Br -Funktionen (z.B. 1,2,4,5-Tetrakis(brommethyl)benzol) wiederum mit dem „polar funktionalisierten Amin“ N,N-Dimethylaminoethanol umgesetzt werden. Eine selektive Quartenisierung von bestimmten Brommethyl-Gruppen ist jedoch nicht möglich, und bei einer solchen Reaktion ist die Zahl der möglichen Nebenprodukte noch größer als bei den beschriebenen Beispielen. Dieses würde zu Reaktionen mit sehr kleinen Gesamtausbeuten führen. Daher ist diese Methode zur Darstellung größerer wasserlöslicher Ferrocenyl-Systeme als ungeeignet zu betrachten.

Voltammetrische Untersuchungen

Zur vollständigen Charakterisierung von Ferrocenyl-Verbindungen gehören neben den klassischen analytischen Methoden auch elektrochemische Untersuchungen. Durch Anwendung unterschiedlicher Techniken (Cyclovoltammetrie und Square-Wave-Voltammetrie) können die Einflüsse chemischer Veränderungen an der Peripherie der Ferrocen-Moleküle auf die Redox-Eigenschaften beschrieben werden. Die Ermittlung der Diffusionskoeffizienten in Lösung (siehe unten) ermöglicht die Abschätzung der Größe von Molekülen, was gerade bei der Charakterisierung von Multiferoecenyl-Systemen im Hinblick auf die oben genannten potentiellen Anwendungen von Interesse ist. Detaillierte Untersuchungen an den dargestellten Verbindungen wurden in DMSO

durchgeführt, da in diesem Solvens auch die verwendeten Referenzverbindungen Ferrocen und Decamethylferrocen löslich sind.

Die kleineren Ferrocenyl-Systeme (22 - 26, 28, 29, 31), lassen sich elektrochemisch sowohl in DMSO als auch in wässrigen Elektrolytsystemen reversibel oxidieren. Dies kann an den Werten für die Peak-Separation ΔE_p in den Cyclovoltammogrammen und an den Halbwertsbreiten $\omega_{1/2}$ in den Square-Wave-Voltammogrammen der entsprechenden Verbindungen nachgewiesen werden. Die Werte sind vergleichbar mit denen, die aus Messungen mit den verwendeten Referenzsubstanzen (Cp_2Fe und Cp^*_2Fe)^[39] unter identischen Bedingungen erhalten werden.

Für die Systeme, die mehr als eine Redox-Einheit pro Molekül besitzen, werden jeweils Voltammogramme mit nur einem Redox-Signal erhalten. Die elektrochemische Oxidation erfolgt demnach als Multi-Elektronentransfer. Wechselwirkungen zwischen den Ferrocen-Einheiten eines Moleküls können somit ausgeschlossen werden, was durch die Länge der Brücke zwischen den Redoxzentren auch plausibel erscheint. Nach Robin und Day werden diese Verbindungen somit in die Klasse I eingeteilt.^[20]

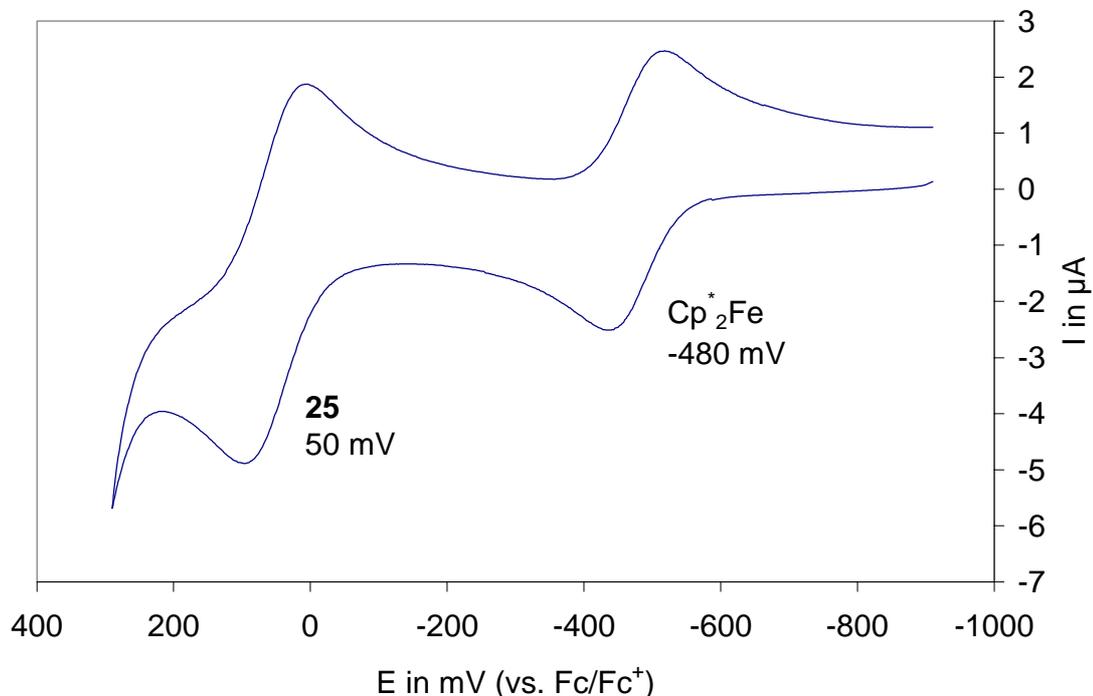


Abb. 1.34: Cyclovoltammogramm des Triferrocenyl-Systems 25 (Fc^3) mit Cp^*_2Fe als interner Referenz. Gemessen in DMSO/0.1M TBAPF.

Durch Quarternisierung der Amino-Funktion des N,N-Dimethylaminoethylferrocens **18** wird das Halbstufenpotential für die Oxidation des Redox-Zentrums anodisch verschoben. Die Werte betragen je nach Verbindung 60 – 80 mV. Dieser Shift kann durch die Anwesenheit der positiven Ladung am Stickstoffatom in der Nähe der Redox-Einheit erklärt werden, welche in einer erschwerten Oxidation resultiert. Das Elektron muß gegen die Coulomb-Anziehung der positiven Ladung entfernt werden. Des weiteren ist zu erkennen, daß mit steigender Anzahl an positiven Ladungen pro Molekül die anodische Verschiebung des Potentials leicht zunimmt. Dieses Phänomen steht in Einklang mit den oben beschriebenen Ergebnissen der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen dieser Systeme, in denen ein analoger Einfluß der zunehmenden Anzahl an Ladungen beschrieben wird. In Abbildung 1.34 ist das Cyclovoltammogramm von **25** gezeigt.

Die ermittelten Redoxpotentiale der dargestellten Verbindungen und der Edukt-Ferrocene **18** und **19** sind in Tabelle 1.3 aufgeführt.

Verbindung	Anzahl Redoxzentren	Redoxpotential in mV
N,N-Dimethylaminoethylferrocen 18	1	-20
23 (Fc^{Bz})	1	40
24 (Fc^2)	2	40
25 (Fc^3)	3	50
26 (Fc^4)	4	60
28 (Fc^{OH})	1	40
31 (2Fc^{OH})	2	40
Bis-(N,N-dimethylaminoethyl)ferrocen 19	1	-90
22 ($\text{Fc}^{2\text{Bz}}$)	1	80
29 ($\text{Fc}^{2\text{OH}}$)	1	80

Tabelle 1.3: Redoxpotentiale der kleinen Ferrocenyl-Systeme und deren Edukte **18** und **19**. Die Werte sind in DMSO/0.1 M TBAPF ermittelt und auf das Redoxpaar Fc/Fc^+ referenziert.

Die Quarternisierung beider Amino-Funktionen des Bis-(N,N-dimethylaminoethyl)ferrocens **19** führt gegenüber den auf dem Mono-Aminoferrocen **18** basierenden

Systemen erwartungsgemäß zu einer noch stärkeren anodischen Verschiebung der Halbstufenpotentiale von 22 und 29. Der Wert für die Verbindungen beträgt hier in beiden Fällen 170 mV. Abbildung 1.35 zeigt ein Square-Wave-Voltammogramm von 22.

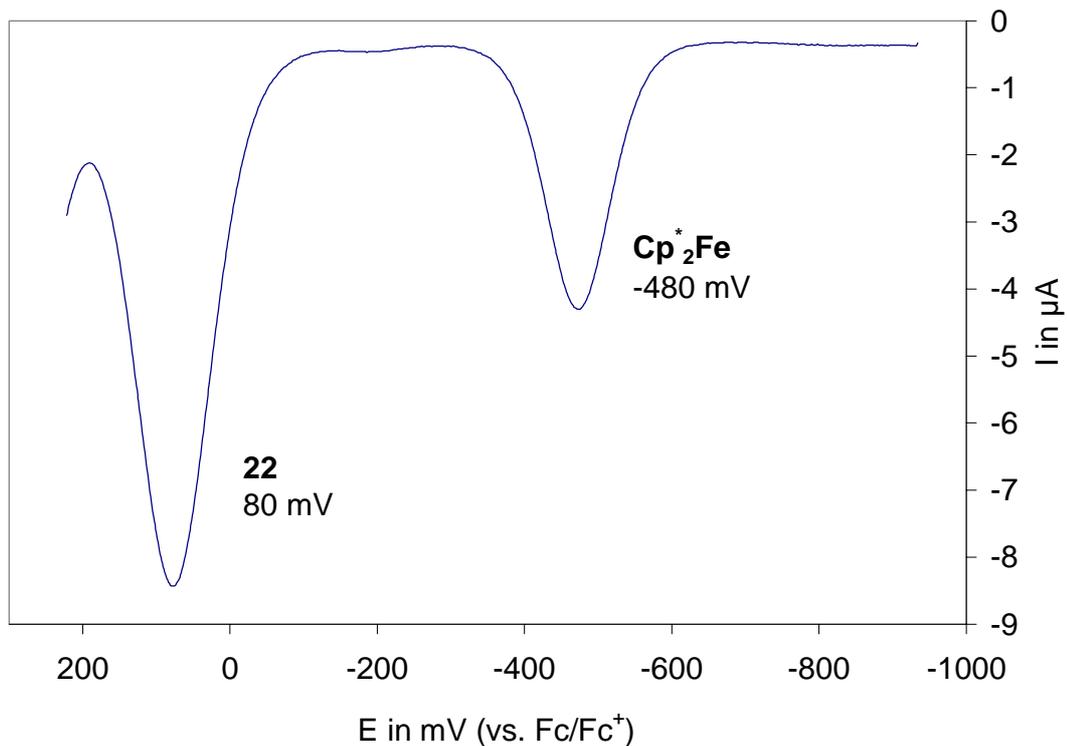


Abb. 1.35: Square-Wave-Voltammogramm von 22 ($\text{Fc}^{2\text{Bz}}$) mit Cp^*_2Fe als interner Referenz. Gemessen in DMSO 0.1M TBAPF.

Synthese von Multiferrocenyl-Systemen

Zur Darstellung von Multiferrocenyl-Systemen mit definierter Struktur haben sich Dendrimere als zentrale Einheit besonders bewährt. Diese können, sofern sie in ihrer Peripherie reaktive Gruppen besitzen, mit geeigneten Ferrocen-Derivaten funktionalisiert werden. Je nach verwendeter Generation des dendritischen Systems können so redoxaktive Makromoleküle unterschiedlicher Größe erhalten werden.

Ein Verbindungstyp, der besonders häufig zum Aufbau von makromolekularen Systemen mit unterschiedlichen Eigenschaften verwendet wird, ist die Klasse der sogenannten Poly(propylenimin)-Dendrimere (ASTRAMOL).^[40] Sie besitzen bis zu 64 periphere Amino-Funktionen. In Abbildung 1.36 ist ein Dendrimer der 3. Generation mit 16 peripheren Amino-Funktionen zu sehen.

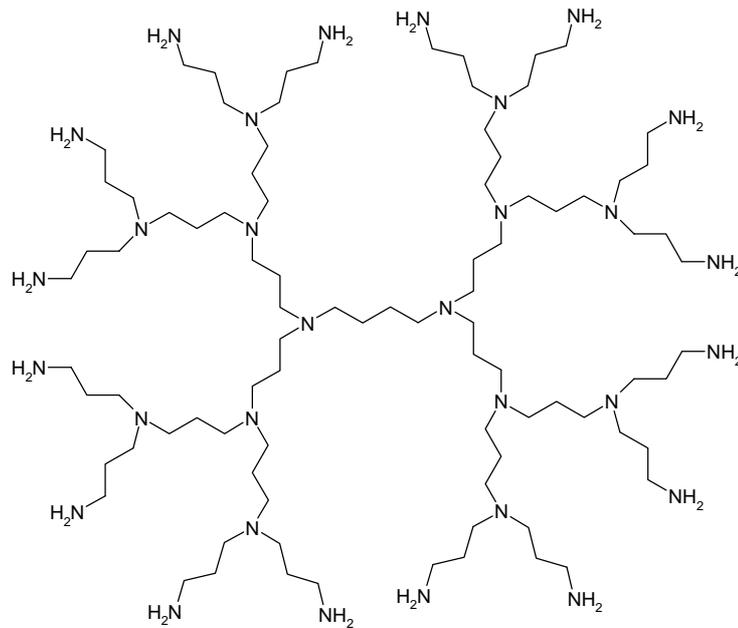


Abb. 1.36: Poly(propylenimin)-Dendrimer (Astramol-Am-16) der 3. Generation.

Die Amino-Gruppen dieser Moleküle bieten die Möglichkeit der Funktionalisierung mittels Ferroceninaldehyd. In einer reduktiven Aminierung können so die Redox-Einheiten mit dem Dendrimer verknüpft werden.

Im einfachsten Fall wird so durch Umsetzung eines Poly(propylenimin)-Dendrimers der ersten Generation mit vier Äquivalenten des Ferrocen-Derivats ein Tetraferrocenyl-System erhalten. Die Darstellung der Verbindung ist in Abbildung 1.37 gezeigt.

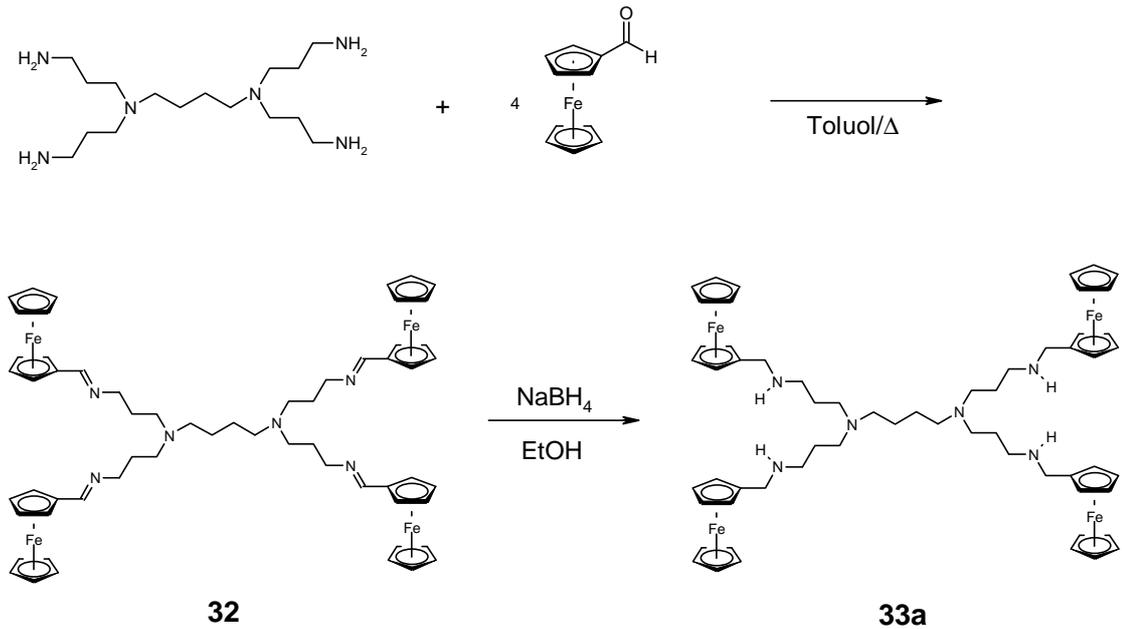


Abb. 1.37: Darstellung des Tetraferrocenyl-Systems 33a (DAB-Fc-4).

Die Synthese erfolgt in zwei Schritten. In einer Kondensation werden die Reaktanden durch Refluxieren in Toluol zunächst zu dem Tetrakis-imin **32** umgesetzt, welches anschließend mit Natriumborhydrid in Ethanol zu dem entsprechenden Amin **33a** reduziert wird. Nach dem Aufarbeiten kann das Produkt in Form eines roten wachsartigen Feststoffs in einer Ausbeute von 92% isoliert werden. Dieser ist unempfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit und löst sich gut in unpolaren Solventien wie Toluol, Dichlormethan oder auch Chloroform. Die Löslichkeit in Ethanol ist gering, in Wasser löst sich **33a** nicht.

Erst durch Protonierung aller vorhandenen Amino-Funktionen von **33a** erhält man die erwünschte Löslichkeit in hydrophilen Medien.

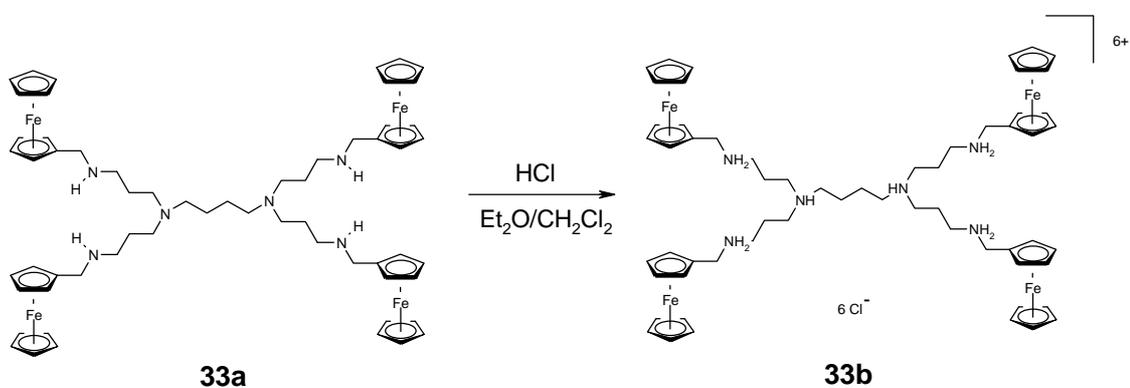


Abb. 1.38: Protonierung von **33a** (DAB-Fc-4) mit HCl zu **33b** (DAB-Fc-4 x 6 HCl).

Dieser Reaktionsschritt erfolgt durch Einleiten von HCl-Gas in ein Lösungsmittelgemisch aus Diethylether und Dichlormethan, welche die zu protonierende Verbindung **33a** erhält. **33b** kann als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 81% isoliert werden und löst sich im Gegensatz zu seiner Amin-Vorstufe **33a** nun wie erwartet in polaren Solventien wie z.B. Ethanol, DMSO und auch Wasser.

Mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie kann beurteilt werden, ob die einzelnen Reaktionsschritte quantitativ verlaufen und somit alle NH_2 -Gruppen des Poly(propylenimin)-Dendrimers mit Ferrocenaldehyd funktionalisiert werden. Als geeignete Sonde können dazu die Signale der Protonen am α -Kohlenstoff des Ferrocens genutzt werden. Der $\delta(^1\text{H})$ -Wert der Aldehyd-Funktion des Edukts beträgt 9.94 ppm. Im entsprechenden Spektrum des Imins **32** kann für das Proton am Imin-Kohlenstoff ein Signal bei $\delta = 8.09$ ppm beobachtet werden. Das Signal, welches der CHO-Gruppe zugeordnet wird, ist vollständig verschwunden. Die Wasserstoffatome der aus der anschließenden Reduktion erhaltenen Methylen-Funktionen in **33a** zeigen eine Resonanz bei 3.48 ppm. Signale bei $\delta = 9.94$ ppm und 8.09 ppm, welche dem Aldehyd bzw. dem Imin **32** zugeordnet werden können, erscheinen nicht mehr. Die Umsetzung des Dendrimers mit Ferrocenaldehyd verläuft also quantitativ.

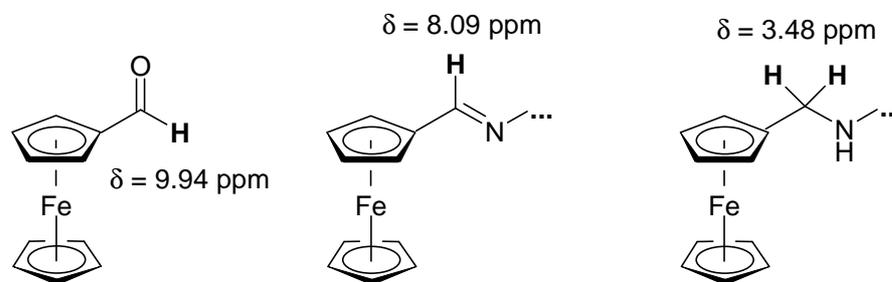


Abb. 1.39: $\delta(^1\text{H})$ -Werte der Protonen am α -Kohlenstoff des Ferrocen-Fragments im Aldehyd, Imin **32** und Amin **33a**.

Auch die Protonierung der unterschiedlichen Amino-Gruppen von **33a** mit HCl verläuft vollständig. Dies kann anhand der zwei unterschiedlichen Signale für die Protonen der „inneren“ und „äußeren“ Ammonium-Gruppen belegt werden. Sie werden bei $\delta = 9.38$ ppm („äußere“ $-\text{NH}_2^+$) und $\delta = 11.13$ ppm („innere“ $-\text{NRH}^+$) beobachtet, wobei das Verhältnis der Integrale über den Resonanzen entsprechend der Protonenzahlen 8 zu 2 beträgt. Die konduktometrische Bestimmung des Chloridionen-Gehaltes von **33b** in DMSO-Lösung weist ebenfalls auf eine vollständige Umsetzung von **33a** mit HCl hin.

Es kann also davon ausgegangen werden, daß jedes Molekül **33a** bzw. **33b** auch vier Redox-Zentren besitzt. Diese Aussage deckt sich auch mit den Ergebnissen aus massenspektrometrischen (MALDI-TOF) Untersuchungen. Dort können für beide Verbindungen jeweils Molekülonen-Peaks mit gleichem m/z -Wert detektiert werden, da **33b** beim Verdampfen im Massenspektrometer alle HCl-Moleküle verliert ($m/z = 1109$).

Die Darstellung der höheren Homologen von **33b** mit 8, 16, 32 und 64 Ferrocen-Einheiten pro Molekül erfolgt ebenfalls nach der oben beschriebenen Methode. Die Dendrimere der zweiten und dritten Generation sind in Abbildung 1.40 zu sehen, die der vierten und fünften Generation in Abbildung 1.41.

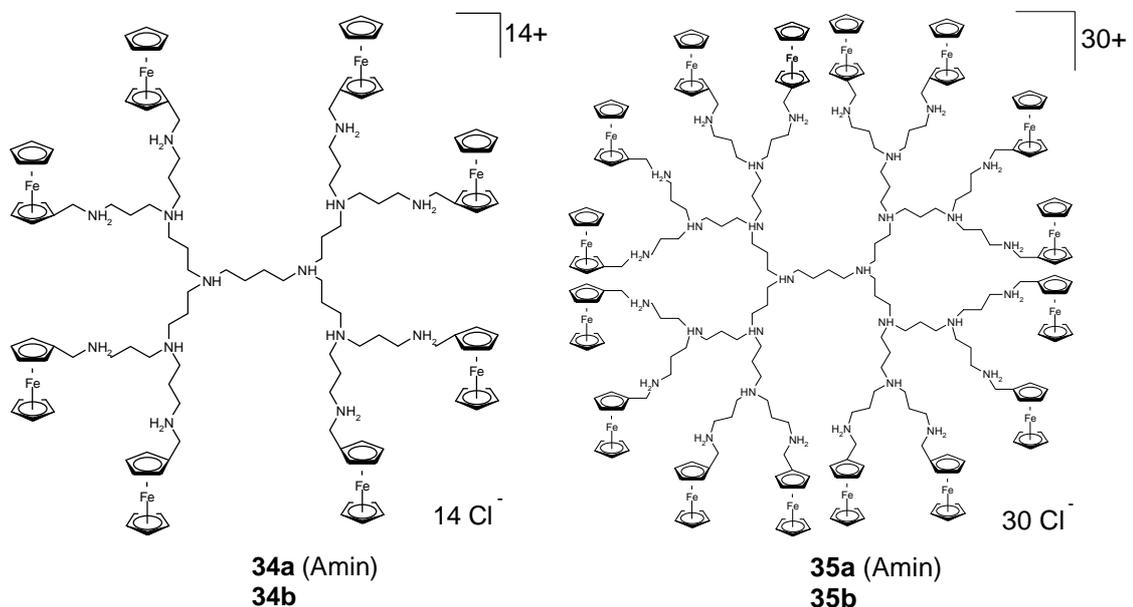


Abb. 1.40: Multiferrocenyl-Systeme mit 8 (**34a/34b**) bzw 16 Redox-Einheiten (**35a/35b**).

Generell lassen sich die Verbindungen in guten Ausbeuten isolieren. Die Löslichkeit der dargestellten Multiferrocenyl-Systeme nimmt mit zunehmender Molmasse drastisch ab. Die Amin-Vorstufen **34a** (DAB-Fc-8), **35a** (DAB-Fc-16), **36a** (DAB-Fc-32) und **37a** (DAB-Fc-64) lösen sich wie die entsprechende Tetraferrocenyl-Verbindung **33a** lediglich in hydrophoben Solventien wie Dichlormethan, Toluol oder Chloroform.

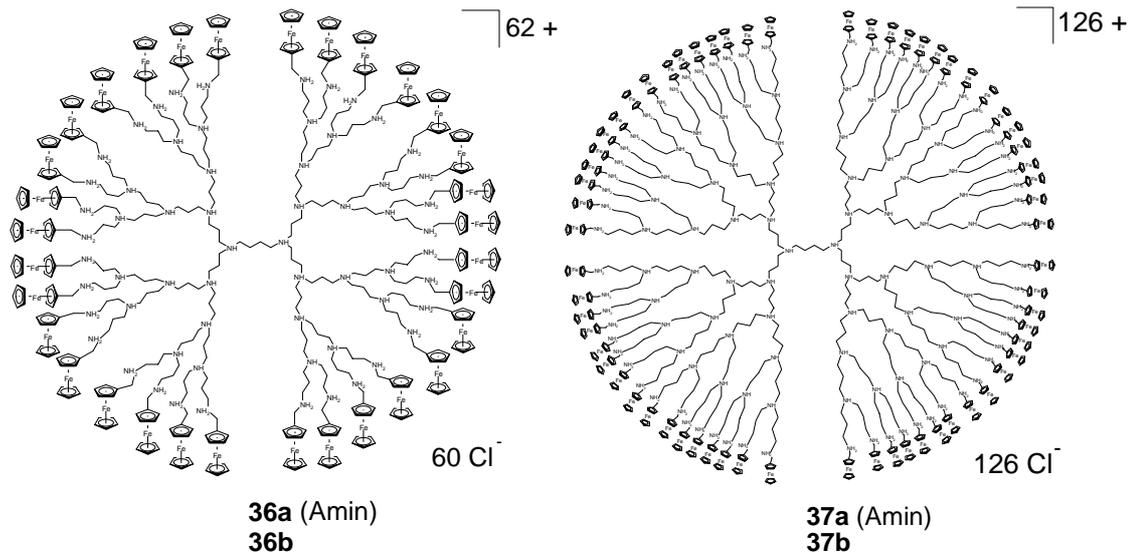


Abb. 1.41: Multiferrocenyl-Systeme mit 32 (36a/36b) bzw 64 Redox-Einheiten (37a/37b).

Die Ammonium-Salze **34b** bis **37b** (DAB-Fc-8 x 14 HCl bis DAB-Fc-64 x 126 HCl) sind wiederum nur in sehr polaren Solventien wie Ethanol, Wasser und DMSO löslich, wobei die Dendrimere der vierten und fünften Generation (32 bzw. 64 Redox-Zentren) nur noch in geringen Konzentrationen in DMSO oder DMSO/Wasser-Gemischen gelöst werden können.

Die Charakterisierung der Multiferrocenyl-Systeme erfolgt durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalyse und mit Hilfe elektrochemischer Methoden (siehe unten). Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindungen **33b** und **34b** und der entsprechenden Multiferrocenyl-Amine **33a** und **34a** können die auftretenden Signale den vorhandenen Methylen-Funktionen des Poly(propylenimin)-Gerüsts und den Ferrocenyl-Protonen eindeutig zugeordnet werden. In den Spektren der Dendrimere der dritten, vierten und fünften Generation (**35a**, **35b**, **36a**, **36b**, **37a**, **37b**) fallen die Resonanzen der Methylen-Protonen der unterschiedlichen Propylen-Gruppen und des inneren Butylen-Fragments zusammen, so daß für die Protonen dieser Funktionen nur noch breite nicht aufgelöste Multipletts beobachtet werden können. Ein Vergleich der Integrale über den Protonenresonanzen der Ferrocenyl-Gruppen mit den Integralen über den Resonanzen der Methylen-Protonen deutet jedoch darauf hin, daß die Funktionalisierung der Dendrimere mit Ferrocenyaldehyd nahezu vollständig verläuft. Die Größe der Integrale über den unterschiedlichen Ammonium-Protonen von **34b** – **37b** (NH_2R_2^+ -Gruppen in der Peripherie und NHR_3^+ -Gruppen im Inneren der Moleküle) läßt auf eine vollständige

Umsetzung aller Amino-Gruppen mit HCl schließen. Dies steht auch im Einklang mit den Ergebnissen konduktometrischer Untersuchungen (Bestimmung des Chloridionengehaltes), die an den Verbindungen durchgeführt wurden. Desweiteren sind in den Spektren der größeren Verbindungen stets die Signale der in den vorhergehenden Synthesen verwendeten Lösungsmittel zu erkennen, was darauf hindeutet, daß die Dendrimere in der Lage sind, kleinere Moleküle einzuschließen. Beobachtungen dieser Art konnten bereits bei der Untersuchung anderer Dendrimere gemacht werden und decken sich auch mit den Ergebnissen der Elementaranalysen, in denen die gemessenen von den berechneten Werten abweichen.^[29] In den entsprechenden ¹³C-NMR-Spektren ist ein genaues Zuordnen der auftretenden Signale zu den funktionellen Gruppen im Molekül ebenfalls nur für die kleinen Multiferrrocenyl-Systeme möglich.

In massenspektrometrischen Untersuchungen können für die Verbindungen 34a – 37a wiederum Peaks mit denselben m/z-Werten wie für die entsprechenden protonierten Spezies 34b – 37b detektiert werden. Diese verlieren beim Verdampfen im Spektrometer wie 33b alle HCl-Moleküle. In den Spektren der Dendrimere der zweiten und dritten Generation werden jeweils neben den Peaks für die Molekülionen auch die Peaks der Molekülionen, in denen eine oder zwei Redoxeinheiten fehlen beobachtet. Die Spektren von 36a, 36b, 37a und 37b zeigen breite Molekülionen-Peaks und deuten auf eine breitere Molekülmassenverteilung durch eine nicht vollständige Belegung aller Amino-Funktionen der Dendrimere mit Ferrocen-Molekülen hin. Identische Beobachtungen werden auch im Zusammenhang mit anderen Dendrimer-Typen beschrieben.^[29]

Voltammetrische Untersuchungen

Bei den Multiferrrocenyl-Systemen können sowohl die unpolaren Polyamino-Verbindungen 33a – 37a als auch die entsprechenden polaren Ammonium-Salze 33b – 37b elektrochemisch untersucht werden. Beide Verbindungstypen zeigen jeweils nur eine Redoxwelle im CV bzw. SWV, was auch in diesen Fällen deutlich macht, daß die Ferrocen-Einheiten entsprechend Verbindungen der Klasse I nach Robin und Day unabhängig voneinander oxidiert werden.

Voltammetrische Experimente zeigen, daß die Halbstufenpotentiale der Polyamine 33a bis 37a im Bereich von 10 – 50 mV liegen, sich also deutlich vom Wert des eingesetzten Edukts Ferrocenaldehyd unterscheiden.^[41]

Verbindung	Redoxpotential in mV
Ferrocenaldehyd	310
33a (DAB-Fc-4)	30
34a (DAB-Fc-8)	30
35a (DAB-Fc-16)	50
36a (DAB-Fc-32)	20
37a (DAB-Fc-64)	10

Tabelle 1.4: Redoxpotentiale der Multiferoecenyl-Systeme (Amine). Werte sind in CH₂Cl₂/0.1 M TBAPF ermittelt und auf Ferrocen referenziert.

Die Ermittlung der Halbstufenpotentiale erweist sich jedoch als schwierig, da die Verbindungen dazu neigen, während des voltammetrischen Experiments an der Elektrodenoberfläche zu adsorbieren.^[27] Das elektrochemisch generierte Poly-Kation eines Multiferoecenyl-Systems ist im verwendeten unpolaren Lösungsmittel nahezu unlöslich und scheidet sich auf der Arbeitselektrode ab. Die daraus resultierenden Störung der Diffusionsprozesse an der Arbeitselektrode führen zu charakteristischen Merkmalen im CV. Im Cyclovoltammogramm von 37a (Abbildung 1.42) sind diese zu erkennen: Eine untypisch geformte Reduktions-Welle und das nicht ausgeglichene Peakstromverhältnis. Das beschriebene Phänomen tritt vornehmlich bei den Verbindungen mit hohen Molekülmasse auf und wird häufig im Zusammenhang mit Multiferoecenyl-Systemen (Polymere und Dendrimere) beschrieben.^[15(a),17(a),28]

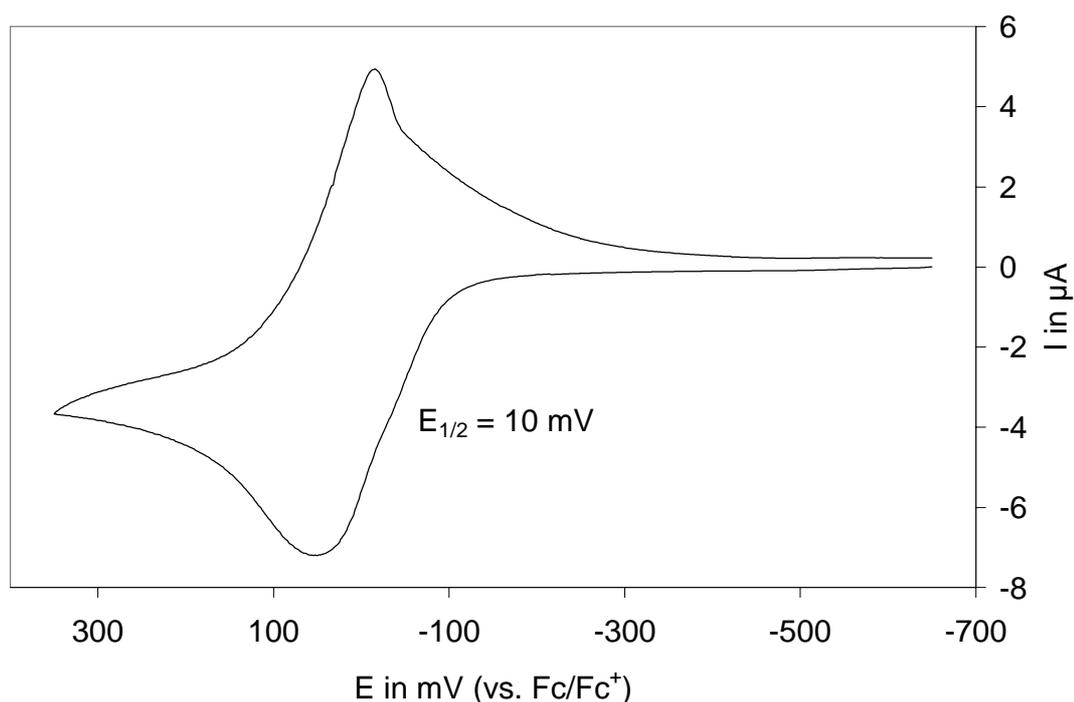


Abb. 1.42: Cyclovoltammogramm des 64-fach-Ferrocenyl-System 37a. Gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAPF}$.

Die für die Ammonium-Salze 33b – 37b gemessenen $E_{1/2}$ -Werte betragen einheitlich 90 mV. Sie sind gegenüber den Halbstufenpotentialen der oben beschriebenen kleineren Ferrocenyl-Systemen noch einmal leicht anodisch verschoben. Die positive Ladung einer Ammonium-Gruppe ist nun lediglich durch eine Methylen-Einheit vom Redox-Zentrum entfernt und hat somit größeren Einfluß auf das Redox-Potential des Ferrocens. Im Vergleich dazu sind in den auf 18 und 19 basierenden Verbindungen Redoxzentrum und Ammonium-Funktion durch einen CH_2CH_2 -Spacer getrennt.

Verbindung	Redoxpotential in mV
33b (DAB-Fc-4 x 6 HCl)	90
34b (DAB-Fc-8 x 14 HCl)	90
35b (DAB-Fc-16 x 30 HCl)	90
36b (DAB-Fc-32 x 62 HCl)	90
37b (DAB-Fc-64 x 126 HCl)	90

Tabelle 1.5: Redoxpotentiale der Multiferoecenyl-Systeme (Ammonium-Salze). Werte sind in $\text{DMSO}/0.1 \text{ M TBAPF}$ ermittelt und auf Ferrocen referenziert.

Adsorptionsphänomene, wie sie bei den unpolaren Vorstufen auftreten, werden bei den Ammonium-Salzen nicht beobachtet. In dem in Abbildung 1.43 gezeigten Cyclovoltammogramm von **37b** ist das Redox-Signal für einen Multi-Elektronentransfer zu erkennen. Das ausgeglichene Peakstromverhältnis und der Wert der Peakseparation weisen auf eine reversible Oxidation hin.

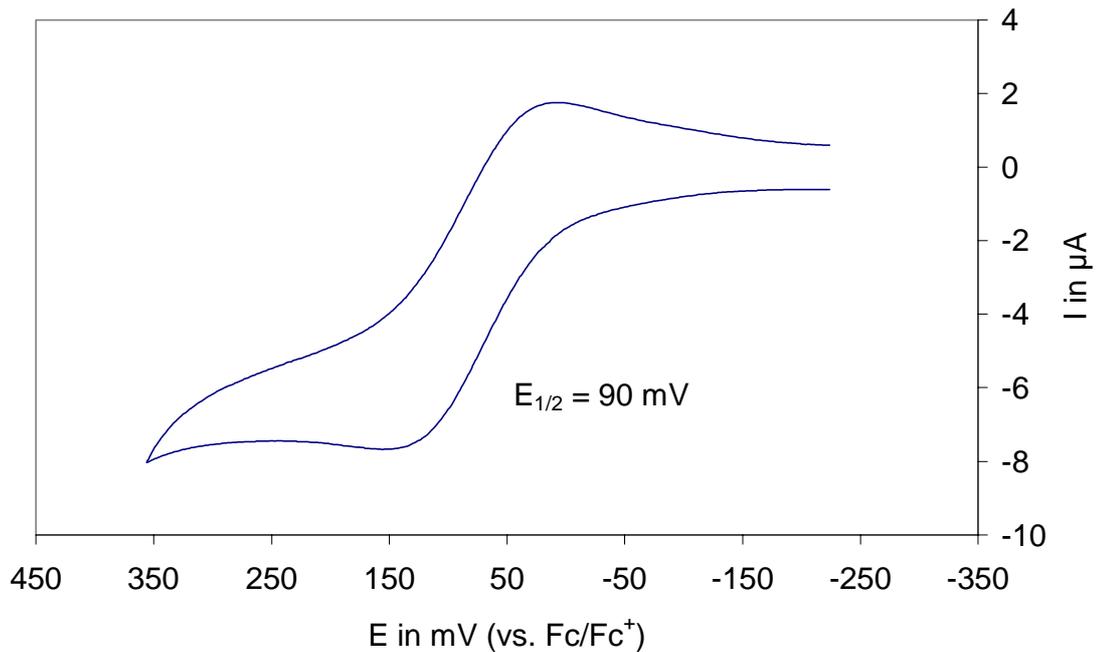


Abb. 1.43: Cyclovoltammogramm des 64-fach-Ferrocenyl-Systems **37b** (DAB-Fc-64 x 126 HCl)
Gemessen in DMSO/0.1 M TBAPF.

In Wasser bzw. wässrigen Elektrolytssystemen können die Multiferoecenyl-Systeme **33b** – **37b** ebenfalls reversibel oxidiert werden.

Amperometrische und coulometrische Untersuchungen

Durch chronoamperometrische und chronocoulometrische Untersuchungen können die Diffusionskoeffizienten D aller oben beschriebenen Ammonium-Verbindungen bestimmt werden. Die Messungen wurden dabei in DMSO als Lösungsmittel durchgeführt, da auch hier der verwendete Standard Ferrocen sehr gut löslich ist.^[42]

Die D-Werte und die daraus mit Hilfe der Stokes-Einstein-Beziehung (Gleichung 3) berechneten hydrodynamischen Radien r_{hyd} der Verbindungen sind in Tabelle 1.6 aufgelistet.

Verbindung	Molmasse in g/mol	Diffusionskoeffizient D in $\text{cm}^2/\text{s} \times 10^{-6}$	Hydrodynamischer Radius r_{hyd} in Å
Ferrocen	186.04	6.70	1.7
Acetylferrocen ^[43]	228.07	4.71	2.3
23 (Fc^{Bz})	428.19	2.78	4.0
28 (Fc^{OH})	610.25	2.38	4.6
22 ($\text{Fc}^{2\text{Bz}}$)	670.35	1.13	9.7
24 (Fc^2)	778.26	1.89	5.8
31 (2Fc^{OH})	960.32	1.54	7.1
29 ($\text{Fc}^{2\text{OH}}$)	1034.47	1.31	8.4
25 (Fc^3)	1128.33	1.23	9.0
33b (DAB-Fc-4 x 6 HCl)	1327.48	1.17	9.4
26 (Fc^4)	1478.40	1.12	9.9
34b (DAB-Fc-8 x 14 HCl)	2868.11	0.69	15.9
35b (DAB-Fc-16 x 30 HCl)	5949.19	0.37	29.6
36b (DAB-Fc-32 x 62 HCl)	12111.53	0.31	36.0
37b (DAB-Fc-64 x 126 HCl)	24436.19	0.24	46.6

Tabelle 1.6: Ermittelte Diffusionskoeffizienten und daraus berechnete hydrodynamische Radien.

Es ist zu erkennen, daß die Diffusionskoeffizienten mit steigender Molmasse der Verbindungen immer kleiner werden. Der mathematische Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen kann durch Regression ermittelt werden. Wird dies durchgeführt, so gelangt man zu dem Ergebnis, daß der Diffusionskoeffizient D für diese Ferrocenyl-Systeme proportional zu $M^{-0.67}$ ist. Der Exponent -0.67 liegt genau in dem Bereich zwischen -0.50 und -0.81 , der für andere Verbindungsklassen (Polymere, Proteine) empirisch gefunden wurde.^[17] Lediglich der D-Wert von 22 ($\text{Fc}^{2\text{Bz}}$) weicht von dieser Anpassung ab und ist entsprechend der Molmasse der Verbindung zu klein, was möglicherweise in einer großen Solvathülle begründet liegt. In der Auftragung D gegen M in Abbildung 1.44 entspricht die eingezeichnete Trendlinie dieser Korrelation.

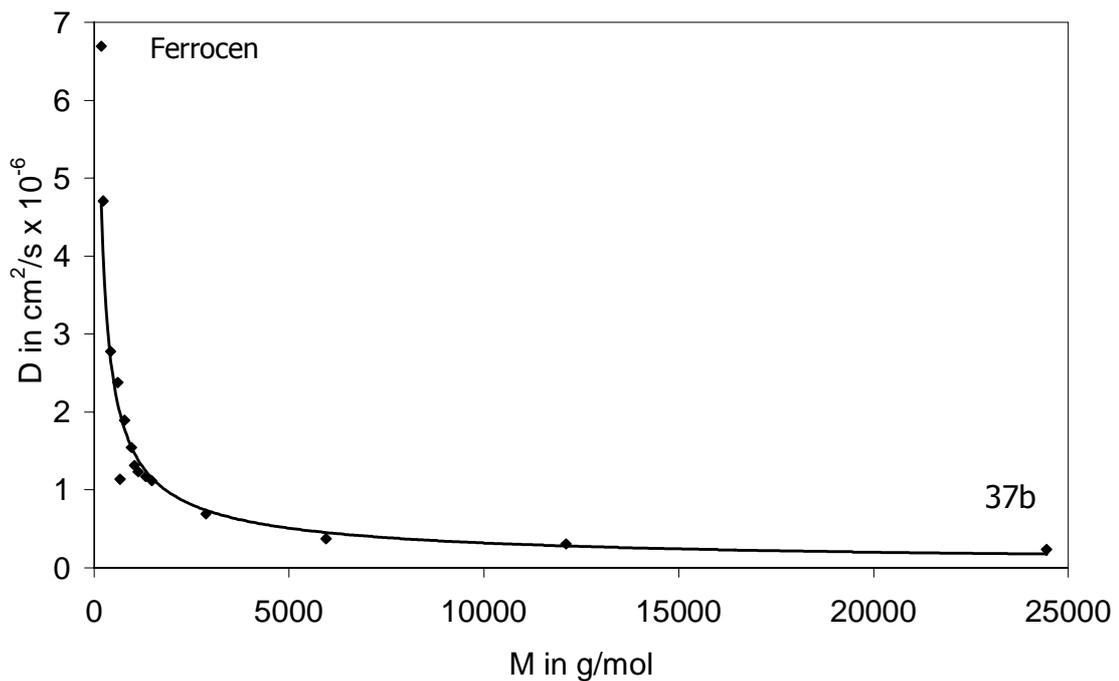


Abb. 1.44: Auftragung der Diffusionskoeffizienten D gegen die Molmassen M aus der Tabelle 1.6.

Die berechneten hydrodynamischen Radien r_{hyd} vermitteln einen Eindruck der Größe dieser Verbindungen in Lösung. Sie implizieren, daß es sich bei den dargestellten Systemen durchweg um kugelförmige Teilchen handelt. Da dies speziell bei Dendrimern nicht der Fall ist, kann durch Computersimulation veranschaulicht werden.

An Poly(propylenimin)-Dendrimern durchgeführte Kraftfeldrechnungen ergeben, daß diese Makromoleküle die Form einer Ellipse bzw. die eines „Drops“ besitzen. Die peripheren funktionellen Gruppen stellen dabei die äußere Oberfläche dieses Gebildes dar, und die zentrale Butylen-Einheit der Dendrimere ist frei zugänglich (sozusagen die dünnste Stelle in der Mitte eines „Drops“). In Abbildung 1.45 ist ein berechnetes Van-der-Waals-Modell eines Adamantyl-substituierten Poly(propylenimin)-Dendrimers^[44] der fünften Generation (64 periphere Substituenten) aus zwei verschiedenen Perspektiven gezeigt. Die Dimension dieser Verbindung ist trotz unterschiedlicher Substituenten in etwa mit der von **37b** vergleichbar, da sich die Moleküle lediglich in der Peripherie leicht unterscheiden.

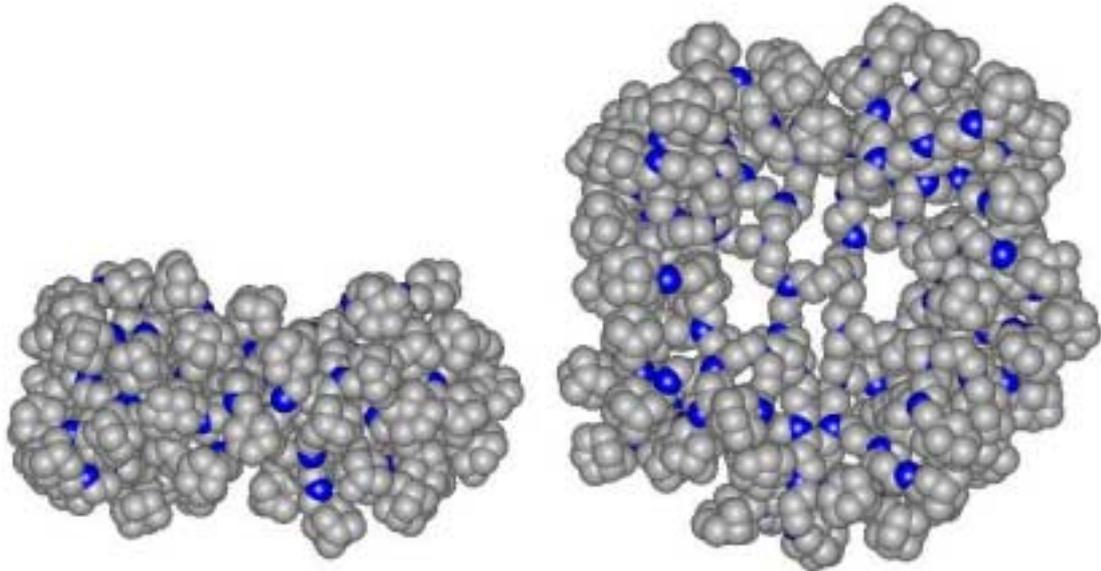


Abb. 1.45: Aus Kraftfeldrechnungen auf MM+ Niveau erhaltenes Van-der-Waals-Modell eines 64-fach Adamantyl-substituierten Poly(propylenimin)-Dendrimers ohne Wasserstoffatome. Kohlenstoffatome: grau, Stickstoffatome: blau. Links: Seitenansicht, rechts: Aufsicht.

Der maximale Radius des in Abbildung 1.45 gezeigten Dendrimers beträgt ca. 27 Å und ist somit deutlich kleiner als der berechnete Wert für r_{hyd} von 46.6 Å für 37b. Die große Abweichung kann dadurch erklärt werden, daß in den hydrodynamischen Radius neben dem eigentlichen Molekül auch dessen Solvathülle berücksichtigt wird. Diese ist bei einer polaren Verbindung wie 37b in einem polaren Lösungsmittel (DMSO) sehr groß. Werden die Radien r_{hyd} der Ferrocenyl-Dendrimere untereinander verglichen, so stellt sich heraus, daß diese von einer zur nächsten Generation gleichmäßig zunehmen. In Abbildung 1.46 sind die r_{hyd} -Werte gegen die Dendrimer-Generation aufgetragen.

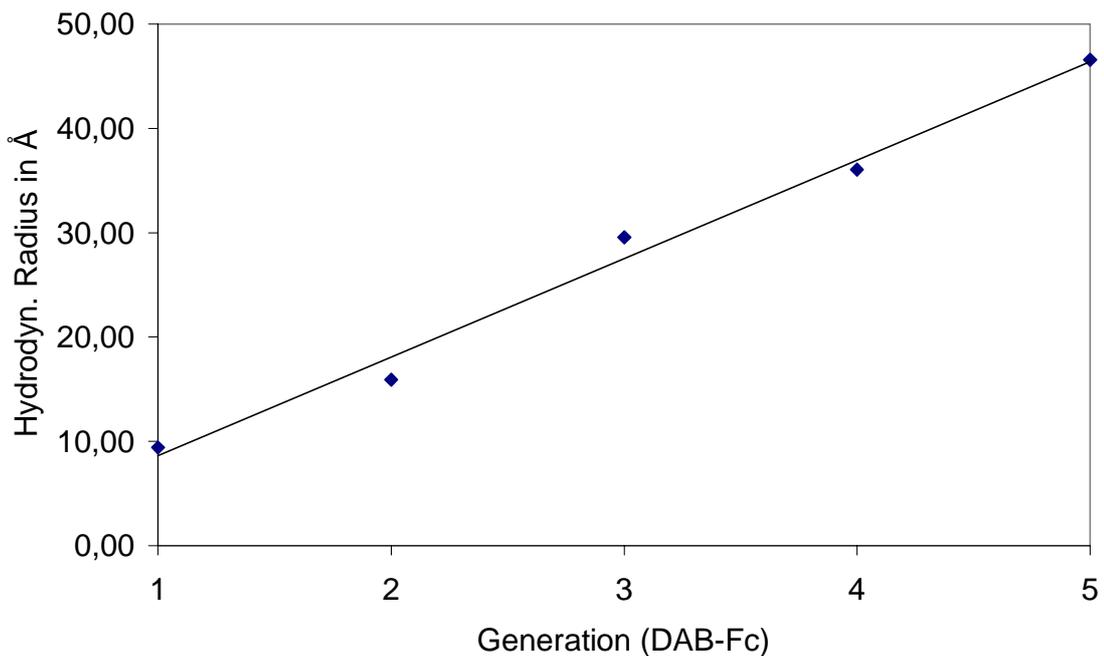


Abb. 1.46: Hydrodynamische Radien der Multiferochenyl-Systeme 33b – 37b in Abhängigkeit von der Dendrimer-Generation.

Der Radius wächst pro Generation um 9.0 - 9.5 Å. Diese regelmäßige Größenzunahme konnte auch bei anderen Dendrimer-Systemen festgestellt werden^[45] und läßt sich dadurch erklären, daß Dendrimere von innen nach außen betrachtet aus sich ständig wiederholenden Einheiten aufgebaut sind.

Fazit

In diesem Kapitel werden die Synthesen von unterschiedlichen wasserlöslichen Ferrocenyl- und Multiferochenyl-Systemen vorgestellt. Die Löslichkeit und die elektrochemischen Eigenschaften sollen diesen Verbindungen die Anwendung als Redoxmediatoren in der SECM eröffnen.

Die Umsetzungen von Dimethylaminoethylferrocen 18 und 1,1'-Bis(dimethylaminoethyl)ferrocen 19 mit den an den Methyl-Gruppen monobromierten Derivaten des Toluols, Xylols, Mesitylens und Durols führen zu Verbindungen, die bis zu vier Redox-Einheiten pro Molekül besitzen. Diese sind wie erwartet in polaren Solventien wie DMSO, Ethanol oder Wasser löslich.

Die Löslichkeit in Wasser nimmt bei den synthetisierten Ammoniumsalzen mit steigender Molmasse jedoch stark ab.

Um den hydrophilen Charakter dieser Verbindungsklasse zu verstärken wird neben dem quartären Stickstoff als weitere polare Funktionen die Hydroxy-Gruppe eingeführt. Solche Ferrocenyl-Systeme werden durch Quarternisierung von Dibromxylool bzw. Tribrommesitylen mit N,N-Dimethylethanol und anschließender Umsetzung mit den Ferrocenen **18** oder **19** erhalten.

Es gelingt die Synthese von Multiferoecenyl-Systemen mit 4, 8, 16, 32 und 64 peripheren Redoxzentren durch Funktionalisierung von Poly(propylenimin)-Dendrimern unterschiedlicher Generation. Die Synthese dieser Moleküle erfolgt durch Umsetzung aller Amino-Funktionen der Dendrimere mit Ferrocenalddehyd zu den entsprechenden Polyimino-Verbindungen. Nach anschließender Reduktion der Imino-Funktionen mit NaBH₄ erhält man die Multiferoecenyl-Verbindungen **33a** – **37a** (DAB-Fc-4 bis DAB-Fc-64) mit 4 bis 64 peripheren Redoxeinheiten pro Molekül. Diese fallen in Form roter, wachsartiger Feststoffe an, die nur in unpolaren organischen Solventien löslich sind.

Durch Umsetzung mit HCl können die Ammoniumsalze dieser Verbindungen (**33b** – **37b**) in Form gelber, mikrokristalliner Feststoffe erhalten werden, welche nun in polaren Solventien wie DMSO, Ethanol oder Wasser löslich sind, deren Löslichkeit allerdings mit steigender Molmasse drastisch abnimmt.

Elektrochemische Untersuchungen (Cyclovoltammetrie und Square-Wave-Voltammetrie) in DMSO als Lösungsmittel zeigen, daß alle dargestellten Verbindungen reversibel oxidierbar sind. Für die Multiferoecenyl-Systeme wird wie für die Verbindungen mit nur einem Redoxzentrum lediglich ein Redoxsignal erhalten, was auf einen Multi-Elektronentransfer (je nach Verbindung 2- bis 64-fach) zwischen Molekül und Elektrode hindeutet. Dieses elektrochemische Verhalten entspricht dem der Verbindungen der Klasse I nach Robin und Day. Die ermittelten Redoxpotentiale der Ammoniumsalze sind gegenüber dem $E_{1/2}$ -Wert des unsubstituierten Ferrocens um ca. 40 – 90 mV anodisch verschoben. Die Verschiebung kann durch die Anzahl der positiven Ladungen bzw. durch deren Abstand vom Redoxzentrum erklärt werden.

Mittels Chronoamperometrie und Chronocoulometrie werden auch die Diffusionskoeffizienten aller dargestellten Verbindungen bestimmt. Diese zeigen eine gute Korrelation zu den Molmassen der Substanzen. Die Diffusionskoeffizienten können zur Bestimmung der hydrodynamischen Radien der Ferrocenyl-Systeme herangezogen werden, was eine Abschätzung der effektiven Größe der Moleküle in Lösung erlaubt.

Die Werte, die für die Multiferoecenyl-Dendrimere ermittelt werden, sind deutlich größer als die Radien ähnlich sperrig substituierter Poly(propylenimin)-Dendrimere, welche aus Kraftfeldrechnungen erhalten werden. Dies deutet darauf hin, daß die dargestellten Verbindungen in Lösung von einer großen Solvathülle umgeben sind.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgasatmosphäre (nachgereinigtes Argon) durchgeführt. Verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet.

1,1'-Bis-(dimethylaminoethyl)ferrocen **19**^[34a], 1-Chlor-2-N,N-dimethylaminoethan^[34a] und Monolithioferrocen^[36] wurden nach Literaturangaben dargestellt. 1,3,5-Tris-(brommethyl)benzol, 1,2,4,5-Tetrakis-(brommethyl)benzol und 1,2,3,4,5-Pentakis-(brommethyl)benzol wurden in Anlehnung an bekannte Literaturvorschriften^[46] dargestellt (s.u.). Alle anderen Chemikalien standen dem Arbeitskreis zur Verfügung oder waren kommerziell erhältlich.

Kernresonanzspektren:

¹H-NMR: Bruker Avance DRX 500 (500.132 MHz)
*CHCl*₃ δ = 7.15 ppm, *CHD*₂CN δ = 1.93 ppm, DMSO-*d*₅ δ = 2.48 ppm,
HDO δ = 4.60 ppm.

TMS als externer Standard

¹³C-NMR: Bruker Advance DRX 500 (125.771 MHz)
*CDCl*₃ δ = 77.0 ppm, *CD*₃CN δ = 1.3 ppm; 118.2 ppm,
DMSO-*d*₆ δ = 39.8 ppm.

Protonenbreitbandenkoppelt, TMS als externer Standard

Alle Angaben erfolgen als δ-Werte in ppm.

Massenspektren:

PE Biosystems Voyager System 1161, es sind nur charakteristische Fragmentationen angegeben.

Elementaranalysen:

Perkin-Elmer-240 Elementaranalysator, Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld.

Konduktometrie (Bestimmung des Cl⁻-Gehaltes der Verbindungen 33b -37b):

Gerät: Schott Konduktometer CG 853 mit Leitfähigkeitsmeßzelle LF 1100T.

Der Analyt (ca. 10 mg) wurde in etwa 40 ml DMSO gelöst vorgelegt und bei konstanter Rührgeschwindigkeit mit einer 0.01 M AgNO₃-Lösung (waßrig) in Schritten von 0.5 – 1.0 ml titriert. Das Ablesen der Leitfähigkeit erfolgte jeweils 3 min nach jeder Zugabe der AgNO₃-Lösung. Die Auswertung der erhaltenen Titrationskurven (Auftragung von Leitfähigkeit gegen zugegebene Volumina AgNO₃-Lösung) wurde graphisch durch Extrapolation des Äquivalenzpunktes durchgeführt.^[47]

Elektrochemische Untersuchungen:

Potentiostat: EG&G PARC Model 273 A, gesteuert über M250/270 Software.

Messzelle: Eigenkonstruktion aus Glas mit eingeschmolzener Gegen- und Referenzelektrode.

Arbeitselektrode: Platinscheibenelektrode (2 mm Durchmesser).

Gegenelektrode: Platindraht.

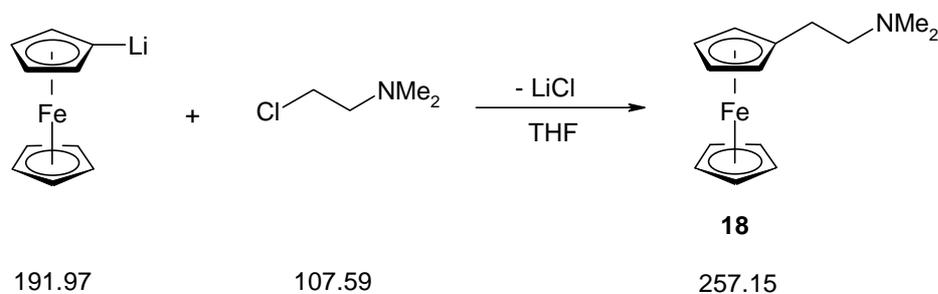
Referenzelektrode: Silberdraht (Pseudoreferenz).

Alle angegebenen E_{1/2}-Werte wurden mittels Cyclovoltammetrie (v = 100 mV/s) bzw. Square-Wave-Voltammetrie (Frequenz: 5 Hz) bestimmt, wobei Ferrocen oder Decamethylferrocen als interne Referenz verwendet wurde. In Klammern sind jeweils die Meßbedingungen angegeben (Lösungsmittel/Leitsalzkonzentration und verwendetes Leitsalz; Referenzsystem). Die Konzentration der redoxaktiven Spezies beträgt in der Regel 10⁻³ – 10⁻⁴ mol/l.

Die Diffusionskoeffizienten sind mit Hilfe von Chronoamperometrie und Chronocoulometrie ermittelt worden und stellen Mittelwerte aus jeweils 12 Messungen dar. In Klammern sind jeweils die Meßbedingungen angegeben (Lösungsmittel/Leitsalzkonzentration und verwendetes Leitsalz).

Darstellung kleinerer Ferrocenyl-Systeme

Darstellung von 18:



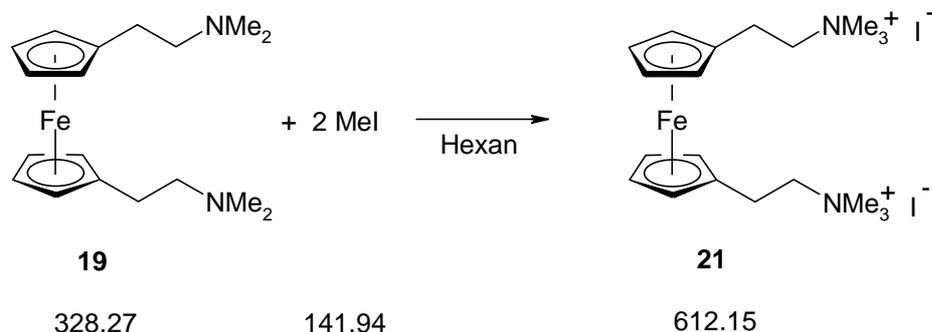
Zu einer Lösung von 1.85 g (9.6 mmol) Monolithioferrocen in 40 ml THF werden 1.05 g (9.8 mmol) 1-Chlor-2-N,N-dimethylaminoethan in 15 ml THF langsam bei RT zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch weitere 14 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 50 ml Petrolether aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird mit 50 ml verdünnter HCl extrahiert. Die abgetrennte wäßrige Phase wird mit 50 ml CH₂Cl₂ versetzt. Unter Rühren wird das Gemisch solange mit konzentrierter KOH versetzt, bis sich die wäßrige Phase entfärbt und die organische Phase rot färbt. Die organische Phase wird abgetrennt, zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt **18** als rotes Öl. Ausbeute 1.02 g (4.0 mmol, 42 % der Theorie).

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.25$ (s, 6 H, CH₃); 2.43 (m, 2 H, CpCH₂); 2.48 (m, 2 H, CH₂N); 4.03 (s, 2 H, CpH); 4.07 (s, 2 H, CpH); 4.08 (s, 5 H, CpH).

$E_{1/2} = -20$ mV (DMSO/0.1 M TBAPF; gegen Fc/Fc⁺)

(siehe auch [35])

Darstellung von 21:

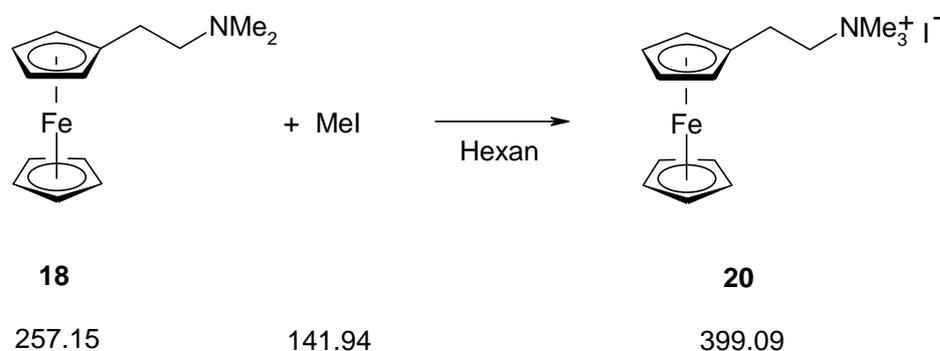


Eine Lösung von 0.58 g (1.77 mmol) Bis-(N,N-Dimethylaminoethyl)ferrocen **19** in 40 ml Hexan wird bei RT mit 2.2 g (15.5 mmol) Methyljodid versetzt. Die klare orangefarbene Lösung trübt sich nach kurzer Zeit ein, und es bildet sich ein gelber Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird noch 14 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der verbleibende gelbe Feststoff dreimal mit je 20 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1.02 g (1.67 mmol, 95 % der Theorie).

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 2.73$ (m, 4 H, CpCH_2); 2.96 (s, 12 H, CH_3); 3.28 (m, 4 H, NCH_2); 4.05 (s, 4 H, CpH). 4.09 (s, 4 H, CpH).

(siehe auch [34]b)

Darstellung von 20:



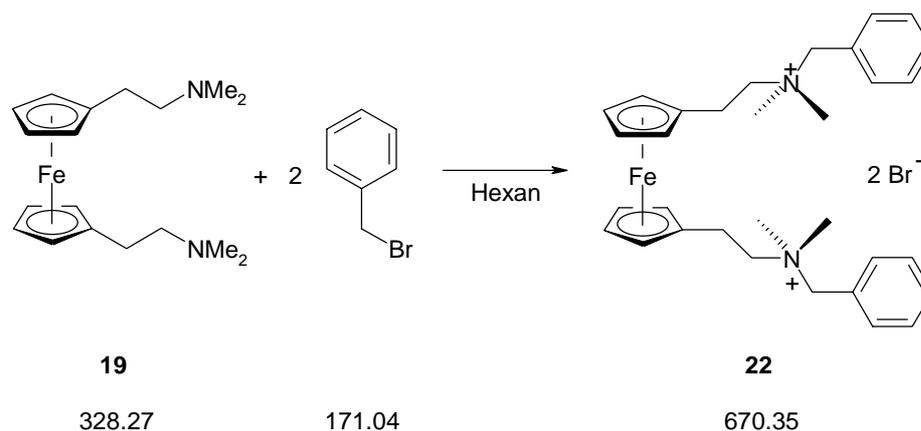
Eine Lösung von 0.35 g (1.36 mmol) 2-(N,N-Dimethylamino)ethylferrocen **18** in 25 ml Hexan wird bei RT mit 4.5 g (32.0 mmol) Methyljodid versetzt. Die klare orangefarbene

Lösung trübt sich nach kurzer Zeit ein, und es bildet sich ein gelber Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird noch 14 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der verbleibende gelbe Feststoff dreimal mit je 20 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.50 g (1.25 mmol, 92 % der Theorie).

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 2.70$ (m, 2 H, CpCH_2); 2.96 (s, 6 H, CH_3); 3.29 (m, 2 H, NCH_2); 4.05 (s, 2 H, CpH); 4.07 (s br, 7 H, CpH).

(siehe auch [35])

Darstellung von **22** ($\text{Fc}^{2\text{Bz}}$):



Eine Lösung von 0.47 g (1.43 mmol) Bis-(N,N-Dimethylaminoethyl)ferrocen **19** in 20 ml Hexan wird bei RT mit 2.8 g (16.4 mmol) Benzylbromid versetzt. Die klare orangefarbene Lösung trübt sich nach kurzer Zeit ein und es bildet sich ein gelber Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird noch 14 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der verbleibende gelbe Feststoff zweimal mit je 15 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.82 g (1.22 mmol, 85 % der Theorie).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 2.87$ (m, 4 H, $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.06 (s, 12 H, CH_3) 3.50 (m, 4 H, $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}$) 4.13 (s, 2 H, CpH); 4.21 (s, 2 H, CpH); 4.69 (s, 4 H, CH_2Ph); 7.53 (m, 6 H, PhH); 7.61 (m, 4 H, PhH).

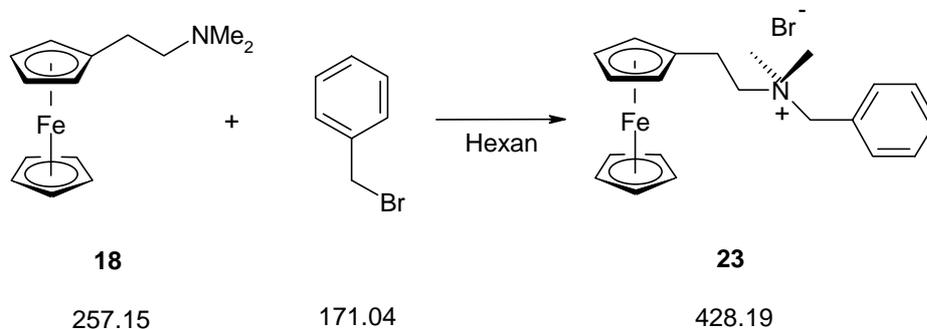
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 21.9$ ($\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 49.1 (CH_3); 63,5 (CH_2Ph); 66.2 ($\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 68.5, 68.7, 83.2 (Cp-C); 128.2, 128.9, 130.3, 133.0 (Ph-C).

$\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{Br}_2\text{Fe} \times 0.5 \text{H}_2\text{O}^{[48]}$	ber. (%)	C: 56.49	H: 6.52	N: 4.12
(679.37 g/mol)	gef. (%)	C: 56.82	H: 6.51	N: 3.92

$E_{1/2} = 80$ mV (DMSO/0.1 M TBAPF; gegen Fc/Fc^+)

$D = 11.3 \times 10^{-7}$ cm^2/s (DMSO/0.1 M TBAPF)

Darstellung von 23 (Fc^{Bz}):



Eine Lösung von 0.18 g (0.70 mmol) 2-(N,N-Dimethylamino)ethylferrocen **18** in 20 ml CH_2Cl_2 wird bei RT mit 2.9 g (17.0 mmol) Benzylbromid versetzt. Die klare orangefarbene Lösung trübt sich nach kurzer Zeit ein, und es bildet sich ein gelber Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird noch 14 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der verbleibende gelbe Feststoff dreimal mit je 10 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.25 g (0.58 mmol, 83 % der Theorie).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 2.83$ (m, 2 H, $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.04 (s, 6 H, CH_3); 3.45 (m, 2 H, $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.13 (s 2 H, CpH); 4.16 (s, 5 H, CpH); 4.17 (s, 2 H, CpH); 4.64 (s, 2 H, CH_2Ph); 7.53 (m, 3 H, PhH); 7.59 (m, 2 H, PhH).

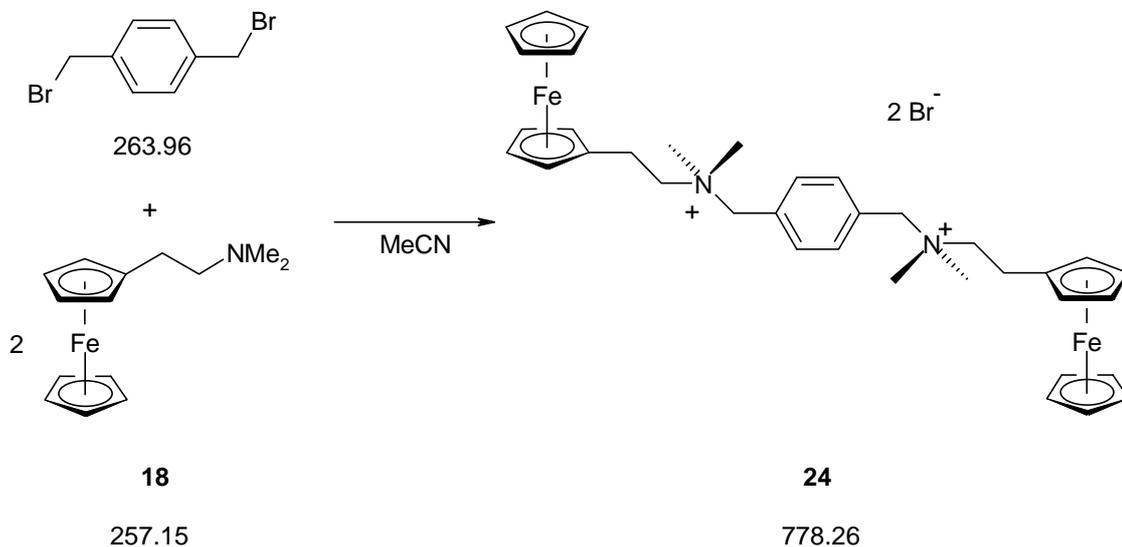
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 21.9$ ($\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 49.1 (CH_3); 63.3 (CH_2Ph); 66.4 ($\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 67.5, 67.8, 68.5, 82.8 (Cp-C); 128.1, 130.0, 130.3, 133.0 (Ph-C).

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{NBrFe} \times 0.75 \text{H}_2\text{O}$ ^[48]	ber. (%):	C: 57.10	H: 6.28	N: 3.17
(441.71 g/mol)	gef. (%):	C: 57.10	H: 6.23	N: 3.46

$E_{1/2} = 40 \text{ mV}$ (DMSO/0.1 M TBAPF; gegen Fc/Fc^+)

$D = 27.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ (DMSO/0.1 M TBAPF)

Darstellung von **24** (Fc^2):



Eine Lösung von 0.16 g (0.61 mmol) 1,2-Bis(brommethyl)benzol in 25 ml Acetonitril wird bei RT mit 0.32 g (1.24 mmol) 2-(N,N-Dimethylamino)ethylferrocen **18** versetzt. Die klare orangefarbene Lösung trübt sich nach kurzer Zeit ein, und es bildet sich ein gelber Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird noch 14 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der verbleibende gelbe Feststoff dreimal mit je 20 ml Hexan

gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.45 g (0.58 mmol, 95 % der Theorie).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 2.85$ (m, 4 H, $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.05 (s, 12 H, CH_3); 3.47 (m, 4 H, $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.14 (s, 4 H, CpH); 4.18 (s, 14 H, CpH); 4.68 (s, 4 H, CH_2Ph); 7.73 (s, 4 H, PhH).

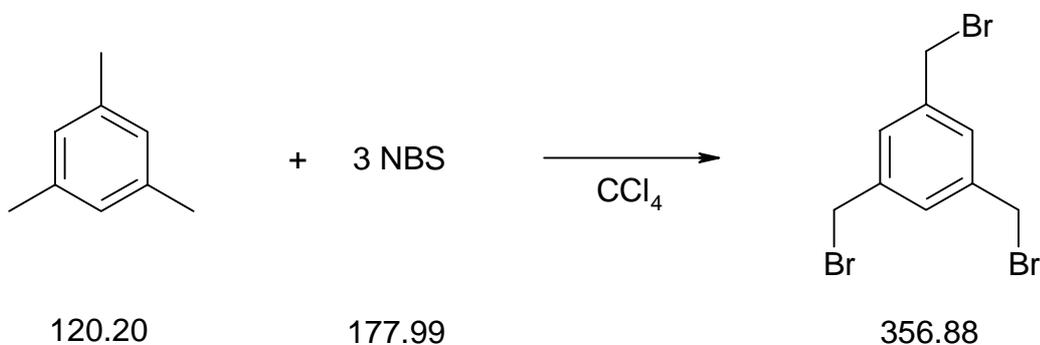
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 21.9$ ($\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 49.2 (CH_3); 63.5 (CH_2Ph); 65.6 ($\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 67.5, 67.9, 68.5, 82.8 (Cp-C); 130.1, 133.4 (Ph-C).

$\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{Br}_2\text{Fe}_2$	ber. (%)	C: 55.56	H: 5.95	N: 3.60
(778.26 g/mol)	gef. (%)	C: 55.41	H: 6.04	N: 3.63

$E_{1/2} = 40$ mV (DMSO/0.1 M TBAPF; gegen Fc/Fc^+)

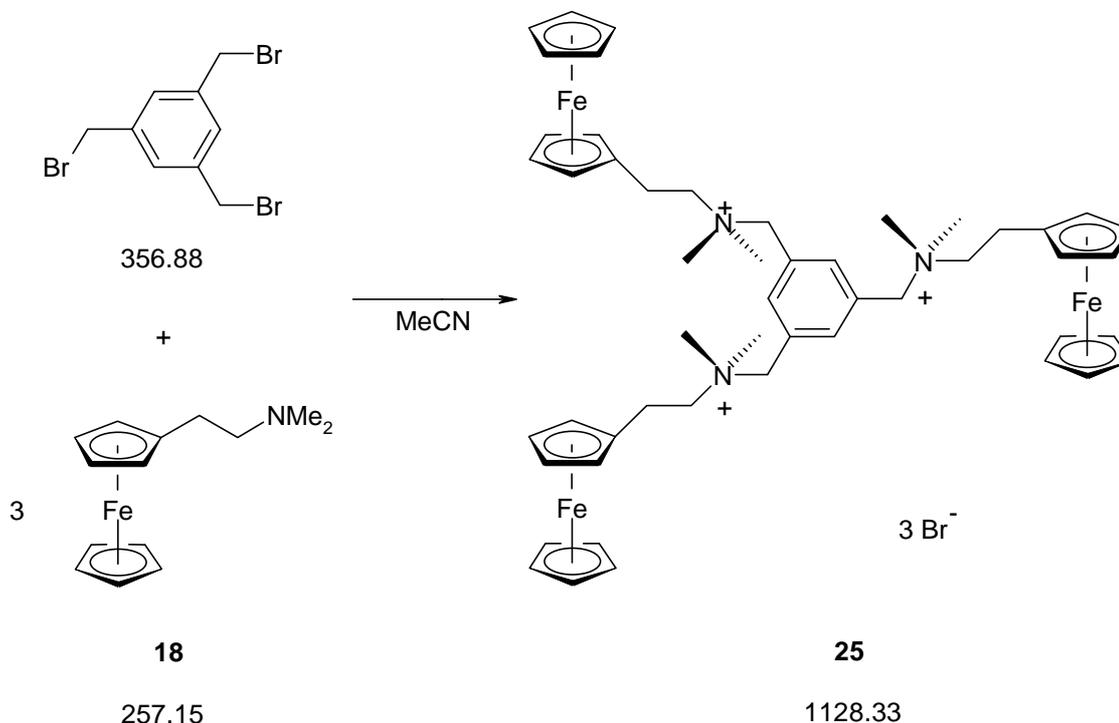
$D = 18.9 \times 10^{-7}$ cm^2/s (DMSO/0.1 M TBAPF)

Darstellung von 1,3,5-Tris(brommethyl)benzol:



36 g (300 mmol) Mesitylen, 185 g N-Bromsuccinimid (1039 mmol) und 2.0 g Dibenzoylperoxid werden 500 ml Tetrachlorkohlenstoff langsam erhitzt. Bei ca. 75 °C kann ein Einsetzen der Reaktion anhand einer starken Gasentwicklung beobachtet werden. Das Reaktionsgemisch wird weitere 4 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird filtriert. Anschließend wird das Filtrat bis zur Trockne eingedunstet. Der verbleibende Feststoff wird dreimal aus 100 ml Diethylether umkristallisiert. Ausbeute 10.5 g (29 mmol, 10 % der Theorie).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.43$ (s, 6 H, CH_2Br), 7.34 (s, 3 H, Ph-H).

Darstellung von 25 (Fc³):

Eine Lösung von 0.20 g (0.56 mmol) 1,3,5-Tris(bromomethyl)benzol in 15 ml Acetonitril wird bei RT mit 0.44 g (1.71 mmol) 2-(N,N-Dimethylamino)ethylferrocen **18** versetzt. Die klare orangefarbene Lösung trübt sich nach kurzer Zeit ein, und es bildet sich ein gelber Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird noch 3 d gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der verbleibende gelbe Feststoff dreimal mit je 10 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.53 g (0.47 mmol, 84 % der Theorie).

¹H-NMR (DMSO-d₆): $\delta = 2.89$ (m, 6 H, CpCH₂CH₂N); 3.10 (s, 18 H, CH₃), 3.54 (m, 6 H, CpCH₂CH₂N); 4.14 (s, 6 H, CpH); 4.18 (s, 15 H, CpH); 4.24 (s, 6 H, CpH); 4.67 (s, 6 H, CH₂Ph); 7.89 (s, 3 H, PhH).

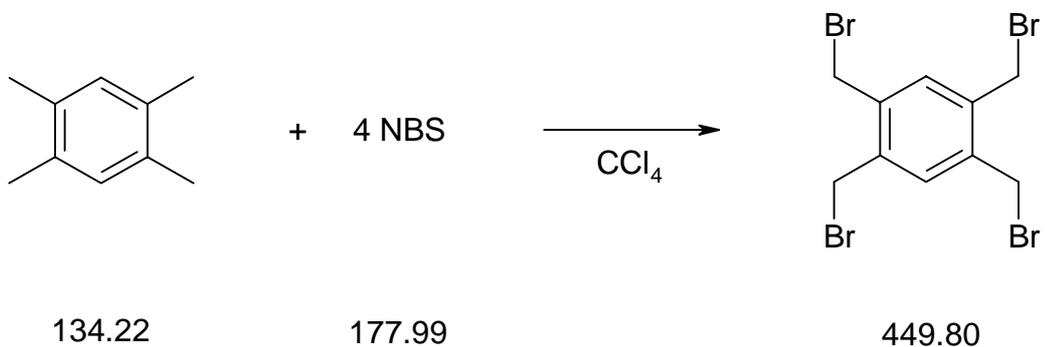
¹³C-NMR (DMSO-d₆): $\delta = 22.2$ (CpCH₂CH₂N); 49.0 (CH₃); 64.1 (CH₂Ph); 65.4 (CpCH₂CH₂N); 67.5, 68.0, 68.6, 82.8 (Cp-C); 129.5, 139.1 (Ph-C).

$C_{51}H_{66}N_3Br_3Fe_3 \times 2 H_2O$ ^[48] ber. (%): C: 52.96 H: 6.06 N: 3.61
 (1164.40 g/mol) gef. (%): C: 52.96 H: 6.13 N: 3.62

$E_{1/2} = 50$ mV (DMSO/0.1 M TBAPF; gegen Fc/Fc⁺)

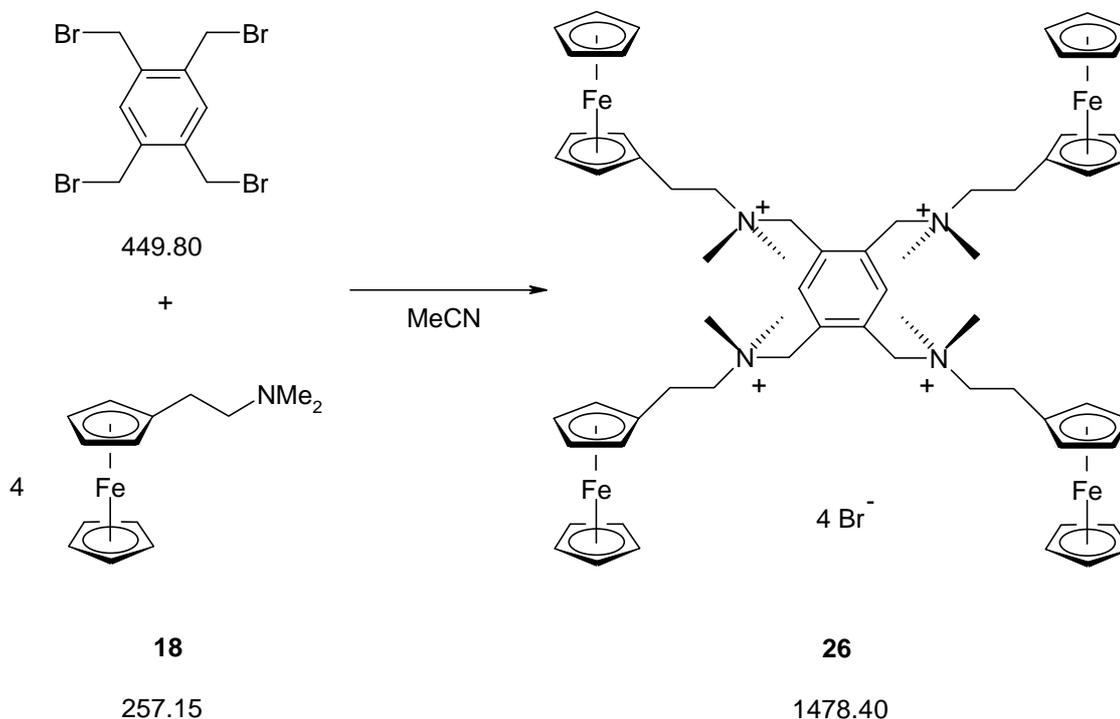
$D = 12.3 \times 10^{-7}$ cm²/s (DMSO/0.1 M TBAPF)

Darstellung von 1,2,4,5-Tetrakis(brommethyl)benzol:



13.5 g (101 mmol) Durol, 92.0 g N-Bromsuccinimid (517 mmol) und 1.5 g Dibenzoylperoxid werden 250 ml Tetrachlorkohlenstoff langsam erhitzt. Bei ca. 80 °C kann ein Einsetzen der Reaktion anhand einer starken Gasentwicklung beobachtet werden. Das Reaktionsgemisch wird weitere 4 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird filtriert. Anschließend wird das Filtrat bis zur Trockne eingeeengt. Der verbleibende Feststoff wird aus 300 ml Diethylether umkristallisiert. Ausbeute 4.5 g (10 mmol, 10 % der Theorie).

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.58$ (s, 8 H, CH₂Br); 7.35 (s, 2 H, Ph-H).

Darstellung von 26 (Fc⁴⁺):

Eine Lösung von 0.20 g (0.44 mmol) 1,2,4,5-Tetrakis(bromomethyl)benzol in 30 ml Acetonitril wird bei RT mit 1.0 g (3.89 mmol) 2-(N,N-Dimethylamino)ethylferrocen **18** versetzt. Die klare orangefarbene Lösung trübt sich nach kurzer Zeit ein, und es bildet sich ein gelber Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird noch 4 d gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der verbleibende gelbe Feststoff zweimal mit je 20 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.55 g (0.37 mmol, 84 % der Theorie).

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 2.90 (m, 8 H, CpCH₂CH₂N); 3.13 (s, 24 H, CH₃), 3.97 (m, 8 H, CpCH₂CH₂N); 4.16 (s, 8 H, CpH); 4.24 (s, 20 H, CpH); 4.28 (s, 8 H, CpH); 5.12 (s, 8 H, CH₂Ph); 8.27 (s, 2 H, PhH).

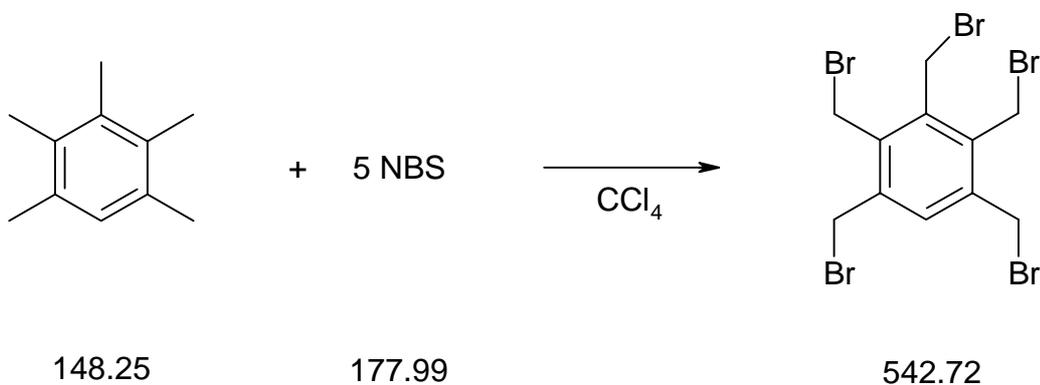
¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ = 22.2 (CpCH₂CH₂N); 48.5 (CH₃); 61.7 (CH₂Ph); 64.6 (CpCH₂CH₂N); 67.5, 68.0, 68.6, 82.7 (Cp-C); 131.9, 141.9 (Ph-C).

$C_{66}H_{86}N_4Br_4Fe_4 \times 4 H_2O$ ^[48] ber. (%): C: 51.13 H: 6.11 N: 3.61
 (1550.52 g/mol) gef. (%): C: 51.22 H: 6.18 N: 3.65

$E_{1/2} = 60$ mV (DMSO/0.1 M TBAPF; gegen Fc/Fc⁺)

$D = 11.2 \times 10^{-7}$ cm²/s (DMSO/0.1 M TBAPF)

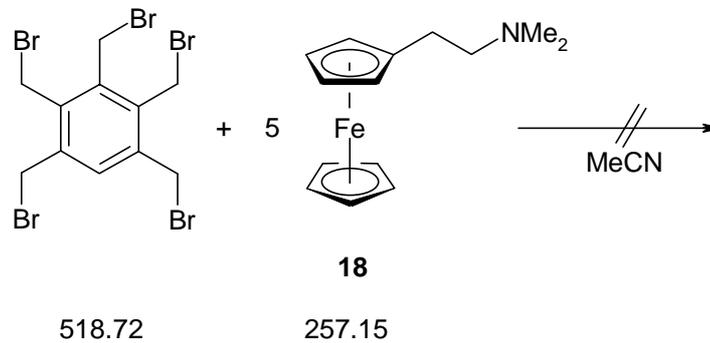
Darstellung von 1,2,3,4,5-Pentakis(brommethyl)benzol:



10.0 g (67 mmol) 1,2,3,4,5-Pentamethylbenzol, 69.0 g N-Bromsuccinimid (388 mmol) und 2.0 g Dibenzoylperoxid werden 500 ml Tetrachlorkohlenstoff langsam erhitzt. Bei ca. 80 °C kann ein Einsetzen der Reaktion anhand einer starken Gasentwicklung beobachtet werden. Das Reaktionsgemisch wird weitere 5 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird filtriert. Anschließend wird das Filtrat bis zur Trockne eingengt. Der verbleibende Feststoff wird zweimal aus 500 ml Diethylether/Tetrachlorkohlenstoff (1:1) umkristallisiert. Ausbeute 4.2 g (7.7 mmol, 11 % der Theorie).

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.54$ (s, 4 H, CH₂Br); 4.71 (s, 2 H, CH₂Br); 4.72 (s, 2 H, CH₂Br); 7.37 (s, 1 H, PhH).

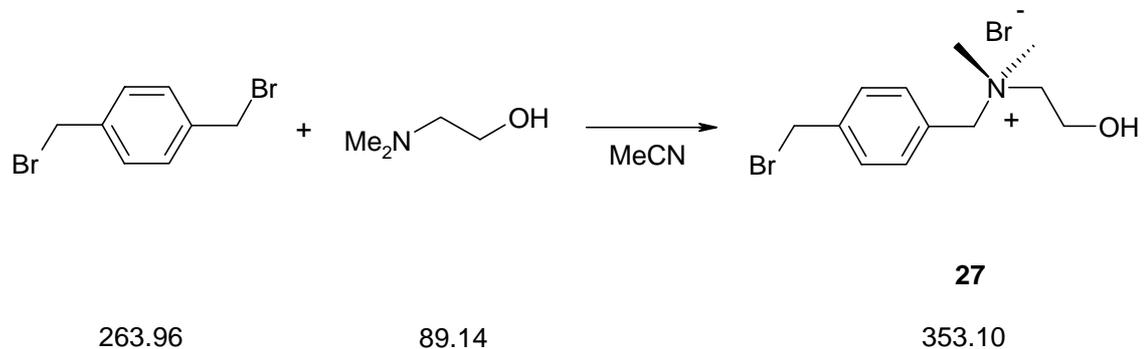
Versuch der Darstellung eines Pentaferrocenyl-Systems:



Eine Lösung von 0.10 g (0.19 mmol) 1,2,3,4,5-Pentakis(bromomethyl)-benzol in 50 ml Acetonitril wird bei RT mit 0.32 g (1.24 mmol) 2-(N,N-Dimethylamino)ethylferrocen **18** versetzt. Die klare orangefarbene Lösung wird nach 5 d Rühren ohne Trübung dunkler. Nach zweistündigem Refluxieren des Reaktionsgemisches und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein brauner, wachsartiger Feststoff, welcher noch zweimal mit je 25 ml Hexan gewaschen wird und anschließend im Vakuum getrocknet wird.

Die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum können weder dem erwünschten Produkt noch den verwendeten Edukten zugeordnet werden.

Darstellung von 27:

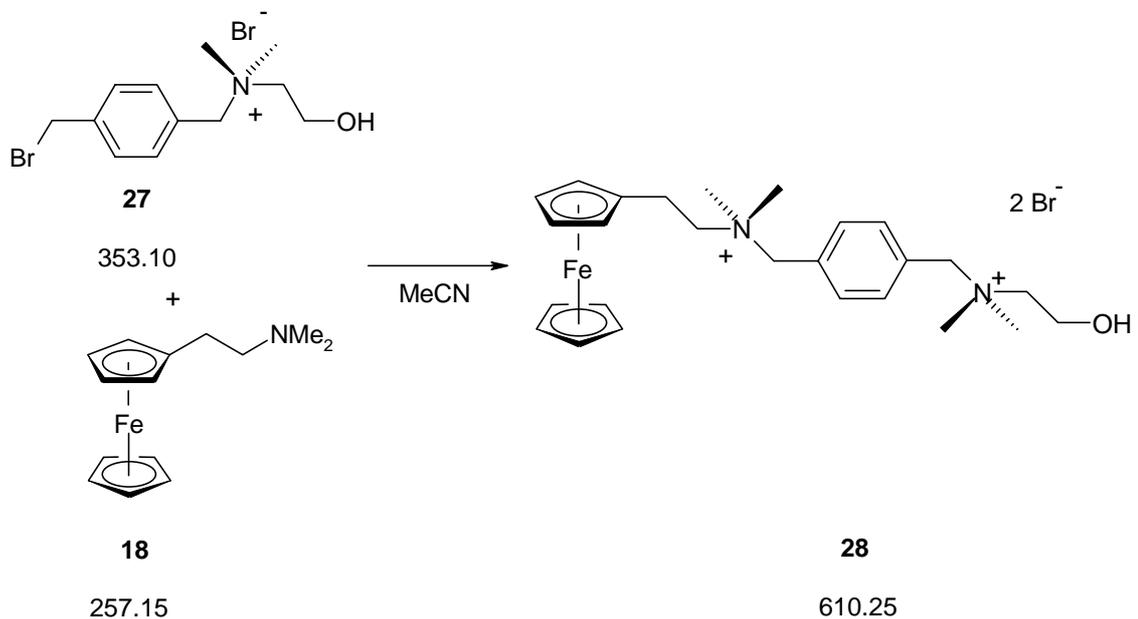


Zu einer Lösung von 1.50 g (5.68 mmol) 1,2-Bis(bromomethyl)-benzol in 50 ml Acetonitril werden 0.35 g (3.93 mmol) 2-(N,N-Dimethylamino)ethanol in 20 ml Acetonitril langsam bei RT zugetropft. Nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung ein, und es bildet sich ein farbloser Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird weitere 5 h gerührt. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat anschließend bis zur Trockne eingengt. Es verbleibt ein weißer Feststoff, welcher noch dreimal mit jeweils 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 0.42 g (1.19 mmol, 30 % der Theorie).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 3.08$ (s, 6 H, CH_3); 3.47 (m, 2 H, CH_2OH); 4.02 (m, 2 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 4.61 (s, 2 H, CH_2Ph); 4.66 (s, 2 H, CH_2Ph); 4.83 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$ Hz, , 1 H, OH), 7.54 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz , 2 H, PhH); 7.60 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz ,2 H, PhH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 33.5$ (BrCH_2Ph); 51.4 (CH_3); 56.2 (CH_2OH); 66.6 (CH_2Ph); 68.6 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 128.8, 130.5, 134.7, 141.7 (Ph-C).

Darstellung von 28 (Fc^{OH}):



Eine Lösung von 0.20 g (0.57 mmol) 27 in 30 ml Acetonitril wird bei RT mit 0.2 g (0.78 mmol) 2-(N,N-Dimethylamino)ethylferrocen versetzt. Die klare orangefarbene Lösung trübt sich nach kurzer Zeit ein, und es bildet sich ein gelber Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird noch 24 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der verbleibende gelbe Feststoff zweimal mit je 10 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.25 g (0.41 mmol, 72 % der Theorie).

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 2.85 (m, 2 H, CpCH₂CH₂N); 3.04 (s, 6 H, CH₃); 3.07 (s, 6 H, CH₃); 3.42 (m, 2H, CH₂CH₂OH); 3.51 (m, 2 H, CpCH₂CH₂N); 3.92 (s, 2 H, NCH₂CH₂OH)); 4.12 (s, 2 H, CpH); 4.14 (s, 5 H, CpH); 4.18 (s, 2 H, CpH); 4.68 (s, 2 H, CH₂Ph); 4.70 (s, 2 H, CH₂Ph); 5.39 (m, 1 H, OH); 7.72 (s, 4 H, PhH).

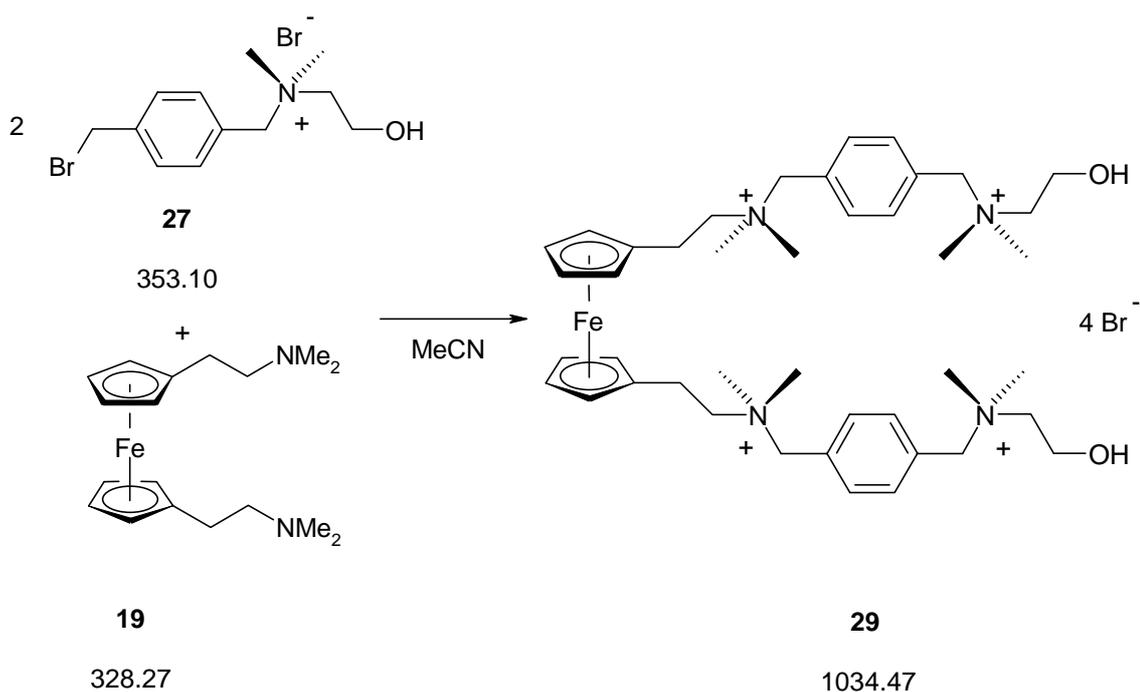
¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ = 21.9 (CpCH₂CH₂N), 49.2, 49.9 (CH₃); 54.9 (CH₂OH); 63.6, 65.1, 65.6, 66.6 (NCH₂); 67.5, 67.9, 68.6, 82.9 (Cp-C); 130.2, 133.3, 133.5 (PhC).

C ₂₆ H ₃₈ N ₂ Br ₂ FeO ₂ (610.25 g/mol)	ber. (%):	C: 51.17	H: 6.27	N: 4.59
	gef. (%):	C: 51.03	H: 6.13	N: 4.57

$E_{1/2} = 40 \text{ mV}$ (DMSO/0.1 M TBAPF; gegen Fc/Fc^+)

$D = 23.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ (DMSO/0.1 M TBAPF)

Darstellung von **29** ($\text{Fc}^{2\text{OH}}$):



Eine Lösung von 0.78 g (2.20 mmol) **27** in 70 ml Acetonitril wird bei RT mit 0.20 g (0.61 mmol) Bis-(N,N-Dimethylaminoethyl)ferrocen **19** versetzt. Die klare orangefarbene Lösung trübt sich nach kurzer Zeit ein, und es bildet sich ein gelber Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird noch 14 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der verbleibende gelbe Feststoff zweimal mit je 20 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.52 g (0.48 mmol, 79 % der Theorie).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 2.91$ (m, 4 H, $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.07 (s, 12 H, CH_3); 3.12 (s, 12 H, CH_3); 3.45 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 3.63 (m, 4 H, $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.92 (s, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 4.16 (s, 4 H, CpH); 4.27 (s, 4 H, CpH); 4.71 (s, 2 H, CH_2Ph); 4.81 (s, 2 H, CH_2Ph); 5.39 (s br, 2 H, OH); 7.74 (s br, 8 H, PhH).

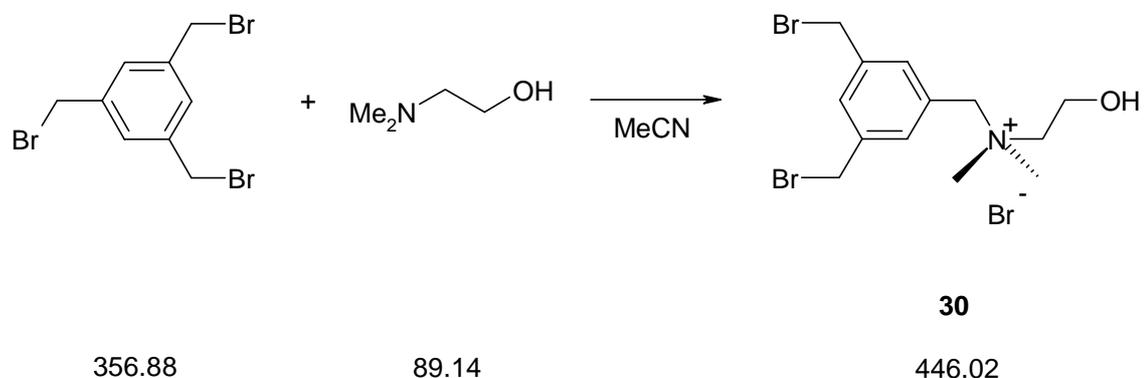
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 22.0$ ($\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 49.1, 49.9 (CH_3); 54.9 (CH_2OH); 63.7, 65.0, 65.2, 66.5 (NCH_2); 68.3, 68.8, 83.3 (Cp-C); 130.1, 133.3, 133.5 (PhC).

$\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{N}_4\text{Br}_4\text{FeO}_2 \times 0.5 \text{H}_2\text{O}^{[48]}$	ber. (%)	C: 48.34	H: 6.47	N: 5.37
(1043.50 g/mol)	gef. (%)	C: 48.30	H: 7.09	N: 5.34

$E_{1/2} = 80 \text{ mV}$ (DMSO/0.1 M TBAPF; gegen Fc/Fc^+)

$D = 13.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ (DMSO/0.1 M TBAPF)

Darstellung von 30:

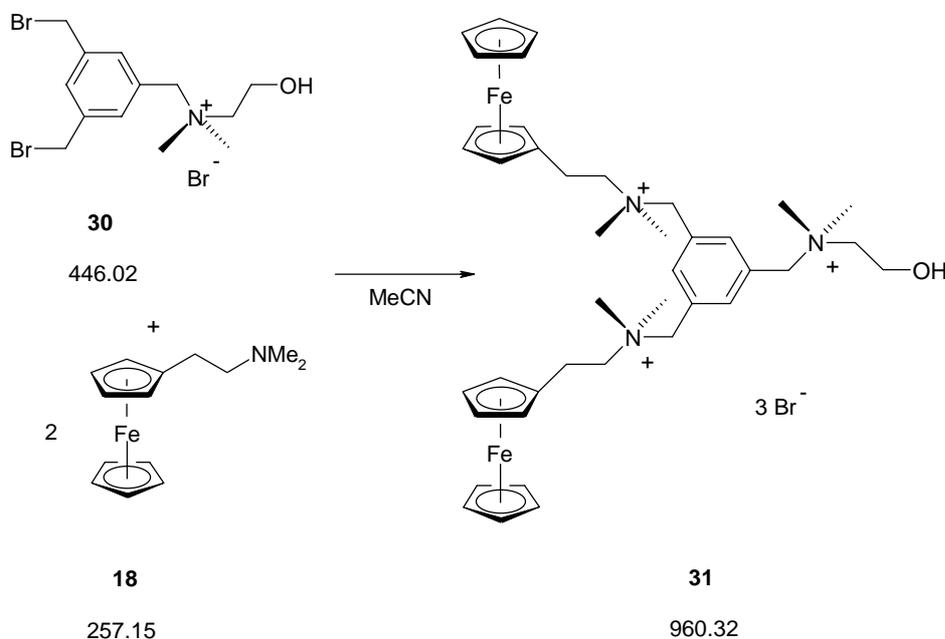


Zu einer Lösung von 1.50 g (4.20 mmol) 1,3,5-Tris(bromomethyl)benzol in 50 ml Acetonitril werden 0.30 g (3.36 mmol) 2-(N,N-Dimethylamino)ethanol in 20 ml Acetonitril langsam bei RT zugetropft. Nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung ein, und es bildet sich ein farbloser Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird weitere 12 h gerührt. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat anschließend bis zur Trockne eingengt. Es verbleibt ein farbloser Feststoff, welcher noch fünfmal mit jeweils 20 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.31 g (0.70 mmol, 21 % der Theorie).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 3.04$ (s, 6 H, CH_3); 3.41 (s, 2 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 3.91 (s, 2 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 4.67 (s, 2 H, PhCH_2N); 4.74 (s, 4 H, PhCH_2Br); 5.40 (s br, 1 H, OH); 7.62 (s, 1 H, PhH); 7.68 (s, 2 H, PhH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 33.2$ (PhCH_2Br); 49.9 (CH_3); 54.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 65.1, 66.8 (NCH_2); 129.1, 131.6, 133.8, 139.3 (PhC).

Darstellung von **31** (2Fc^{OH}):



Eine Lösung von 0.25 g (0.56 mmol) **30** in 50 ml Acetonitril wird bei RT mit 0.30 g (1.17 mmol) 2-(N,N-Dimethylamino)ethylferrocen **18** versetzt. Die klare orangefarbene Lösung wird noch 24 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der verbleibende gelbe Feststoff zweimal mit je 10 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.45 g (0.47 mmol, 84 % der Theorie).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6):	$\delta =$ 2.89 (s, 4 H, CpCH ₂ CH ₂ N); 3.13 (s, 6 H, CH ₃); 3.16 (s, 12 H, CH ₃); 3.50 (s, 2 H, NCH ₂ CH ₂ OH); 3.57 (s, 4 H, CpCH ₂ CH ₂ N); 3.91 (s, 2 H, CH ₂ OH); 4.12 (s, 4 H, CpH); 4.20 (s, 10 H, CpH); 4.26 (s, 4 H, CpH); 4.74 (s br, 6 H, PhCH ₂); 5.40 (s, 1 H, OH); 7.96 (s, 3 H, PhH).
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6):	$\delta =$ 22.3 (CpCH ₂ CH ₂ N); 49.1, 50.0 (CH ₃); 54.9 (CH ₂ OH); 63.8, 64.8, 65.3, 66.1 (NCH ₂); 68.1, 68.6, 69.2, 82.8 (Cp-C); 129.5, 139.1, 139.2 (Ph-C).

$\text{C}_{41}\text{H}_{58}\text{N}_3\text{Br}_3\text{Fe}_2\text{O} \times 2 \text{H}_2\text{O}^{[48]}$	ber. (%)	C: 49.42	H: 6.27	N: 4.22
(996.38 g/mol)	gef. (%)	C: 49.76	H: 6.46	N: 4.45

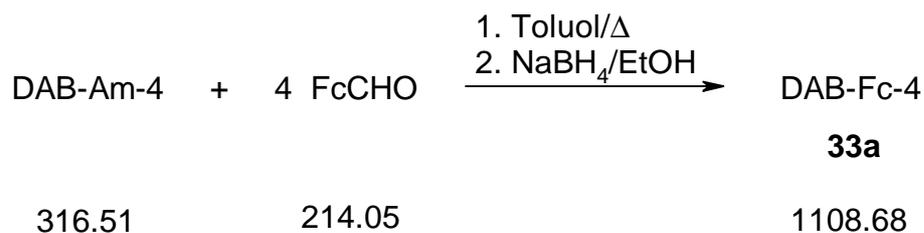
$E_{1/2} = 40 \text{ mV}$ (DMSO/0.1 M TBAPF; gegen Fc/Fc⁺)

$D = 15.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ (DMSO/0.1 M TBAPF)

Darstellung größerer Ferrocenyl-Systeme

Zu Vergleichszwecken sind die NMR-Daten der verwendeten Poly(propylenimin)-Dendrimere unter den entsprechenden Ferrocenyl-Verbindungen 33a, 34a, 35a, 36a und 37a aufgeführt. In den Abbildungen sind den Makromolekülen Abkürzungen vom Typ DAB-X-Y zugeordnet: DAB bezeichnet das Poly(propylenimin)-Grundgerüst, X die periphere Funktionalität des Moleküls (Am für NH₂ und Fc für Ferrocenyl), Y steht für die Anzahl der peripheren Funktionen (4, 8, 16, 32 und 64).

Darstellung von 33a (DAB-Fc-4):



Eine Lösung aus 0.48 g (1.52 mmol) DAB-Am-4 und 1.30 g (6.07 mmol) Ferrocenaldehyd in 50 ml Toluol wird 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff* wird in 50 ml Ethanol aufgenommen, mit 0.5 g (13.2 mmol) NaBH₄ versetzt und anschließend 4 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wird in 70 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und dreimal mit jeweils 50 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt DAB-Fc-4 (33a) in Form eines roten, wachsartigen Feststoffes. Ausbeute 1.55 g (1.40 mmol, 92 % der Theorie).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.33 (m, 4 H, NCH₂CH₂CH₂CH₂N); 1.59 (m, 8 H, NCH₂CH₂CH₂NH); 2.34 (m, 4 H, NCH₂CH₂CH₂CH₂N); 2.40 (m, 8 H, NCH₂CH₂CH₂NH); 2.59 (t, ³J_{H-H} = 7.1 Hz, 8 H, NCH₂CH₂CH₂NH); 3.48 (s, 8 H, CpCH₂), 4.07 (s, 8 H, CpH); 4.09 (s, 20 H, CpH); 4.16 (s, 8 H, CpH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.9 (NCH₂CH₂CH₂CH₂N); 27.5 (NCH₂CH₂CH₂NH); 48.3, 49.2 (CH₂NHCH₂); 52.3 (NCH₂CH₂CH₂NH); 54.0 (NCH₂CH₂CH₂CH₂N); 67.9, 68.4, 68.5, 86.7 (Cp-C).

MS (MALDI-TOF, DHB): m/z(%) = 1109 (100) [M⁺].

E_{1/2} = 30 mV (CH₂Cl₂/0.1 M TBAPF; gegen Fc/Fc⁺).

NMR-Daten des Tetra-imins 32:

(Die für die Anfertigung der Spektren benötigten Probe von 32 wurden an der mit * markierten Stelle entnommen)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.42 (s, 4 H, NCH₂CH₂CH₂CH₂N); 1.77 (m, 8 H, NCH₂CH₂CH₂N=CH); 2.44 (s, 4 H, NCH₂CH₂CH₂CH₂N); 2.48 (m, 8 H, NCH₂CH₂CH₂N=CH); 3.44 (s, 8 H; CpCH=NCH₂); 4.15, (s, 20 H, CpH); 4.32 (s, 8 H, CpH); 4.59 (s, 8 H, CpH); 8.09 (s, 4 H, CpCH=N).

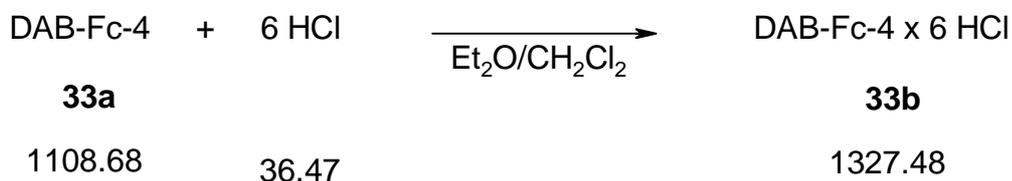
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 25.1$ ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 28.4 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{CH}$); 51.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{CH}$); 54.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 60.2 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{CH}$); $68.4, 69.0, 70.2, 80.8$ (Cp-C); 160.8 ($\text{N}=\text{CH}$).

NMR-Daten von DAB-Am-4:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.25$ (s, 8 H, NH_2); 1.35 (m, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 1.53 (m, 8 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$); 2.34 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 2.39 (m, 8 H, CH_2NH_2); 2.67 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 8 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 25.0$ ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 30.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$); 40.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$); 51.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$); 54.0 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$).

Darstellung von 33b (DAB-Fc-4 x 6 HCl):



Durch eine Lösung von 0.40 g (0.36 mmol) 33a in 50 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (4:1) wird 60 min HCl geleitet. Aus der klaren, roten Lösung fällt nach kurzer Zeit ein gelber Feststoff aus. Nachdem die HCl-Einleitung beendet ist, wird das Reaktionsgemisch weitere 30 min bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der verbleibende gelbe Feststoff noch zweimal mit jeweils 20 ml Et_2O gewaschen. Ausbeute 0.38 g (0.29 mmol, 81 % der Theorie).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ = 1.78 (s, 4 H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); 2.13 (s, 8 H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$); 2.89 (s, 8 H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$); 3.06 (m, 4 H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); 3.17 (s, 8 H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$); 3.92 (s, 8 H, CpCH_2), 4.21 (s, 20 H, CpH); 4.22 (s, 8 H, CpH); 4.46 (s, 8 H, CpH); 9.38 (s, 8 H, NH_2); 11.13 (s, 2 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ = 19.6 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$); 19.9 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); 42.9, 46.0 ($\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2$); 49.0 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$); 50.6 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); 68.7, 70.7, 76.5 (Cp-C).

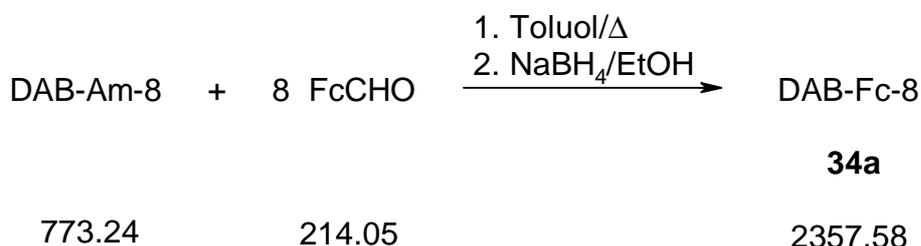
MS (MALDI-TOF, DHB): $m/z(\%) = 1109 (100) [\text{M}^+ - 6 \text{HCl}]$.

$\text{C}_{60}\text{H}_{86}\text{N}_6\text{Cl}_6\text{Fe}_4 \times 4 \text{H}_2\text{O}^{[48]}$	ber. (%): C: 51.49	H: 6.77	N: 6.00
(1399.60 g/mol)	gef. (%): C: 51.36	H: 6.86	N: 5.83
Chlorid (konduktometrisch):	ber. (%): 15.2	gef. (%): 15.2	

$E_{1/2} = 90 \text{ mV}$ (DMSO/0.1 M TBAPF; gegen Fc/Fc^+)

$D = 11.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ (DMSO/0.1 M TBAPF)

Darstellung von 34a (DAB-Fc-8):



Eine Lösung aus 0.54 g (0.70 mmol) DAB-Am-8 und 1.19 g (5.56 mmol) Ferroceninaldehyd in 50 ml Toluol wird 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wird in 50 ml Ethanol aufgenommen und mit 0.55 g (14.5 mmol) NaBH_4 versetzt und anschließend 4 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wird in 50 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und dreimal mit jeweils 30 ml Wasser

gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt 34a in Form eines roten, wachsartigen Feststoffes. Ausbeute 1.47 g (0.62 mmol, 89 % der Theorie).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.34$ (s, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 1.51 (m, 8 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 1.59 (m, 16 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); 2.35 (m, 20 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ und $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 2.41 (m, 16 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); 2.59 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 16 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); 3.47 (s, 16 H, CpCH_2), 4.07 (s, 16 H, CpH); 4.09 (s, 40 H, CpH); 4.15 (s, 16 H, CpH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.4$ ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 25.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 27.5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); 48.2, 49.2 (CH_2NHCH_2); 52.2 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); 52.4 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 54.3 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 67.7, 68.4, 68.8, 86.9 (Cp-C).

MS (MALDI-TOF, DHB): $m/z(\%) = 2360$ (100) [M^+].

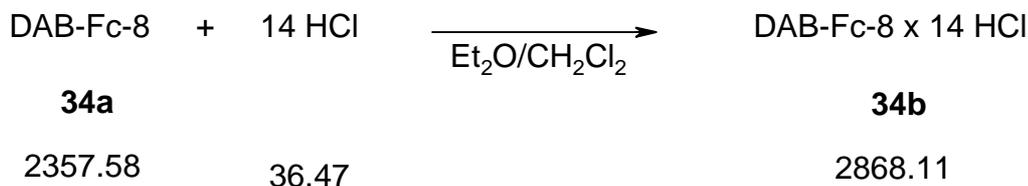
$E_{1/2} = 30$ mV ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$ M TBAPF; gegen Fc/Fc^+)

NMR-Daten von DAB-Am-8:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.19$ (s br, 16 H, NH_2); 1.32 (m, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 1.52 (m, 24 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 2.33 (m, 20 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ und $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 2.39 (m, 16 H, CH_2NH_2); 2.65 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 16 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.6$ ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 25.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 30.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$); 40.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$); 51.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$); 52.2, 52.3 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 54.2 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$).

Darstellung von 34b (DAB-Fc-8 x 14 HCl)



Durch eine Lösung von 0.54 g (0.23 mmol) **34a** in 50 ml CH₂Cl₂/Et₂O (1:1) wird 60 min HCl geleitet. Aus der klaren, roten Lösung fällt nach kurzer Zeit ein gelber Feststoff aus. Nachdem die HCl-Einleitung beendet ist, wird das Reaktionsgemisch weitere 30 min bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der verbleibende gelbe Feststoff noch zweimal mit jeweils 20 ml Et₂O gewaschen. Ausbeute 0.54 g (0.19 mmol, 83 % der Theorie).

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 1.85 (s, 4 H, NHCH₂CH₂CH₂CH₂NH); 2.16 (s, 16 H, NHCH₂CH₂CH₂NH₂); 2.24 (s; 8 H, NHCH₂CH₂CH₂NH); 2.93 (s, 16 H, NHCH₂CH₂CH₂NH₂); 3.26 (s, 36 H, CH₂NHCH₂); 3.95 (s, 16 H, CpCH₂), 4.22 (s, 40 H, CpH); 4.24 (s, 16 H, CpH); 4.48 (s, 16 H, CpH); 9.40 (s, 16 H, NH₂); 11.16 (s, 6 H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ = 15.1, 17.1, 19.7 (CH₂CH₂CH₂CH₂ und CH₂CH₂CH₂); 42.9, 46.0 (CH₂NH₂CH₂); 48.4, 49.2, 52.0, (NHCH₂); 68.7, 70.7, 76.5 (Cp-C).

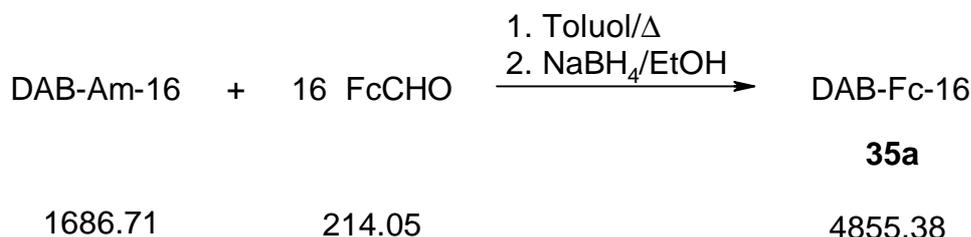
MS (MALDI-TOF, DHB): m/z(%) = 2360 (100) [M⁺-14 HCl].

C ₁₂₈ H ₁₉₀ N ₁₄ Cl ₁₄ Fe ₈ x 4 H ₂ O ^[48]	ber. (%): C: 52.29	H: 6.79	N: 6.67
(2940.31 g/mol)	gef. (%): C: 52.11	H: 6.83	N: 6.67
Chlorid (konduktometrisch):	ber. (%): 16.9	gef. (%): 16.7	

E_{1/2} = 90 mV (DMSO/0.1 M TBAPF; gegen Fc/Fc⁺)

D = 6.9 x 10⁻⁷ cm²/s (DMSO/0.1 M TBAPF)

Darstellung von 35a (DAB-Fc-16):



Eine Lösung aus 0.38 g (0.23 mmol) DAB-Am-16 und 0.77 g (3.60 mmol) Ferrocenylaldehyd in 50 ml Toluol wird 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wird in 50 ml Ethanol aufgenommen und mit 0.3 g (7.9 mmol) NaBH₄ versetzt und anschließend 4 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wird in 50 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und dreimal mit jeweils 30 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt 35a in Form eines roten, wachsartigen Feststoffes. Ausbeute 0.89 g (0.18 mmol, 78 % der Theorie).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.54 (s br, 28 H, NCH₂CH₂CH₂N und NCH₂CH₂CH₂CH₂N); 1.62 (m, 32 H, NCH₂CH₂CH₂NH); 2.37 (m, 52 H, NCH₂); 2.44 (m, 32 H, NCH₂CH₂CH₂NH); 2.62 (t, 32 H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, NCH₂CH₂CH₂NH); 3.49 (s, 32 H, CpCH₂); 4.10 (s, 32 H, CpH); 4.12 (s, 80 H, CpH); 4.18 (s, 32 H, CpH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.3, 24.6, 27.5 (CH₂CH₂CH₂ und CH₂CH₂CH₂CH₂); 48.3, 49.2, 52.2; 52.4, 53.4 (CH₂NCH₂ und CH₂NHCH₂); 67.7, 68.4, 68.5, 87.0 (Cp-C).

MS (MALDI-TOF, DHB): m/z(%) = 4851 (100) [M⁺].

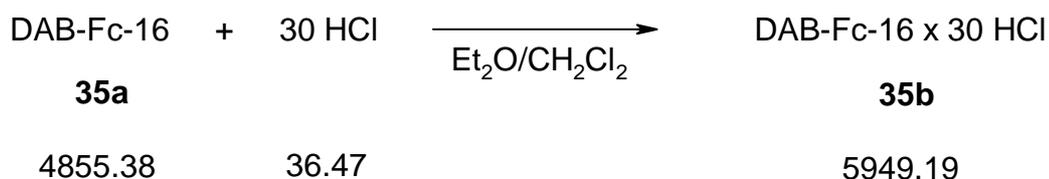
E_{1/2} = 50 mV (CH₂Cl₂/0.1 M TBAPF; gegen Fc/Fc⁺)

NMR-Daten von DAB-Am-16:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.51$ (s br, 32 H, NH_2); 1.52-1.60 (m, 60 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 2.38 (m, 52 H, NCH_2); 2.44 (m, 32 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$); 2.70 (t, 32 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.4, 25.0, 30.7, 30.9$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 40.7 (CH_2NH_2); 51.9, 52.2, 52.3, 52.4, 54.3 (NCH_2).

Darstellung von 35b (DAB-Fc-16 x 30 HCl):



Durch eine Lösung von 0.30 g (6.2×10^{-2} mmol) 35a in 60 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (2:4) wird 60 min HCl geleitet. Aus der klaren, roten Lösung fällt nach kurzer Zeit ein gelber Feststoff aus. Nachdem die HCl-Einleitung beendet ist, wird das Reaktionsgemisch weitere 30 min bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der verbleibende gelbe Feststoff noch dreimal mit jeweils 30 ml Et_2O gewaschen. Ausbeute 0.30 g (5.0×10^{-2} mmol, 81 % der Theorie).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): $\delta = 2.20$ (s br, 64 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 2.96 (s, 32 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$); 3.36 (s br, 84 H, CH_2NHCH_2); 4.07 (s, 32 H, CpCH_2), 4.12 (s, 80 H, CpH); 4.23 (s, 32 H, CpH); 4.50 (s, 32 H, CpH); 9.45 (s, 32 H, NH_2); 11.14 (s, 14 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): $\delta = 17.0, 19.6$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 42.9, 46.1, 49.2 ($\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2$ und CH_2NHCH_2); 68.1, 70.8, 76.5 (Cp-C).

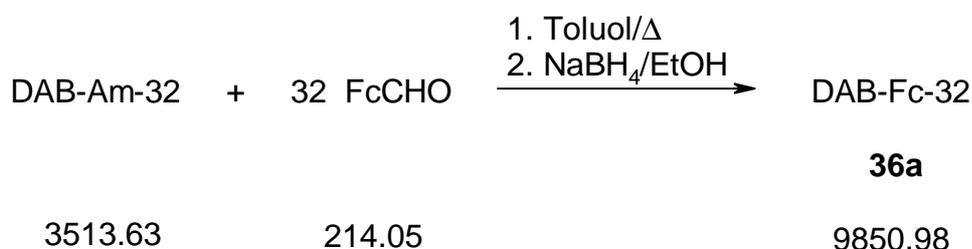
MS (MALDI-TOF, DHB): $m/z(\%) = 4851 (100) [M^+ - 30 \text{ HCl}]$.

$\text{C}_{264}\text{H}_{398}\text{N}_{30}\text{Cl}_{30}\text{Fe}_{16}$ ^[49]	ber. (%): C: 53.30	H: 6.74	N: 7.06
(5949.19 g/mol)	gef. (%): C: 49.07	H: 6.75	N: 6.22
Chlorid (konduktometrisch):	ber. (%): 17.9	gef. (%): 16.7	

$E_{1/2} = 90 \text{ mV}$ (DMSO/0.1 M TBAPF; gegen Fc/Fc⁺)

$D = 3.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ (DMSO/0.1 M TBAPF)

Darstellung von 36a (DAB-Fc-32):



Eine Lösung aus 0.55 g (0.16 mmol) DAB-Am-32 und 1.08 g (5.05 mmol) Ferrocenylaldehyd in 60 ml Toluol wird 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wird in 50 ml Ethanol aufgenommen und mit 0.55 g (14.5 mmol) NaBH₄ versetzt und anschließend 4 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wird in 50 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und viermal mit jeweils 40 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt 36a in Form eines roten, wachsartigen Feststoffes. Ausbeute 1.42 g (0.14 mmol, 88 % der Theorie).

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.53$ (s br, 60 H, CH₂CH₂CH₂ und CH₂CH₂CH₂CH₂); 1.59 (m, 64 H, CH₂CH₂CH₂NH); 2.35 (s br, 116 H, NCH₂); 2.41 (m, 64 H, CH₂CH₂CH₂NH); 2.60 (m, 64 H, CH₂CH₂CH₂NH); 3.47 (s, 64 H, CpCH₂); 4.08 (s, 64 H, CpH); 4.10 (s, 160 H, CpH); 4.16 (s, 64 H, CpH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.3, 27.4$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 48.2, 49.1, 52.4 (CH_2NHCH_2 und $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2$); 67.8, 68.4, 68.5, 86.8 (Cp-C).

MS (MALDI-TOF, DHB): $m/z(\%) = 9540$ br (100) [M^+].

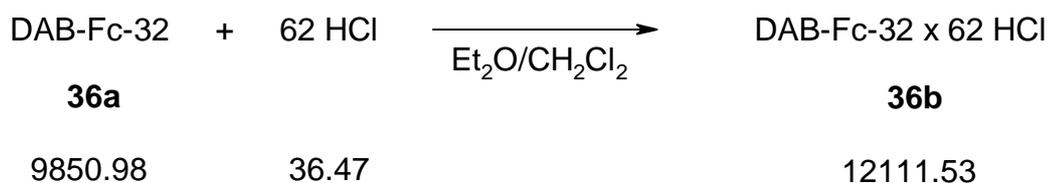
$E_{1/2} = 20$ mV ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$ M TBAPF; gegen Fc/Fc^+)

NMR-Daten von DAB-Am-32:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.33$ (s br, 64 H, NH_2); 1.55 (m, 64 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 2.42 (m, 116 H, NCH_2); 2.42 (m, 64 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$); 2.69 (t, 64 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.4, 24.5, 31.0$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 40.8 (CH_2NH_2); 51.9, 52.2, 52.3, 52.4, 52.6 (NCH_2).

Darstellung von 36b (DAB-Fc-32 x 62 HCl):



Durch eine Lösung von 0.80 g (8.1×10^{-2} mmol) 36a in 70 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (3:4) wird 60 min HCl geleitet. Aus der klaren, roten Lösung fällt nach kurzer Zeit ein gelber Feststoff aus. Nachdem die HCl-Einleitung beendet ist, wird das Reaktionsgemisch weitere 30 min bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der verbleibende gelbe Feststoff noch dreimal mit jeweils 30 ml Et_2O gewaschen. Ausbeute 0.81 g (6.7×10^{-2} mmol, 83 % der Theorie).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6):^[50] $\delta = 2.29$ (s br, 64 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 2.96 (s, 64 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$); 3.40 (s br, 188 H, CH_2NCH_2); 4.03 (s, 64 H, CpCH_2); 4.26 (s, 224 H, CpH); 4.57 (s, 64 H, CpH); 9.45 (s, 64 H, NH_2); 11.14 (s, 30 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 19.7$ (br, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 43.1, 46.1, 49.2 (br, CH_2NHCH_2 und $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2$) 68.8, 70.9, 76.5 (Cp-C).

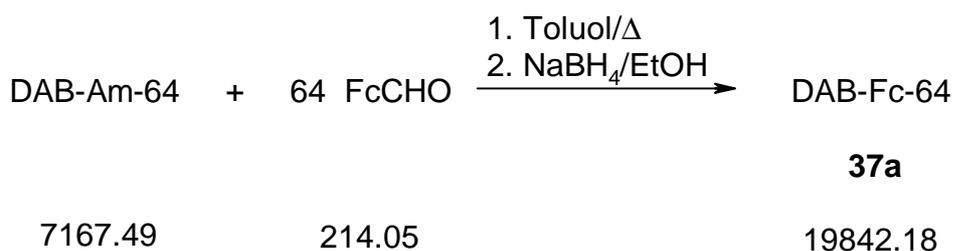
$\text{C}_{536}\text{H}_{814}\text{N}_{62}\text{Cl}_{62}\text{Fe}_{32}$ ^[49]	ber. (%): C: 53.16	H: 6.77	N: 7.17
(12111.53 g/mol)	gef. (%): C: 50.21	H: 7.10	N: 6.55
Chlorid (konduktometrisch):	ber. (%): 18.2	gef. (%): 17.6	

MS (MALDI-TOF, DHB): $m/z(\%) = 9460$ br (100) [M^+].

$E_{1/2} = 90$ mV (DMSO/0.1 M TBAPF; gegen Fc/Fc^+)

$D = 3.1 \times 10^{-7}$ cm^2/s (DMSO/0.1 M TBAPF)

Darstellung von 37a (DAB-Fc-64):



Eine Lösung aus 0.50 g (7.0×10^{-2} mmol) DAB-Am-64 und 0.96 g (4.48 mmol) Ferroceninaldehyd in 70 ml Toluol wird 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wird in 70 ml Ethanol aufgenommen und mit 0.55 g (14.5 mmol) NaBH_4 versetzt und anschließend 4 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wird in 60 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und viermal mit jeweils 30 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und über Na_2SO_4

getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt DAB-Fc-64 in Form eines roten, wachsartigen Feststoffes. Ausbeute 1.29 g (6.5×10^{-2} mmol, 93 % der Theorie).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.52$ (s br, 124 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.58 (m, 128 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); 2.36 (s br, 244 H, NCH_2); 2.41 (m, 128 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); 2.60 (m, 128 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); 3.47 (s, 128 H, CpCH_2); 4.08 (s, 128 H, CpH); 4.10 (s, 320 H, CpH); 4.16 (s, 128 H, CpH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.3, 27.5$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 48.2, 49.2, 52.2 (CH_2NHCH_2 und CH_2NCH_2); 67.8, 68.4, 68.5, 86.9 (Cp-C).

MS (MALDI-TOF, DHB): $m/z(\%) = 18400$ br (100) [M^+].

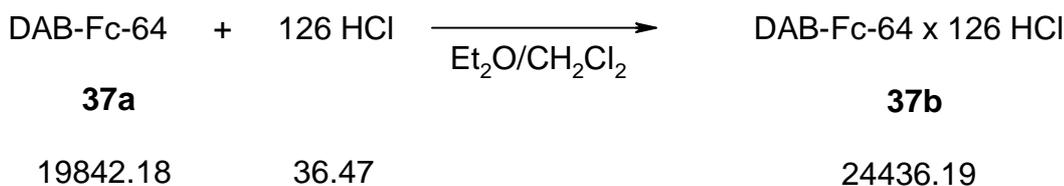
$E_{1/2} = 10$ mV ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$ M TBAPF; gegen Fc/Fc^+)

NMR-Daten von DAB-Am-64:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.37$ (s br, 128 H, NH_2); 1.55 (m, 252 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 2.42 (m, 244 H, NCH_2); 2.42 (m, 128 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$); 2.69 (t, 128 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.5, 24.6, 31.0$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 40.8 (CH_2NH_2); 51.9, 52.2, 52.4, 52.4, 52.7 (NCH_2).

Darstellung von 37b (DAB-Fc-64 x 126 HCl):



Durch eine Lösung von 1.02 g (5.1×10^{-2} mmol) 37a in 80 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (1:1) wird 60 min HCl geleitet. Aus der klaren, roten Lösung scheidet sich nach kurzer Zeit ein braunes Öl ab. Nachdem die HCl-Einleitung beendet ist, wird das Reaktionsgemisch weitere 30 min bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein braune Öl, welches nach längerem Trocknen im Vakuum in einen gelbe Feststoff übergeht. Dieser wird noch dreimal mit jeweils 30 ml Et_2O gewaschen. Ausbeute 1.02 g (4.2×10^{-2} mmol, 82 % der Theorie).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6):^[50] $\delta = 2.31$ (s br, 252 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$);
3.08 (s br, 128 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$); 3.41 (s br, 372 H, CH_2NCH_2); 4.06 (s, 128 H, CpCH_2); 4.28 (s, 448 H, CpH);
4.59 (s, 128 H, CpH); 9.48 (s br, 128 H, NH_2); 11.14 (s br, 60 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): $\delta = 15.1, 19.7$ (br, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$);
43.1, 46.1, 49.0 (br $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2$ und CH_2NHCH_2) 68.8,
70.8, 76.5 (Cp-C).

MS (MALDI-TOF, DHB): $m/z(\%) = 18150$ br (100) [M^+].

$\text{C}_{1080}\text{H}_{1646}\text{N}_{126}\text{Cl}_{126}\text{Fe}_{64}$ ^[49]	ber. (%): C: 53.08	H: 6.79	N: 7.22
(24436.19 g/mol)	gef. (%): C: 52.99	H: 7.07	N: 7.28
Chlorid (konduktometrisch):	ber. (%): 18.3	gef. (%): 18.9	

$E_{1/2} = 90$ mV ($\text{DMSO}/0.1$ M TBAPF; gegen Fc/Fc^+)

$D = 2.4 \times 10^{-7}$ cm^2/s ($\text{DMSO}/0.1$ M TBAPF)

Literatur und Bemerkungen

- [1] (a) A. Togni, T. Hayasgi, *Ferrocenes*, VCH, Weinheim, 1995. (b) Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Auflage, Band 14, Eisen-Organische Verbindungen, Teil A, Ferrocen 1, Springer-Verlag, Berlin, 1974.
- [2] (a) K. Borgwrth, C. Ricken, G. G. Ebling, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1995, 99, 1421-1426. (b) A. J. Bard, G. Denuault, C. Lee, D. Mandler, D. O. Wipf, *Acc. Chem. Res.* 1990, 23, 357-363. (c) M. Ludwig, C. Kranz, W. Schuhmann, H. E. Gaub, *Rev. Sci. Instrum.* 1995, 66, 2857-2860. (d) C. Kranz, H. E. Gaub, W. Schuhmann, *Adv. Mater.* 1996, 8, 634-637. (e) G. Wittstock, W. Schuhmann, *Anal. Chem.* 1997, 69, 5059-5066. (f) M. Hiller, C. Kranz, J. Huber, P. Bäuerle, W. Schuhmann, *Adv. Mater.* 1996, 8, 219-222.
- [3] (a) B. Speiser, *Chem. Unserer Zeit* 1981, 15, 21-26 und 62-67. (b) J. Heinze, *Angew. Chem.* 1984, 96, 823-840. (c) C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 1998. (d) C. M. A. Brett, M. O. Brett, *Electrochemistry: Principles Methods and Applications*, Oxford University Press, 1993. (e) A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Techniques*, Wiley, New York, 1982.
- [4] Die angelegte Zellspannung E_z ist im Falle schlecht leitender Elektrolyte und hoher Meßströme nicht mit der Sollspannung E zwischen Arbeits- und Referenzelektrode identisch. Sie unterscheiden sich um den Betrag IR :
$$E = E_z - IR.$$
- [5] Als Leitsalze werden in der Regel Alkalimetalsalze (z.B. LiCl) für protische Lösungsmittel oder Tetra-n-alkylammoniumsalze (z.B. TBAPF oder TEAP) für aprotische Lösungsmittel in Konzentrationen von ca. 0.1 mol/l eingesetzt. Durch deren Verwendung wird unter anderem die Migration der redoxaktiven Spezies vermieden.
- [6] (a) J. Heinze, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1327-1349. (b) R. M. Wrightman, *Anal. Chem.* 1981, 53, 1125A-1134A. (c) S. Ching, R. Dudek, E. Tabet, *J. Chem. Edu.* 1994, 71, 602-605.
- [7] (a) R. R. Gagné, C. A. Koval, G. C. Lisensky, *Inorg. Chem.* 1980, 19, 2855-2857. (b) A. S. Baranski, W. R. Faecett, C. M. Gilbert, *Anal. Chem.* 1985, 57, 166-170.
- [8] Siehe [3]. Der Aufbau eines elektrochemischen Experiments wird dort im Zusammenhang mit der Cyclovoltammetrie beschrieben.
- [9] C. Batz, *Dissertation*, Universität Bielefeld, 1996.

- [10] (a) T.-Y. Dong, S.-H. Lee, T.-Y. Lee, *Organometallics* **1996**, *15*, 2354-2359. (b) R. Winter, D. T. Pierce, W. E. Geiger, T. L. Lynch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1949-1950. (c) N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877-910.
- [11] Oxidationsströme besitzen gemäß Konvention ein negatives Vorzeichen, Reduktionsströme ein positives. Die *Beträge* beider Ströme sind im reversiblen Fall ausgeglichen.
- [12] Die Standardgeschwindigkeitskonstanten k_0 für den heterogenen Durchtritt (Elektronentransfer vom Molekül zur Elektrode bzw. umgekehrt) ist im reversiblen Fall $> 10^{-1}$ cm/s, im quasireversiblen Fall ist 10^{-1} cm/s $> k_0 > 10^{-5}$ cm/s und im irreversiblen Fall ist $k^0 < 10^{-5}$ cm/s.
- [13] (a) J. Osteryoung, *J. Chem. Edu.* **1983**, *60*, 296-298. (b) D. Krulic, N. Fatouros, M. M: Belamacchi, *J. Electroan. Chem.* **1995**, *385*, 33-38. (c) J. G. Osteryoung, R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 101A-110A. (d) L. Ramaley, M. S. Krause, Jr., *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 1362-1365. (e) siehe [4](e).
- [14] Der gemessene Strom setzt sich aus einem Faraday'schen Anteil, welcher sich proportional zu $t^{-1/2}$ verhält, und einem kapazitiven Teil, welcher sich proportional zu $e^{-t/RC}$ verhält, zusammen. Der Hintergrundstrom entspricht dem kapazitiven Anteil und fließt dadurch, daß sich die Arbeitselektrode beim Anlegen eines Potentials wie ein Kondensator auf- und wieder entlädt. Siehe auch [13].
- [15] (a) D. Albagi, G. Bazan, M. S. Wrighton, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4150-4158. (b) S. Achar, C. E. Immoos, M. G. Hill, V. J. Catalano, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2314-2320.
- [16] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, **1987**.
- [17] (a) J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4248-4253. (b) C. Tanford, *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1961**.
- [18] S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 637-669.
- [19] (a) M. V. Robin, P. Day, *Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247. (b) D. O. Cowan, C. LeVanda, J. Park, F. Kaufmann, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 1-7.
- [20] U. Siemeling, P. Jutzi, E. Bill, A. X. Trautwein, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 151-154.
- [21] S. Barlow, R. Marder, *Chem. Commun.* **2000**, 1555-1562.

- [22] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, S. R. Lovelace, C. Grant, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12683-12695.
- [23] (a) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**. (b) M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 934-955. (c) G. R. Newkome, E. He, C. N. Moorefield, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1689-1746. (d) I. Cuadrado, M. Morán, C. M. Casado, B. Alonso, J. Losada, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 395-445.
- [24] (a) E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155-158. (b) G. R. Newkome, Z.-Q. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2003-2004.
- [25] (a) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1110-1013. (b) M. Sayaraman, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12996-12997.
- [26] D. Vos, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **2000**.
- [27] C. M. Casado, I. Cuadrado, M. Morán, B. Alonso, B. Garcia, B. González, J. Losada, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185-186*, 53-79.
- [28] K. Takada, D. J. Diaz, H. D. Abruna, I. Cuadrado, C. Casado, B. Alonso, M. Morán, J. Losada, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10763-10773.
- [29] S. Nlate, J. Ruiz, V. Sartor, R. Navarro, J.-C. Blais, D. Astruc, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2544-2553.
- [30] siehe [1](b).
- [31] O. Hatozaki, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *420*, 195-199.
- [32] O. Hatozaki, F. C. Anson, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8448-8453.
- [33] Siehe [1](b).
- [34] (a) M. Bangel, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1997**. (b) S. Bradley, P. C. McGowan, K. A. Oughton, M. Thornton-Pett, M. E. Walsh, *Chem. Commun.* **1999**, 77-78.
- [35] C. R. Hauser, J. K. Lindsay, D. Lednicer, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 358-360.
- [36] H. Schottenberger, M. Buchmeister, J. Polin, K.-E. Schwarzthans, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*, 1524-1532.

- [37] Das aus dem (2-Chlorethyl)-N,N-dimethylammoniumchlorid durch Reaktion mit NaOH freigesetzte 1-Chlor-2-N,N-dimethylaminoethan enthält stets geringe Mengen Wasser. Es muß nach der Freisetzung sofort weiter umgesetzt werden und läßt sich deshalb nicht trocknen. Die Verbindung polymerisiert bereits bei Raumtemperatur sehr schnell; siehe auch [34](a). Bei der Reaktion mit Monolithioferrocen entsteht Ferrocen als Nebenprodukt.
- [38] Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Band XI/2 Stickstoffverbindungen III, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1958.
- [39] Der $E_{1/2}$ -Wert für Cp^*_2Fe beträgt in DMSO/0.1 M TBAPF -480 mV (vs. Fc/Fc⁺).
- [40] (a) M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angew. Chem.* 1997, 109, 1559-1562. (b) M. W. P. L. Baars, R. Kleppinger, M. H. J. Koch, S.-L. Yeu, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* 2000, 112, 1341-1344. (c) N. Feeder, J. Geng, P. G. Goh, B. F. G. Johnson, C. M. Martin, D. S. Shephard, W. Zhou, *Angew. Chem.* 2000, 112, 1727-1730. (d) siehe [27]. (e) Internet-Auftritt von DSM: <http://www.dsm.nl/astramol/>.
- [41] Das Halbstufenpotential von Ferrocenylaldehyd beträgt in CH_2Cl_2 /0.1 M TBAPF $E_{1/2} = 310$ mV (vs Fc/Fc⁺).
- [42] Der Diffusionskoeffizient für Ferrocen in DMSO/0.1 M TEAP beträgt 6.5×10^{-6} cm²/s, siehe [3](b). Für das System DMSO/0.1 M TBAPF konnte relativ dazu ein Wert von 6.7×10^{-6} cm²/s ermittelt werden.
- [43] Der D-Wert für Acetylferrocen wurde durch Cyclovoltammetrie mit einer Mikroelektrode (Platin, $d = 10$ µm) ermittelt, um zusätzlich den Diffusionskoeffizienten eines Ferrocens mit einer Molmasse zwischen der von Verbindung 23 und der des Ferrocens aufführen zu können.
- [44] Die Kraftfeldrechnungen wurden mit Hyperchem 5.02 auf MM+ Niveau auf einem PC durchgeführt. Der Gradient für die Geometrieoptimierung beträgt < 0.1 kcal/(Åmol). Da das Programm nicht zur Berechnung von Verbindungen mit schweren Atomen (Ferrocenyl-Fragmenten) geeignet ist, sind diese gegen einfache organische Adamantyl-Substituenten ausgetauscht worden.
- [45] S. Heinen, L. Walder, *Angew. Chem.* 2000, 112, 811-814.
- [46] Autorenkollektiv um H. G. O. Becker, *Organikum*, 18. berichtigte Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1990.

- [47] G. Jander, E. Blasius, *Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum*, 12. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1987.
- [48] Eine befriedigende Elementaranalyse kann von dieser Verbindung nur dann erhalten werden, wenn bei der Berechnung des C-, H- und N-Wertes entsprechend der hygroskopischen Eigenschaften von Ammoniumsalzen die Anwesenheit von Wasser berücksichtigt wird. Siehe auch: (a) S. Wagner, *Dissertation*, Universität Bielefeld, 1999. (b) E. V. Dehmlow, S. Wagner, A. Müller, *Tetrahedron* 1999, 55, 6335-6346.
- [49] Das Ergebnis der Elementaranalyse ist aufgeführt, obwohl diese Verbindung in der Lage ist, kleinere Moleküle (die bei der Synthese verwendeten Lösungsmittel CH_2Cl_2 und Et_2O) einzuschließen. Die entsprechenden Signale können im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet werden. Siehe auch [29].
- [50] Das Spektrum ist bei 100 °C aufgenommen. Die angegebenen Signale für die NH- und NH_2 -Protonen können nur in den Raumtemperaturspektren beobachtet werden.

Kapitel 2

Substituierte Ferrocene als elektrochemische, molekulare Sensoren

Einleitung

Das Ziel eines elektrochemischen Experiments ist in der Regel, entweder Redoxpotentiale zu bestimmen und diese mit den Eigenschaften eines Moleküls zu korrelieren oder eine durch einen elektrochemischen Prozeß induzierte Reaktion zu untersuchen. Allerdings sind elektrochemische Methoden nicht nur hierfür gut geeignet.

Neue Entwicklungen im Bereich der Methodik als auch die Verbesserung der Empfindlichkeit bekannter Techniken eröffnen der Elektrochemie den Zugang zu immer mehr Forschungsgebieten. Eine schnell wachsende Disziplin ist die supramolekulare Elektrochemie. Sie beschäftigt sich mit der elektrochemisch induzierten supramolekularen Aggregation. Um einen solchen Prozeß zu ermöglichen, müssen Moleküle mit speziellen Eigenschaften synthetisiert werden. Diese müssen in der Lage sein, Wechselwirkungen mit anderen Verbindungen einzugehen. Die Wechselwirkung sollte jedoch abhängig vom Oxidationszustand einer der interagierenden Komponenten sein, so daß diese je nach Belieben „an-“ bzw. „ausgeschaltet“ werden kann.^[1]

Ein redoxaktives Wirtmolekül, welches in Abhängigkeit von seinem Oxidationszustand unterschiedliche Affinitäten zu seinem Gast besitzt, wird als Redoxschalter bzw. Redoxsensor bezeichnet.^[2]

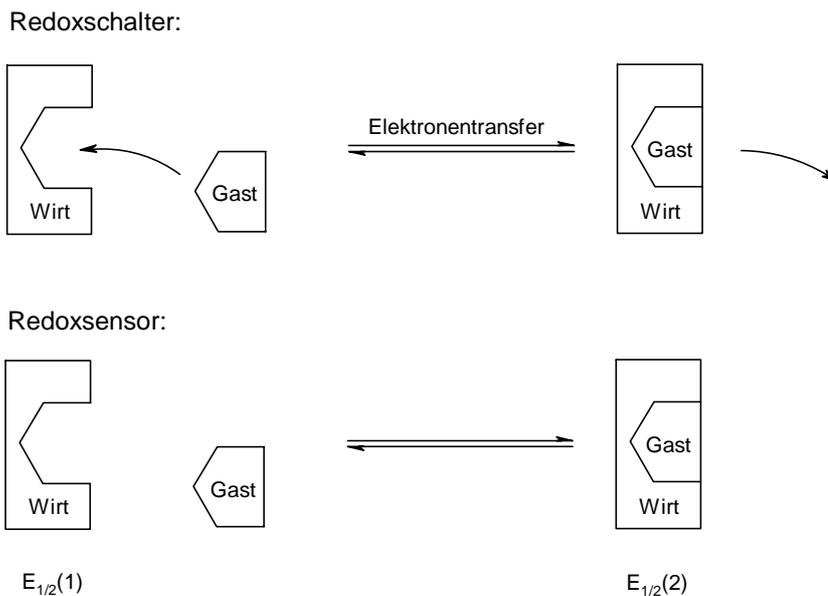


Abb. 2.1: Wirt-Gast-System als Redoxschalter bzw. Redoxsensor.

Die Existenz dieser beiden Begriffe zeigt, daß dieser Bereich der Elektrochemie aus zwei verschiedenen Blickwinkeln betrachtet werden kann. Zum einen dient hier die Elektrochemie im Falle des Redoxschalters als Auslöser einer Wechselwirkung, und zum anderen kann sie im Falle des Redoxsensors als Detektor in einem Wirt-Gast-System genutzt werden.

Ziel der in diesem Kapitel beschriebenen Arbeiten ist die Untersuchung der Sensor-Eigenschaften Donor-substituierter Ferrocene sowie deren Darstellung. Des weiteren wird der Einfluß von chemischen Modifikationen auf die elektrochemischen Eigenschaften des Redoxzentrums beschrieben.

Bisheriger Kenntnisstand

Im folgenden wird zunächst die Funktionsweise eines Redoxschalters bzw. Redoxsensors und dessen elektrochemische Charakteristik erläutert. Anschließend erfolgt die Beschreibung ausgewählter Beispiele verschiedener Sensor-Systeme, die auf unterschiedlichen redoxaktiven Molekülen basieren. Detaillierte elektrochemische Untersuchungen an zwei Ferrocenyl-Sensoren werden im letzten Teil dieses Abschnitts vorgestellt.

Das Prinzip eines Redoxsensors/Redoxschalters

Ein elektrochemischer Sensor bzw. Schalter besteht aus einer redoxaktiven Einheit, welche mit einem Rezeptor verbunden ist.

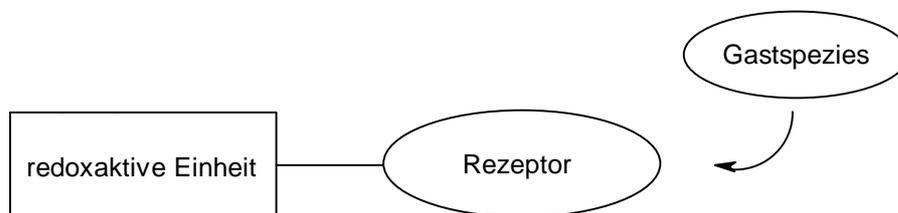


Abb. 2.2: Schematischer Aufbau eines elektrochemischen Sensors.

Die Affinität der oxidierten bzw. reduzierten Form dieses Moleküls gegenüber einer Gastspezies ist dabei unterschiedlich. Der Sensor muß zusätzlich folgende Eigenschaften besitzen: Zum einen sollte die redoxaktive Einheit elektrochemisch reversibel oxidierbar bzw. reduzierbar sein, zum anderen muß der Rezeptor eine starke Wechselwirkung mit der Gastspezies eingehen. Nur wenn diese beiden Bedingungen erfüllt sind, geben die komplexierte und die freie Form des Sensors zwei unterschiedliche Redoxsignale im Voltammogramm.

In vielen Fällen ist die Wechselwirkung zwischen Sensor und Gastspezies (häufig Ionen) rein elektrostatischer Natur. Die durch diese Wechselwirkung bewirkte Halbstufenpotentialänderung des Sensors ist einerseits von seinen eigenen Redoxeigenschaften und andererseits von der Ladung der Gastspezies abhängig. In Tabelle 2.1 sind die zu erwartenden Änderungen der Affinitäten im Sensorsystems in Abhängigkeit von den Charakteristika der gebundenen Spezies und des Sensors selbst angegeben.^[3]

Redoxeinheit	Gastspezies	Veränderung der Affinität zur Gastspezies
reduzierbar	Kation	Reduktion verstärkt Affinität zum Kation
reduzierbar	Anion	Reduktion verringert Affinität zum Anion
oxidierbar	Kation	Oxidation verringert Affinität zum Kation
oxidierbar	Anion	Oxidation verstärkt Affinität zum Anion

Tabelle 2.1: Einfluß einer Redoxreaktion auf die Wechselwirkung zwischen Sensor und Gastspezies.

Ein solches elektrochemisch schaltbares System, bestehend aus Sensor und Gastspezies, läßt sich mit Hilfe eines einfachen Schemas erklären. Dabei soll angenommen werden, daß der Sensor reversibel einfach oxidierbar ist und daß dessen Affinität zum Gastmolekül in seiner reduzierten Form größer ist. In Abbildung 2.3 ist zu erkennen, daß der Sensor S sowohl als Neutramolekül als auch als Monokation in der Lage ist, mit dem Gast G einen Komplex zu bilden.

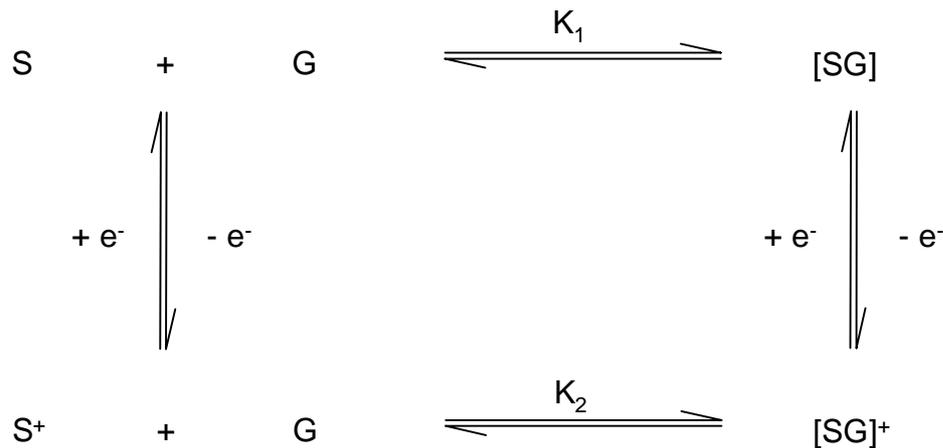


Abb. 2.3: Prinzip eines elektrochemischen Sensors.

Die Stabilität der Komplexe wird durch die Bindungskonstanten K_1 und K_2 charakterisiert. Da die Affinität des reduzierten Sensors zur Gastspezies größer ist als die der oxidierten Form, ist K_1 viel größer als K_2 . Der Quotient aus K_1 und K_2 , K_1/K_2 , wird als Bindungsverstärkung bezeichnet. In einem voltammetrischen Experiment entscheidet nun der Wert von K_1 , ob S oder [SG] an der Elektrodenoberfläche oxidiert wird. Ist K_1 groß, so wird der Komplex [SG] oxidiert. Im Falle eines kleinen K_1 -Wertes wird hingegen S oxidiert.

Die Bindungsverstärkung läßt sich im Falle großer K_1 -Werte ($K_1 > 10^4 \text{ M}^{-1}$) mit Hilfe der Redoxpotentiale des Sensors $E_{1/2}(1)$ und des Sensor-Gast-Komplexes $E_{1/2}(2)$ ermitteln. Es gilt folgender Zusammenhang:

$$\frac{K_1}{K_2} = \exp\left[\frac{F(E_{1/2}(1) - E_{1/2}(2))}{RT}\right] = \exp\left[\frac{F\Delta E_{1/2}}{RT}\right] \quad (1)$$

F: Faraday-Konstante; R: Gaskonstante; T: Temperatur.

In den folgenden Tabellen sind beispielhaft einige $\Delta E_{1/2}$ -Werte für unterschiedliche Bindungskonstanten K_1 und K_2 aufgeführt, welche durch Computer-Simulation ermittelt wurden.^[3]

K_1	K_2	K_1/K_2	$\Delta E_{1/2}$
1×10^6	1000	1000	180 mV
1×10^6	5000	200	140 mV
1×10^6	1×10^4	100	120 mV
1×10^6	5×10^4	20	80 mV

Tabelle 2.2: $\Delta E_{1/2}$ -Werte für große K_1 .

Wie in Tabelle 2.2 zu sehen ist, ist selbst für große K_1 -Werte bei einem kleinem Quotienten K_1/K_2 nur eine kleine Änderung des Halbstufenpotentials zu erwarten.

K_1	K_2	K_1/K_2	$\Delta E_{1/2}$
1000	1	1000	~0 mV
1×10^4	10	1000	50 mV
1×10^5	100	1000	100 mV
1×10^6	1000	1000	180 mV
1×10^7	1×10^4	1000	180 mV

Tabelle 2.3: $\Delta E_{1/2}$ -Werte bei konstantem K_1/K_2 .

Ist die oben genannte Voraussetzung einer starken Wechselwirkung zwischen Rezeptor und Gastspezies nicht erfüllt (K_1 ist klein), so ist selbst bei einem großen Quotienten K_1/K_2 keine bzw. eine nur kleine Änderung des Halbstufenpotentials zu messen. In Tabelle 2.3 sind die $\Delta E_{1/2}$ -Werte für unterschiedliche K_1 bei konstantem K_1/K_2 aufgeführt. Im Sensor-System müssen also gleichzeitig zwei Bedingungen erfüllt sein, damit ein hoher $\Delta E_{1/2}$ -Wert im elektrochemischen Experiment beobachtet wird: Sowohl der Betrag von K_1 als auch der von K_1/K_2 muß groß sein.

Das oben beschriebene System besteht aus genau einem Rezeptor, welcher mit genau einer Gastspezies eine Wechselwirkung eingehen kann. Ein Sensor kann jedoch auch sowohl aus mehreren Redoxeinheiten, die an einen Rezeptor gebunden sind, als auch aus einer Redoxeinheit, die mit mehreren Rezeptoren verbunden ist, bestehen (Abb. 2.4). Besonders letztere zeigen interessante elektrochemische Sensor-Eigenschaften, da konsekutiv mit mehreren Gastspezies Wechselwirkungen eingegangen werden können.^[4]

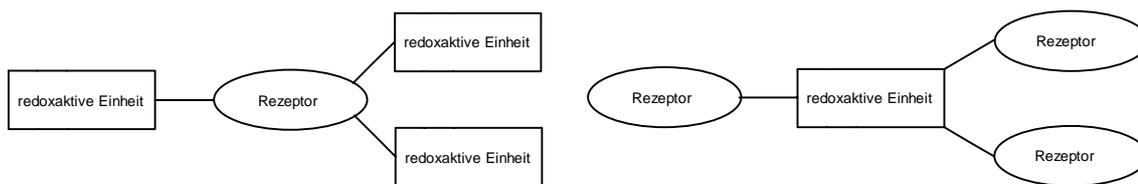


Abb. 2.4: Sensor-Systeme mit unterschiedlicher Anzahl an redoxaktiven Einheiten bzw. Rezeptoren.

Beispiele für Redoxsensoren mit unterschiedlichen chemischen und elektrochemischen Eigenschaften

Neben den oben beschriebenen elektrochemischen Eigenschaften sollte eine redoxaktive Einheit auch chemisch einige Voraussetzungen erfüllen: So sollte sie leicht derivatisierbar sein, um Verknüpfungen mit möglichst vielen unterschiedlichen Rezeptoren zu ermöglichen. Besonders geeignete Verbindungen sind unter anderem Nitroaromaten, Chinone und Metallocene. Daher basieren viele in der Literatur beschriebene Redoxschalter bzw. Redoxsensoren auf diesen Bausteinen.

Redoxsensoren mit Nitroaromaten als redoxaktive Einheit

In nicht protischen Solventien können Nitroaromaten elektrochemisch zweifach konsekutiv reduziert werden. Beide Reduktionsschritte sind dabei reversibel. Da im Radikalanion die negative Ladungsdichte an der Nitrofunktion sehr groß ist, kann diese in einem Sensor System als zusätzliche Donorfunktion für eine kationische Gastspezies betrachtet werden. Die meisten auf nitroaromatischen Redoxeinheiten basierenden Sensoren besitzen als Rezeptoren Makrozyklen wie z.B. Kronenether. Folglich zeigen diese Systeme eine große Affinität zu Kationen, welche durch Reduktion noch gesteigert wird.^[3]

G.W. Gokel et al. und L. Echegoyen et al. 1983 haben die Synthese und die elektrochemischen Sensor-Eigenschaften zweier auf Nitroanisolen basierenden Lariatethern **1** und **2** beschrieben.^[5]

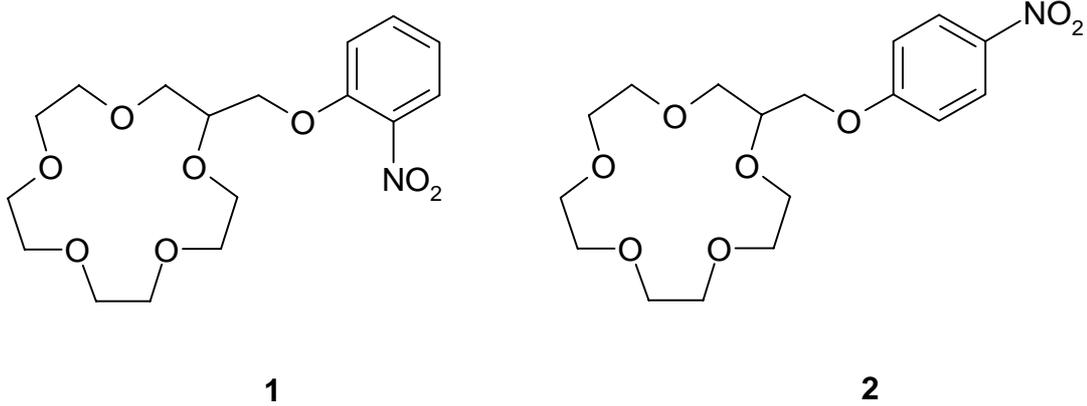


Abb. 2.5: Lariatether **1** und **2**.

Beide Systeme reagieren mit einer kathodischen Verschiebung des Redoxpotentials um bis zu 140 mV auf die Anwesenheit von Na^+ Ionen. Die Wechselwirkung des Kations mit **1** ist dabei aufgrund einer möglichen Koordination der Nitro-Funktion zur Gastspezies stärker ausgeprägt als die von **2**.

Durch Variation der Größe der Makrozyklen und deren Substitutionsmuster konnten von derselben Arbeitsgruppe Sensoren dargestellt werden, die in der Lage sind, neben Na^+ auch Li^+ und K^+ zu binden.^[6]

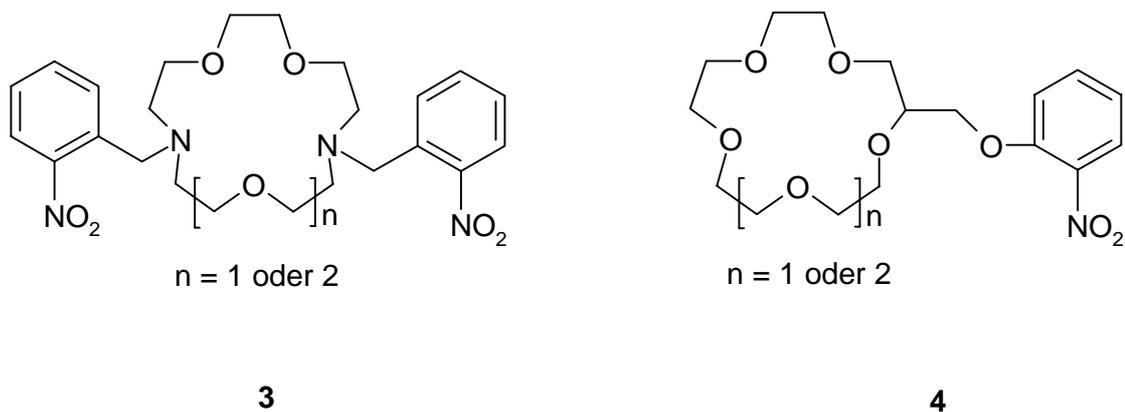


Abb. 2.6: Redoxsensoren für Li^+ , Na^+ und K^+ .

Je nach Sensor-Kation-Kombination beträgt die kathodische Verschiebung des Halbstufenpotentials von **3** und **4** (für den ersten Reduktionsschritt) von 70 mV bis zu 380 mV. Das entspricht einer Bindungsverstärkung von 15 (70 mV) bis zu 2.6×10^6 (380 mV).

Redoxsensoren mit Chinonen als redoxaktive Einheit

Chinone lassen sich in aprotischen Lösungsmitteln elektrochemisch zweifach reduzieren. Die beiden Elektronentransferschritte sind reversibel. Da die Synthese bzw. Derivatisierung von Chinonen zum Teil sehr kompliziert ist, ist die Vielfalt der bekannten Rezeptor/Chinon Kombinationen gering.^[3] Auch hier basieren viele Sensoren auf makrozyklischen Systemen und gehen eine starke Wechselwirkung mit Kationen ein, welche durch eine Reduktion weiter verstärkt wird.

Die meisten in der Literatur beschriebenen Verbindungen diesen Typs stellen wieder Sensoren für Alkalimetallkationen dar. Die Sensoren **5** und **6** in Abbildung 2.7 sind Beispiele dafür.^[7]

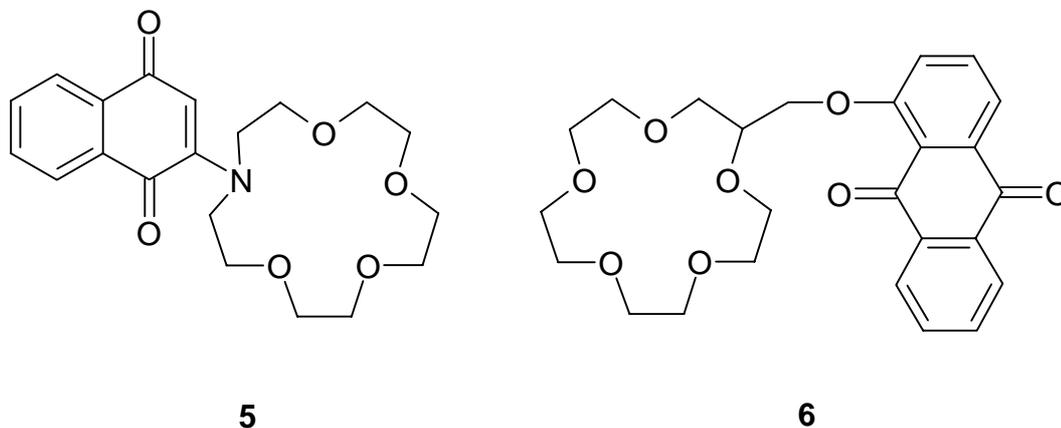


Abb. 2.7: Sensoren mit Naphtho- (**5**) bzw Anthrachinon (**6**) als redoxaktiver Einheit.

Quantitative elektrochemische Untersuchungen an **6** zeigen, daß die Änderung des Redoxpotentials sowohl des ersten als auch des zweiten Reduktionsschrittes stark vom gebundenen Kation abhängt. Durch die aus den zwei verschiedenen Redoxprozessen ermittelten Potentialverschiebungen ist die Berechnung der zwei unterschiedlichen Bindungsverstärkungen K_2/K_1 und K_3/K_2 möglich. Dabei wird folgendes Bindungsschema angenommen:

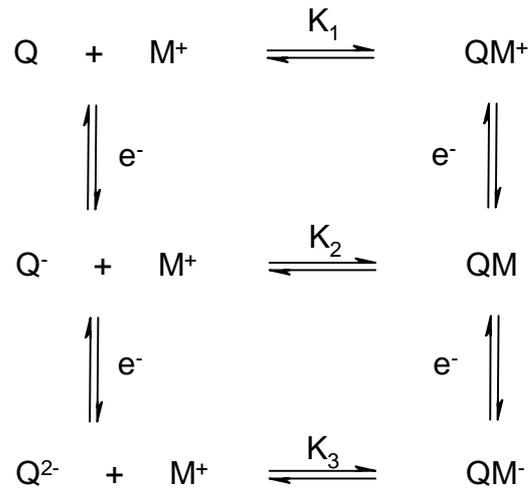


Abb. 2.8: Bindungsschema für **6**. Chinon(Q)/Alkalimetallkation (M^+).

Die Bindungsverstärkungen liegen jeweils im Bereich von 10^2 bis 10^3 , was mit $\Delta E_{1/2}$ -Werten von ca. 100 bis 200 mV einhergeht.

In weiteren auf Chinon-Derivaten basierenden Sensoren ist das Chinon selbst Bestandteil des Rezeptors, so daß die eine der beiden Keto-Funktionen an der Wechselwirkung zum Gast beteiligt ist. In Abbildung 2.9 sind zwei Beispiele (**7** und **8**) hierfür aufgezeigt.^[8]

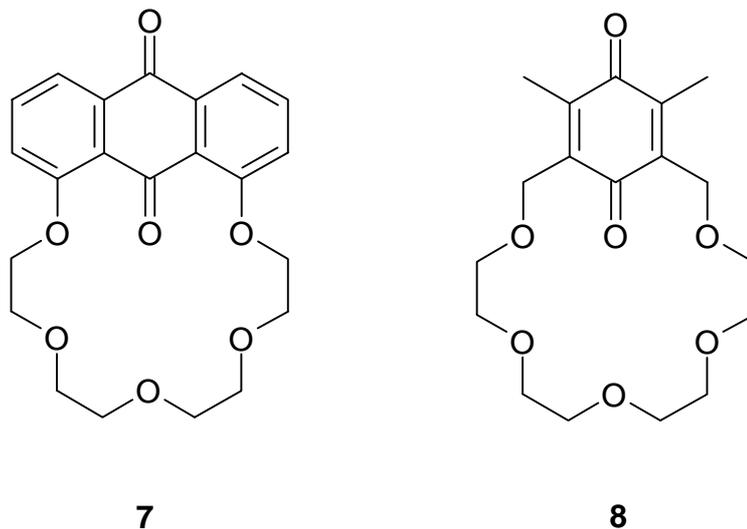


Abb. 2.9: Chinone **7** und **8** mit redoxaktiver Einheit als Teil des Rezeptors.

Solche Sensoren zeigen eine besonders hohe Affinität zu den komplexierten Gastspezies, was sich in hohen $\Delta E_{1/2}$ -Werten widerspiegelt.

Redoxsensoren mit Metallocenen als redoxaktiver Einheit

Die weitaus größte Anzahl der in der Literatur beschriebenen Sensoren besitzen Metallocene als redoxaktive Einheit, wobei Ferrocen als redoxaktive Komponente dabei eine führende Rolle einnimmt.^[3] Dies liegt hauptsächlich daran, daß Ferrocen hervorragende elektrochemische Eigenschaften besitzt. Der Elektronentransfer ist in nahezu allen Solventien im Rahmen der Zeitskala eines elektrochemischen Experiments reversibel. Des weiteren läßt sich Ferrocen leicht derivatisieren, was den Zugang zu vielen Sensor-Systemen mit unterschiedlichen Eigenschaften ermöglicht.^[9]

Im Gegensatz zu den bereits oben vorgestellten Systemen, die auf Chinonen bzw. Nitroaromaten basieren, sind bei den Metallocen-Sensoren auch solche bekannt, die eine Wechselwirkung mit Anionen oder neutralen Molekülen eingehen.^[10] Im allgemeinen ist jedoch die Wechselwirkung zu diesen Gastspezies viel schwächer, so daß deren elektrochemische Detektion auf Grund der zu erwartenden geringen $E_{1/2}$ -Änderung des Sensors mit Schwierigkeiten verbunden ist. Anionen wirken durch ihr kleineres Ladung/Radius-Verhältnis im Vergleich zu Kationen nicht so stark polarisierend. Bei neutralen Molekülen ist dieser Effekt überhaupt nicht mehr vorhanden, so daß hier andere Arten von Wechselwirkungen (z.B. Wasserstoffbrücken) im Vordergrund stehen.

Metallocen-Redoxsensoren für Anionen

Das erste Beispiel eines Redoxsensors für Anionen wurde 1992 von P.D. Beer et al. veröffentlicht. Als redoxaktive Einheit wurde dabei das Cobaltocenium-Kation verwendet. In Verbindung **9** sind drei dieser Bausteine durch Amid-Bindungen mit einem Aromaten verbunden.^[11]

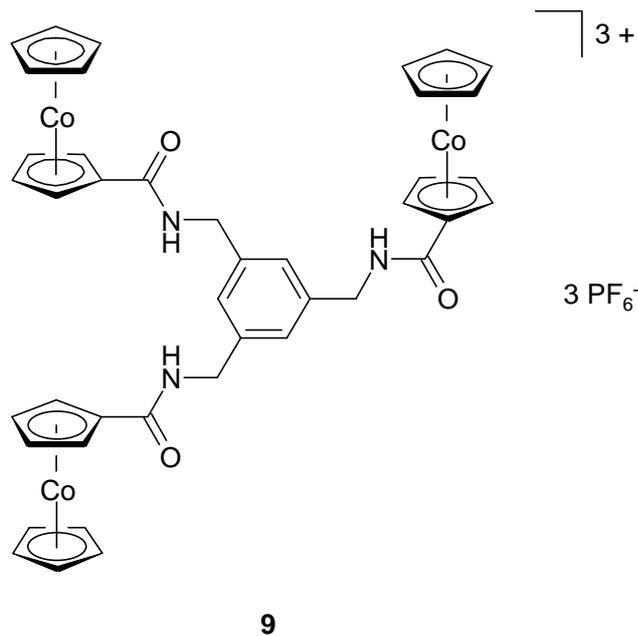


Abb. 2.10: Redoxaktiver Anionen-Sensor **9** für Cl^- und F^- .

In elektrochemischen Experimenten konnte gezeigt werden, daß **9** unterschiedlich starke Affinitäten zu Chlorid und Fluorid besitzt. Je nach anwesendem Anion verschiebt sich das Halbstufenpotential bei einer Reduktion des Sensors kathodisch um 30 mV (Cl^-) bzw. 55 mV (F^-). Neben der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen dem Anion und den Cobaltocenium-Kationen wurde auch die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zur NH-Funktion ^1H -MNR-spektroskopisch nachgewiesen. Die Chlorid-Sensoren **10** und **11** mit Ferrocensystemen als redoxaktiven Einheiten konnten von R.H. Crabtree et al. dargestellt werden.^[12]

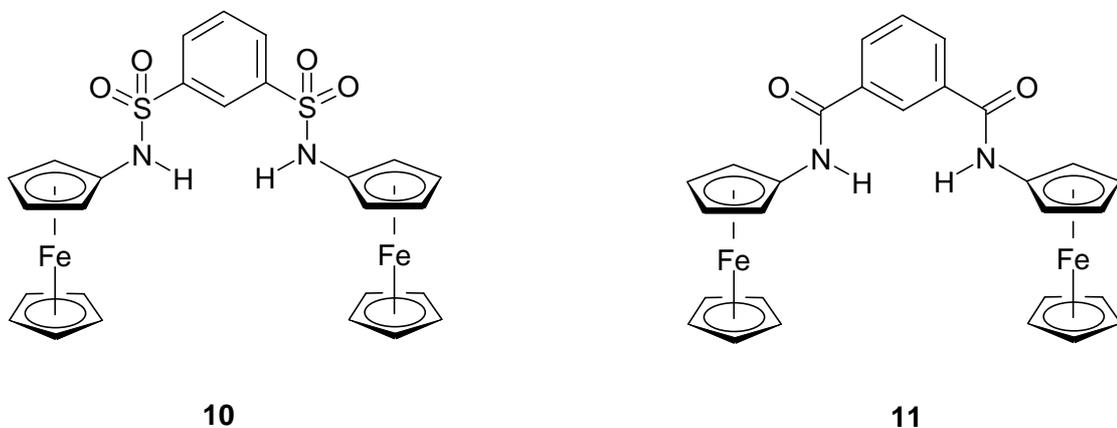
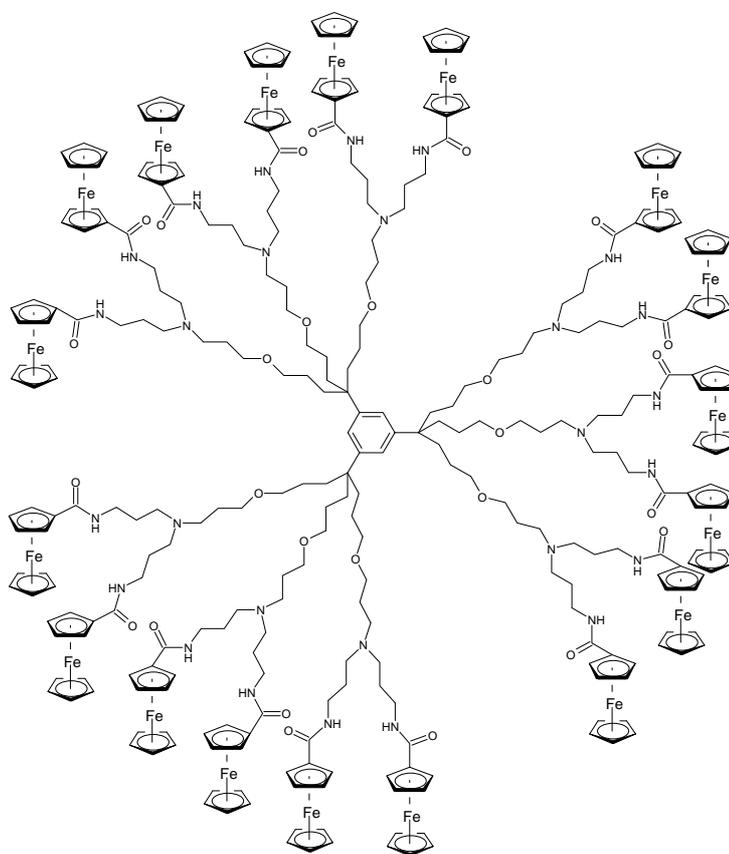


Abb. 2.11: Chlorid-Sensoren **10** und **11**.

In diesem Fall weist eine kathodische Verschiebung des Redoxpotentials von nur 20 mV jedoch auf eine nur schwache Wechselwirkung zwischen Wirt- und Gast-Spezies im Sensor-System hin.

D. Astruc et al. nutzten Dendrimere als supramolekulare Redoxsensoren.^[13] Sie konnten zeigen, daß höhere Generationen ihres Dendrimers eine stärkere Wechselwirkung mit den Gastspezies eingehen. Dieses auch als „dendritic effect“ bezeichnete Phänomen wurde an Multiferrocenyl-Dendrimersystemen untersucht, die bis zu 18 Ferrocen-Einheiten besitzen. Eine der beschriebenen Verbindungen (**12**) ist in Abbildung 2.12 gezeigt.^[14]



12

Abb. 2.12: Ferrocenyl-Dendrimer **12** als Redoxsensor für Anionen.

Als Rezeptoren fungieren in dieser Verbindungsklasse Amid-Funktionen, welche Wasserstoffbrücken zu Dihydrogenphosphat, Hydrogensulfat, Chlorid und Nitrat ausbilden können. Die maximale kathodische Potentialverschiebung beträgt 150 mV.

Metalloce-Redoxsensoren für neutrale Moleküle

In der Literatur sind bislang nur wenige Metalloce-Redoxsensoren für neutrale Moleküle beschrieben worden.

J.H.R. Tucker et al. funktionalisierten Ferrocen-Derivate mit ein bzw. zwei Amidopyridyl-Gruppen. Die so dargestellten Verbindungen **13** und **14** sind in der Lage, Wasserstoffbrücken zu Mono- und Dicarbonsäuren auszubilden.^[15]

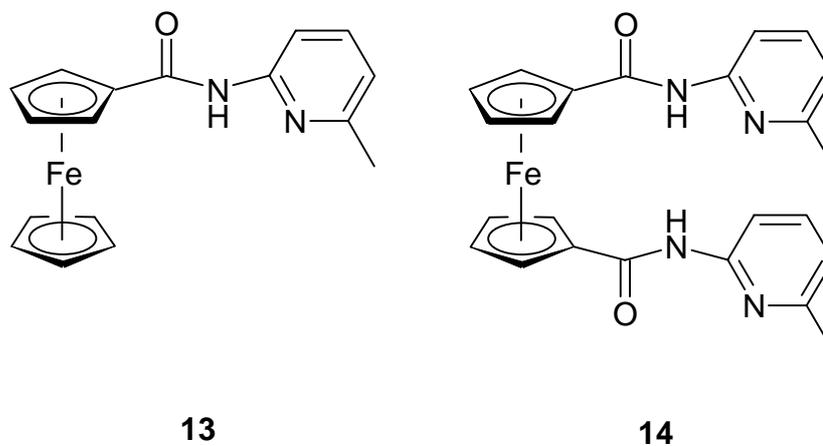


Abb. 2.13: Redoxsensoren **13** und **14** für Mono- und Dicarbonsäuren.

Die Wechselwirkung mit den Carbonsäuren bewirkt eine kathodische Verschiebung des Halbstufenpotentials von **13** und **14**. Je nach Sensor-Gast-Kombination werden Maximalwerte von 25 mV für **13** und 85 mV für **14** erreicht.

Chirale Ferrocenylborsäure-Derivate konnten von der Arbeitsgruppe um S. Shinkai dargestellt und elektrochemisch untersucht werden. Es zeigte sich, daß die Verbindungen **15** und **16** als Redoxsensoren für Saccharide genutzt werden können.^[16]

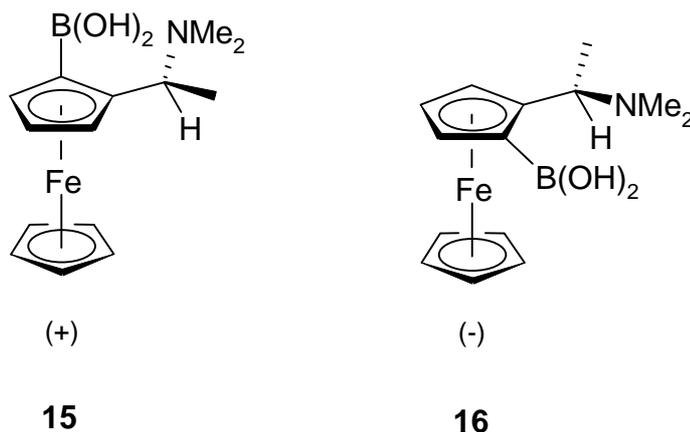


Abb. 2.14: Redoxsensoren für Saccharide.

Die Stereoisomere **15** und **16** besitzen unterschiedliche Affinitäten zu den einzelnen Zuckern. Beispielsweise führt die Ausbildung von Wasserstoffbrücken von **16** zu D-Sorbitol zu einer Verringerung seines Oxidationspotentials um 50 mV. Eine Wechselwirkung zwischen **15** und D-Sorbitol kann elektrochemisch nicht detektiert werden.

Metalloce-Redoxsensoren für Kationen

Die meisten in der Literatur beschriebenen Metalloce-Sensoren sind Sensoren für kationische Gastspezies. Dadurch, daß Kationen im Gegensatz zu Anionen stärker polarisierend wirken, ist auch dann noch eine Wechselwirkung zwischen Sensor und Gast zu detektieren, wenn Rezeptor und redoxaktive Einheit über einen Spacer voneinander getrennt sind. Diese Eigenschaft ermöglicht die Darstellung und Untersuchung einer großen Anzahl von unterschiedlich verknüpften Rezeptor/Redoxeinheit-Kombinationen.

Die frühen Beispiele dieses Typs von Sensor sind die Ferrocenmakrocyclen und Kryptandenschalter. Metalloce und Makrocyclen können dabei auf verschieden Art und Weise miteinander verbunden sein.

Besonders starke Wechselwirkungen zu Kationen besitzen Sensoren, in denen die Cyclopentadienyl-Liganden des Metalloce Cyclophan-artig über einen Kronenether bzw. Aza-Kronenether überbrückt sind.

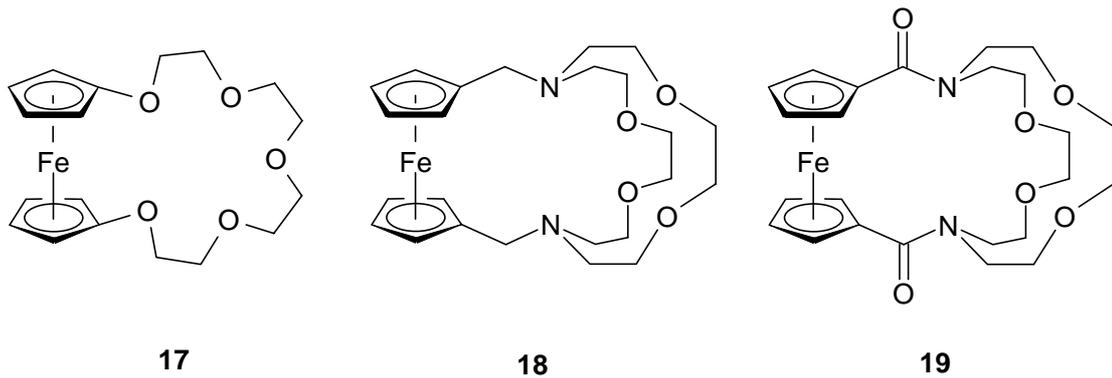


Abb. 2.15: Redoxsensoren für Kationen.

Die Sensoren in Abbildung 2.15 besitzen eine starke Affinität zu Alkali- und Erdalkalimetallkationen. Der Unterschied des Halbstufenpotentials des komplexierenden und nicht komplexierenden Sensors beträgt je nach Gastspezies bis zu 300 mV.^[17]

Besonders interessante Eigenschaften besitzen Sensoren, die mehr als nur einen Rezeptor besitzen. Sie sind in der Lage, mehrere Gastspezies zu binden. Beer et al. konnten zeigen, daß Ferrocen-Redoxsensoren mit zwei Aza-Kronenether-Substituenten (**20** und **21**) in der Lage sind, Alkalimetallkationen in unterschiedlichen Konformationen zu komplexieren.^[18]

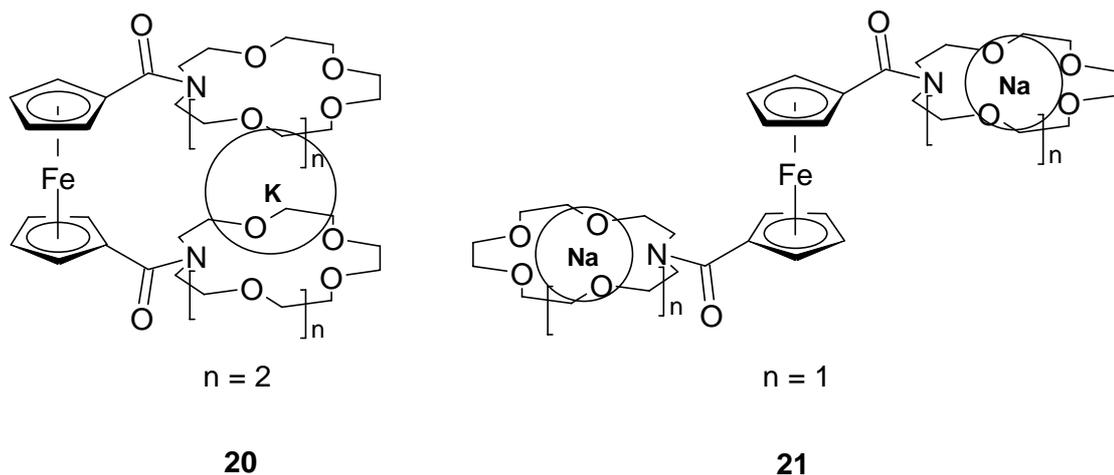
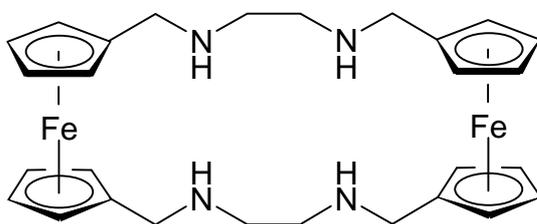


Abb. 2.16: Mögliche Konformationen von Bis-aza-kronenether-substituierten Ferrocenen beim Komplexieren von Kationen

Die im Vergleich zu den Sensoren aus Abbildung 2.15 größere Entfernung der Kationen zum Ferrocen führt zu einer schwächeren Wirt-Gast-Wechselwirkung. Dies hat eine geringere anodische Verschiebung des Redoxpotentials der Verbindungen zur Folge.

Redoxsensoren, die andere als die oben verwendeten Makrozyklen als Rezeptor besitzen, basieren häufig auf stickstoff- bzw. schwefelhaltigen Systemen. Durch diese Variation der Substituenten können so auch Sensoren für Übergangsmetallkationen maßgeschneidert werden.

Die von Martínez-Máñez dargestellte Verbindung **22** besitzt eine pH-abhängige Affinität zu Cadmium, Blei und Quecksilber Ionen (jeweils M^{2+}).^[19]



22

Abb. 2.17: Redoxsensor für Cd^{2+} , Pb^{2+} und Hg^{2+} .

Die Komplexierung eines Hg^{2+} Kations bewirkt allerdings lediglich eine anodische Verschiebung des Redoxpotentials von **22** um 50 mV.

Werden Heterocyclen mit Ferrocenen kombiniert, so entstehen Redoxsensoren, die besonders hohe Affinitäten zu Metallkationen besitzen. Ein von Hall et al. synthetisierter Sensor **23** besitzt zwei Bipyridyl-Substituenten als Rezeptoren, welche über ein Schwefelatom mit dem Ferrocenmolekül verbunden sind.^[20]

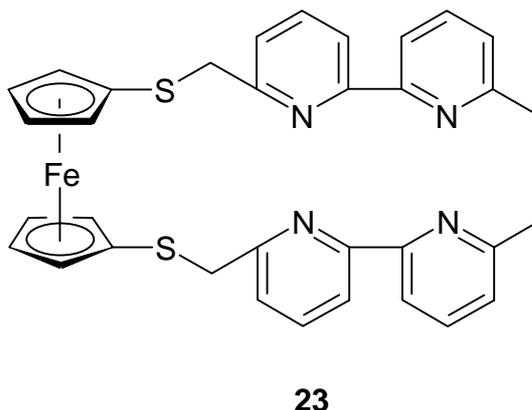


Abb. 2.18: Ein Bis-(bipyridyl)-substituiertes Ferrocen.

23 komplexiert Kupfer- und Silberionen (jeweils M^+). Die daraus resultierende Potentialverschiebung beträgt bis zu 180 mV.

Werte von bis zu 360 mV werden bei elektrochemischen Untersuchungen in Anwesenheit von Alkalimetall- oder Erdalkalimetallkationen an den Oxazolin-substituierten Metallocenen **24** und **25** ermittelt. Beide Verbindungen zeigen dabei eine hohe Selektivität für Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen. Der Einfluß des komplexierten Kations auf das Redoxzentrum ist bei **25** aufgrund der vorhandenen Spacer-Einheit zwischen Heterozyklus und Redoxzentrum jedoch geringer als der in **24**.^[21]

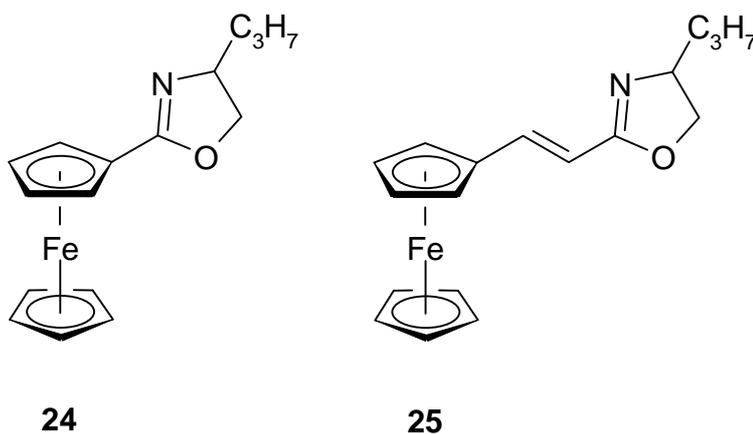


Abb. 2.19: Oxazolin-substituierte Ferrocene **24** und **25**.

Als besonders gute Donoren speziell für Übergangsmetalle haben sich Pyridin-Derivate herausgestellt. Werden diese mit Ferrocenen verknüpft, so erhält man effektive

Redoxschalter mit interessanten elektrochemischen Eigenschaften. Einige Verbindungen dieses Typs sind in Abbildung 2.20 aufgeführt.

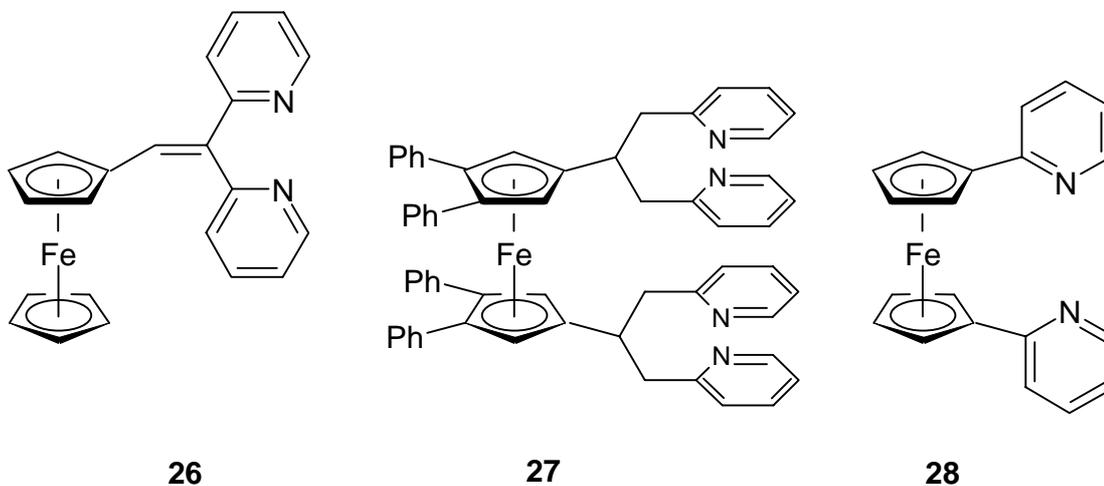


Abb. 2.20: Pyridyl-substituierte Ferrocene **26**, **27** und **28**.

Die Redoxschalter komplexieren Platin(II)- bzw. Palladium(II)-Verbindungen. Es wird dabei eine anodische Verschiebung von $E_{1/2}$ um bis zu 120 mV erreicht.^[22]

Ein zu **28** analoges pyridyl-substituiertes Ferrocen **29** konnte 1995 von U. Siemeling et al. synthetisiert werden. Die chelatartige Koordination eines Kupfer(I)-Ions verursacht bei dieser Verbindung einen Shift des elektrochemischen Potentials von 460 mV.^[23]

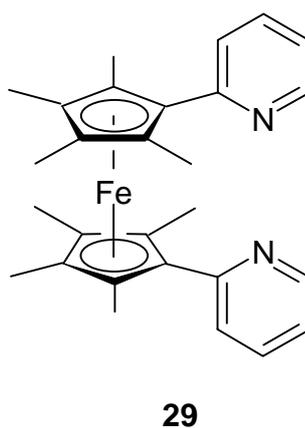


Abb. 2.21: Bis-pyridyl-substituiertes Ferrocen **29**.

Dieser enorm große Wert der anodischen Verschiebung wird durch einen geringen Fe-Cu-Abstand erklärt. **29** stellt damit einen der effektivsten Redoxsensoren unter den

bisher bekannten Systemen dar. Die Pyridyl-Substituenten von **29** können auch zur Koordination von zwei Metallzentren (Pt^{2+}) herangezogen werden. Ob ähnlich starke Wechselwirkungen auch zu anderen Metallkationen ausgebildet werden, ist bisher nicht untersucht worden.

Quantitative Untersuchungen der Wechselwirkung zwischen Sensor und Gastspezies

Geht man davon aus, daß lediglich eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen Sensor und Gastspezies für die Veränderung des elektrochemischen Potentials verantwortlich ist, so kann diese quantitativ mit Hilfe des Coulomb Gesetzes^[24] erfaßt werden. Die „Energieänderung“ im Sensorsystem beträgt demnach:^{[2](a)}

$$W = \Delta G = \frac{N_A Q_{\text{Gast}} \Delta Q_{\text{Sensor}}}{4\pi\epsilon_0 \epsilon d} \quad (2)$$

W ; ΔG : „Energieänderung“ des Sensorsystems, N_A : Avogadrosche Konstante, Q_{gast} : Ladung der Gastspezies, ΔQ_{Sensor} : Änderung der Ladung des Sensors bei einer Redoxreaktion, ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante des Vakuums, ϵ : Dielektrizitätszahl des Mediums, d : Abstand der Punktladung der Gastspezies zum Redoxzentrum.

Wird diese Energieänderung mit den gemessenen Differenzen der Redoxpotentiale des komplexierenden und nicht komplexierenden Sensors korreliert, so wird folgender Zusammenhang erhalten.

$$nF(\Delta E_{1/2}) = \frac{N_A Q_{\text{Gast}} \Delta Q_{\text{Sensor}}}{4\pi\epsilon_0 \epsilon d} = \Delta G \quad (3)$$

n : Zahl der bei einer Redoxreaktion übertragenen Elektronen, F : Faraday-Konstante, $\Delta E_{1/2}$: Redoxpotentialdifferenz des komplexierenden und nicht komplexierenden Sensors, weitere Abkürzungen siehe Gleichung 2.

In Gleichung 3 ist ein Zusammenhang zwischen der Änderung des Redoxpotentials des Sensors und dem Abstand der Ladung der Gastspezies vom Redoxzentrum gegeben.

Ob dieses vereinfachte Modell zur quantitativen Erklärung der Redox Eigenschaften von Sensoren herangezogen werden kann, ist von Plenio et al. an den unterschiedlich substituierten Aminoferrocenen **30** – **33** quantitativ durch elektrochemische Experimente untersucht worden.^[25]

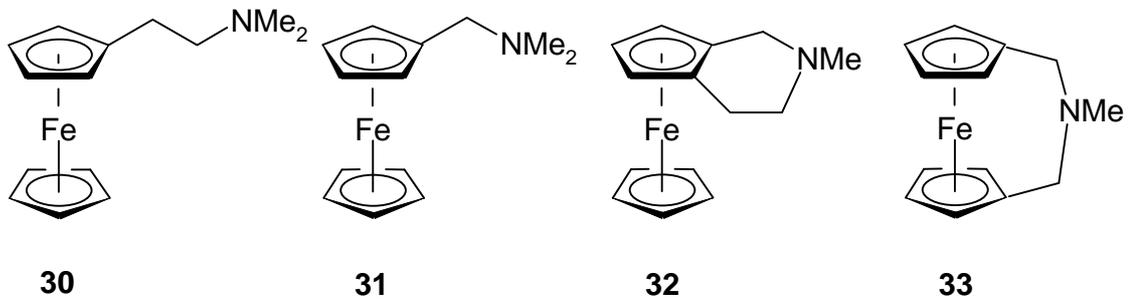


Abb. 2.22: Unterschiedlich substituierte Aminoferrocene **30** – **33**.

Dabei wurden die $\Delta E_{1/2}$ -Werte, ermittelt aus den Halbstufenpotentialen der Aminoferrocene **30** – **33** und ihrer protonierten Derivate, mit dem Kehrwert der Fe-N Abstände d verglichen. Die in Beziehung (3) postulierte Proportionalität zwischen $\Delta E_{1/2}$ und $1/d(\text{Fe-N})$ konnte nachvollzogen werden (Abb. 2.23).

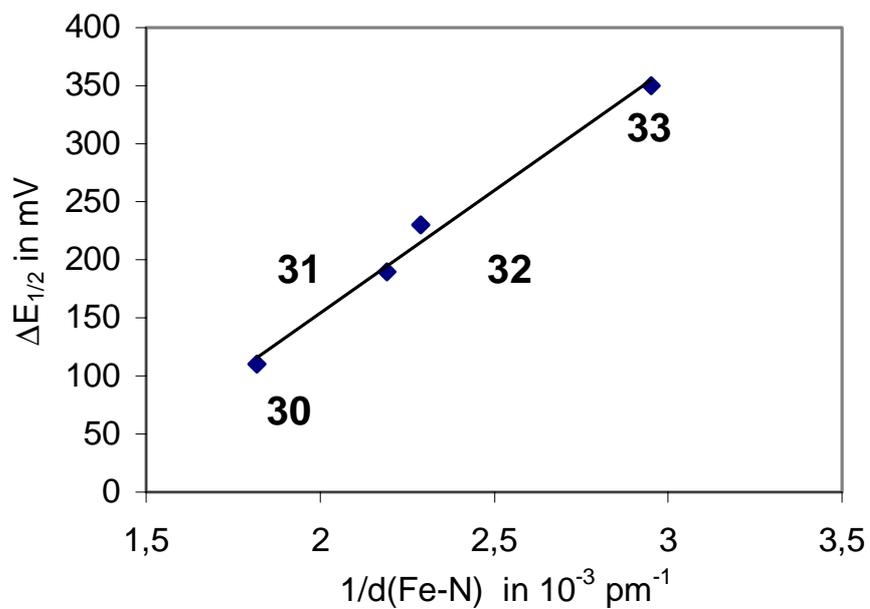
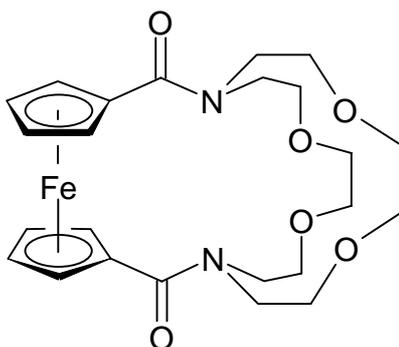


Abb. 2.23: Auftragung von $1/d(\text{Fe-N})$ von **30** – **33** gegen $\Delta E_{1/2}$.

Auch der Vergleich der ΔG -Werte, die zum einen mit Gleichung (2) und zum anderen aus den elektrochemischen Daten berechnet wurden, ergab eine befriedigende Übereinstimmung.

Neben dem Abstand der Gastspezies vom Redoxzentrum ist der $\Delta E_{1/2}$ -Wert auch von der Art des komplexierten Teilchens abhängig. Dabei ist vor allem das Radius/Ladungs-Verhältnis für die Wechselwirkung verantwortlich. Ionen mit kleinen Radien und/oder hohen Ladungen wirken stärker polarisierend als solche mit großen Radien und/oder niedriger Ladung und beeinflussen somit stärker das Redoxpotential des Sensors.

C. D. Hall et al. konnten in elektrochemischen Untersuchungen eines Ferrocenkryptanden (Abb. 2.24) einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen dem $\Delta E_{1/2}$ -Wert von **19** und dem Radius/Ladungs-Verhältnis (r/z) verschiedener Metallkationen nachweisen.^[26]



19

Abb. 2.24: Ferrocenkryptand **19**.

Die Abweichungen von diesem linearen Zusammenhang wurden durch nicht konstante Abstände der Metallkationen zum Redoxzentrum erklärt. Dieses Verhalten konnte auch von anderen Arbeitsgruppen bei Untersuchungen an unterschiedlichen Sensorsystemen beobachtet werden.^{[17](a)}

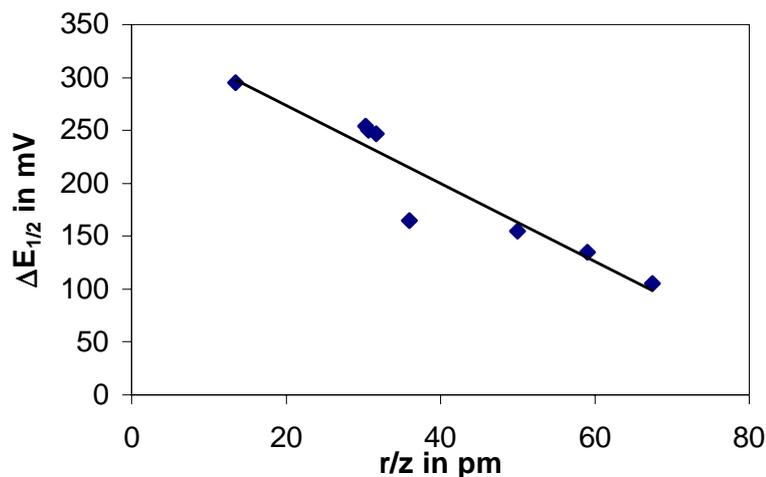


Abb. 2.25: Auftragung von r/z gegen $\Delta E_{1/2}$ von **19**. Kationen (von links): Be^{2+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .

Die besonders starke Wechselwirkung zwischen **19** und dem Be^{2+} -Kation ($\Delta E_{1/2} = 300$ mV) bewirkt, daß der Sensor-Gast Komplex im oxidierten Zustand nahezu vollständig dissoziiert ($K \ll 1$). Im cyclovoltammetrischen Experiment ist dieses Phänomen an der Form des Redoxsignals zu erkennen: Neben den Redoxwellen des Komplexes mit nicht ausgeglichenem Peakstromverhältnis ist die Reduktionswelle des freien Wirtes zu erkennen.

Ergebnisse und Diskussion

Die meisten literaturbekannten Redoxsensoren besitzen, wie schon erwähnt, ein Metallocen als redoxaktive Einheit. Das Ferrocen-Molekül wird dabei aufgrund seiner chemischen und elektrochemischen Eigenschaften besonders häufig verwendet. Speziell Donor-substituierte Systeme haben sich als effektive Sensoren für kationische Gastspezies herausgestellt.

In diesem Abschnitt werden zunächst die Sensor-Eigenschaften des bereits zuvor in der Literatur beschriebenen 1,1'-Bis(2-pyridyl)octamethylferrocens **29** untersucht, einer Verbindung, die mit ihren heterozyklischen Donor-Substituenten als geeigneter Sensor für verschiedene Metallkationen erscheint. Anschließend wird von der Darstellung und den elektrochemischen Eigenschaften der Thiophenyl-substituierten Analogverbindung berichtet. Als Abschluß werden die Darstellung und die

voltammetrische Untersuchung unterschiedlicher quartärer Ammoniumsalze von **29** beschrieben. Die Betrachtung des Einflusses der geladenen Substituenten auf das Redoxzentrum steht dabei im Vordergrund.

Sensoreigenschaften von 1,1'-Bis(2-pyridyl)octamethylferrocen

1,1'-Bis(2-pyridyl)octamethylferrocen **29** ist elektrochemisch reversibel oxidierbar. Das Halbstufenpotential der Verbindung beträgt -370 mV (MeCN) bzw. -440 mV (CH₂Cl₂). Durch chelatartige Komplexierung eines Kupfer(I)-Ions verschiebt sich das Potential des Redoxzentrums anodisch um 460 mV (CH₂Cl₂).

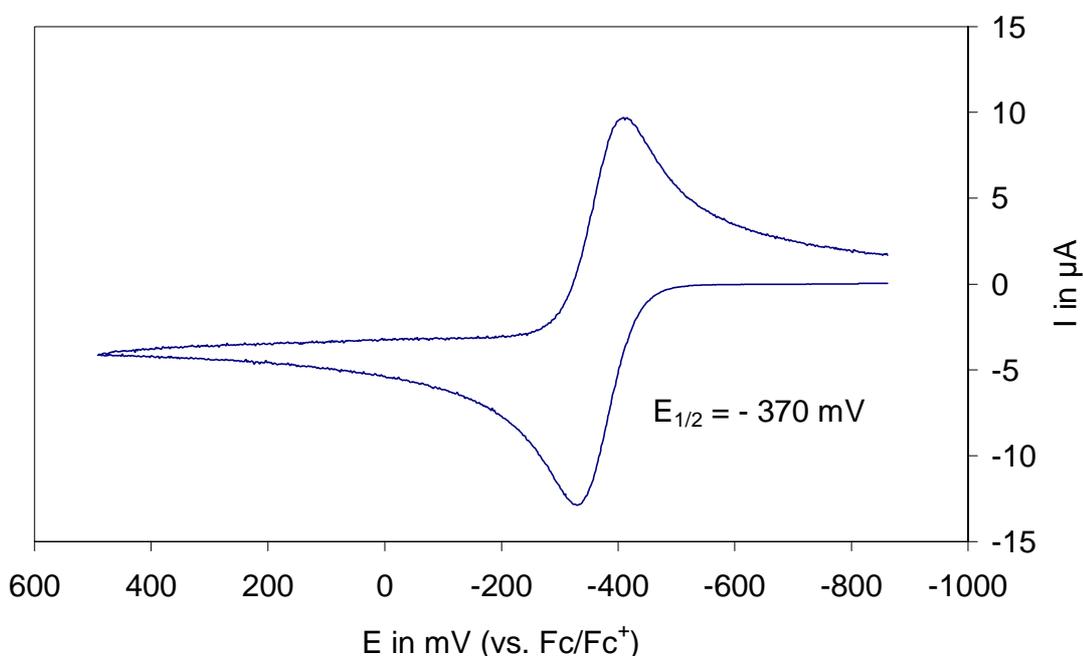


Abb. 2.26: Cyclovoltammogramm von **29**, gemessen in MeCN/0.1 M TBABF.

In Anwesenheit von zweiwertigen Metallkationen (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) tritt im elektrochemischen Experiment ein weiteres, anodisch verschobenes Redoxsignal bei einem Potential von +30 mV (vs. Fc/Fc^+) auf. **29** ist also in der Lage, außer dem einwertigen Kupferion auch andere Kationen zu komplexieren. Die Wechselwirkung zwischen Ferrocen und dem koordinierten Ion ist als sehr stark einzuordnen, da die Verschiebung des Halbstufenpotentials 400 mV beträgt. Dieser Wert ist zudem, verglichen mit den Werten anderer oben beschriebener Sensor-Systeme, sehr groß. Da

unabhängig vom anwesenden M^{2+} -Ion die anodische Verschiebung stets 400 mV beträgt, muß davon ausgegangen werden, daß die Kationen auf unterschiedliche Art von **29** komplexiert werden können. Entsprechend der unterschiedlichen Ladung/Radius-Verhältnisse der verschiedenen Gastspezies müßten sonst unterschiedliche Redoxpotentiale für die Sensor-Gast-Systeme erhalten werden.^[26,27] Im Falle des Zn^{2+} -Ions ist auch durch Variation der Nukleophilie der Anionen der eingesetzten Salze (Ersatz von Cl^- durch das nicht nukleophile ClO_4^-) keine Änderung des $E_{1/2}$ -Wertes festzustellen. Das Zink-Kation wird in Lösung nicht vom Gegenion koordiniert.

Um das Koordinationsverhalten quantitativ zu untersuchen, werden elektrochemische Messungen an **29** in Anwesenheit unterschiedlicher Mengen des Metallkations durchgeführt. Die Cyclovoltammogramme, die nach sukzessiver Zugabe von jeweils 0.5 Äquivalenten $ZnCl_2$ zu einer Lösung von **29** in MeCN erhalten werden, sind in Abbildung 2.27 gezeigt.

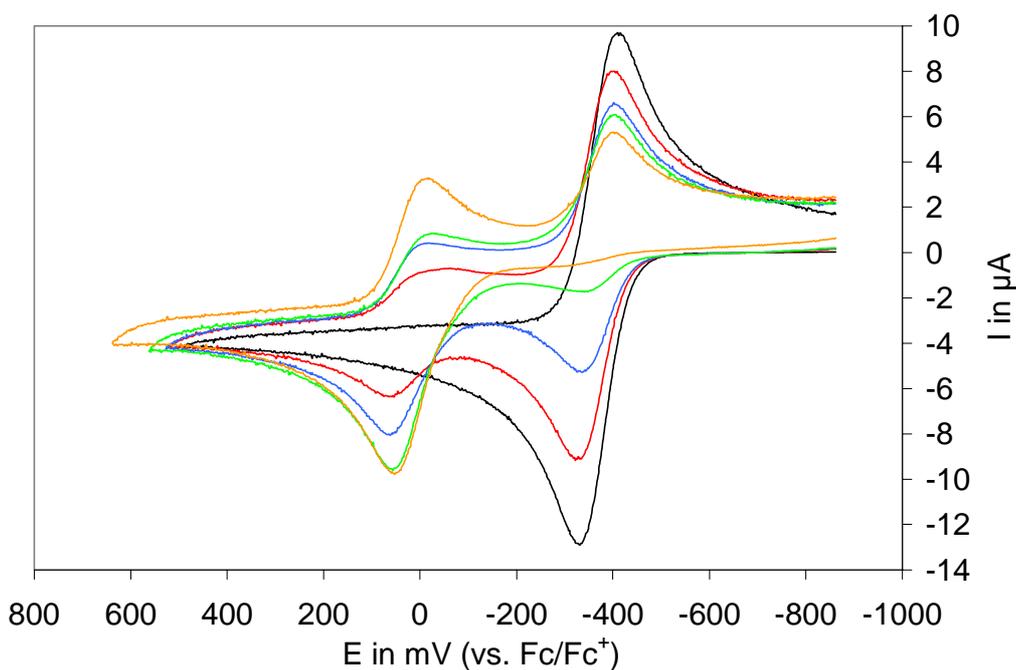


Abb. 2.27: Cyclovoltammogramme von **29** in Anwesenheit von 0 (schwarz), 0.5 (rot), 1.0 (blau), 1.5 (grün) und 2.0 (orange) Äquivalenten Zn^{2+} pro Ferrocen-Molekül.

Mit zunehmender Zn^{2+} -Konzentration nimmt die Intensität der Redoxwelle von **29** ab, die des Redoxsignals der komplexierten Spezies nimmt zu. Nach Zugabe von etwa zwei Äquivalenten Zn^{2+} ändert sich die Form des CV nicht mehr. Beide Pyridyl-Substituenten

eines Ferrocen-Moleküls stehen also zur Koordination je eines Metall-Kations zur Verfügung. Für einen möglichen 1:1-Komplex^[28] kann im CV kein separates Redoxsignal beobachtet werden. Da durch die Koordination der Kationen aufgrund der erhöhten Molmasse der Diffusionskoeffizient von **29** kleiner wird, fällt der anodische Peakstrom der komplexierten Spezies kleiner aus als der der freien Spezies. Dieses elektrochemische Verhalten konnte auch bei der Untersuchung anderer Sensor-Systeme gefunden werden.^[29] Ein für eine starke Wechselwirkung zwischen Wirt und Gast beobachtetes Phänomen tritt auch hier in Erscheinung: Die Oxidation des Komplexes ist nicht reversibel.^[26] Im CV in Abbildung 2.28 ist dies anhand des nicht ausgeglichenen Peakstromverhältnisses des Komplexes zu erkennen. Zudem erscheint die zur nicht komplexierten Spezies gehörende Reduktionswelle. Das bedeutet, daß der Komplex nach der elektrochemischen Oxidation zum Teil wieder dissoziiert. Das Verhältnis der beiden Reduktionspeakströme bleibt bei Variation der Vorschubgeschwindigkeit um eine Größenordnung konstant. Der Dissoziationsvorgang ist im Rahmen der Zeitskala einer CV-Messung sehr schnell, das System wird also im thermodynamischen Gleichgewicht erfaßt.

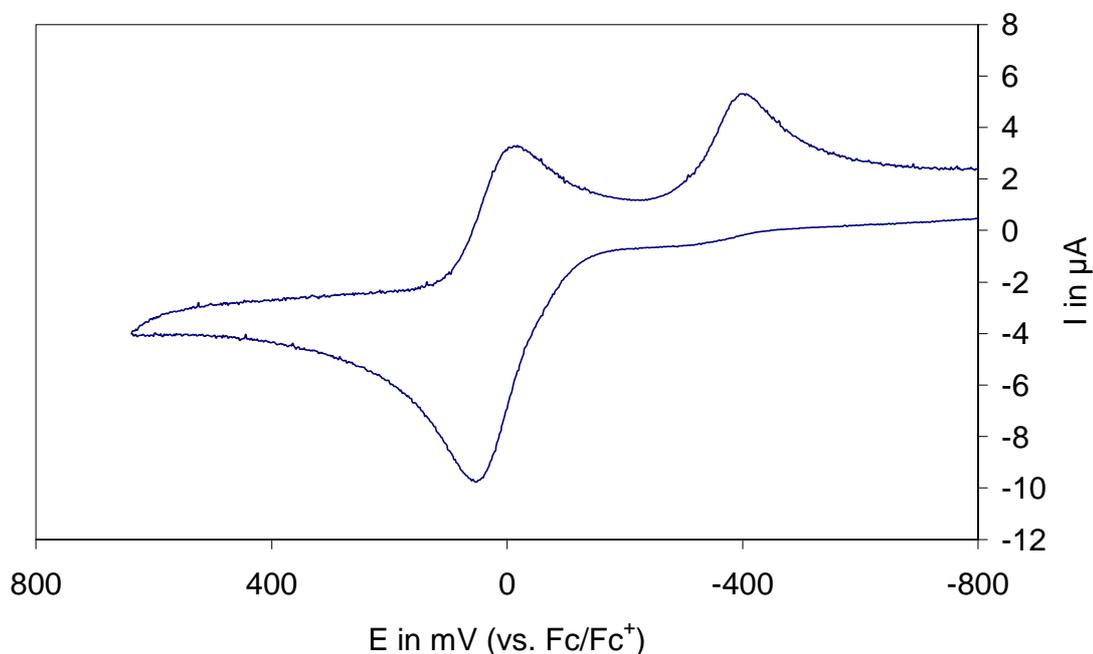


Abb. 2.28: CV von **29** in Anwesenheit von zwei Äquivalenten Zn^{2+} /Ferrocen.

Parallel und unter identischen Bedingungen aufgenommene Square-Wave-Voltammogramme führen zu der selben Schlußfolgerung (Abbildung 2.29). Der zu **29** gehörende Peak verschwindet nach Zugabe von zwei Äquivalenten Zn^{2+} pro Ferrocen vollständig. Ein zweites, um 400 mV anodisch verschobenes Signal erscheint und erreicht maximale Intensität. Auch hier wird für einen 1:1-Komplex kein separates Signal erkannt. Das dissoziative Verhalten des Komplexes, welches bei den cyclovoltametrischen Untersuchungen in Erscheinung tritt, kann bei den SWV-Experimenten meßtechnisch bedingt nicht beobachtet werden. Bei der SWV werden im Gegensatz zur CV jeweils nur kurze Potential-Pulse angelegt. Das System kann in diesem kurzen Zeitrahmen nicht auf die veränderte Situation reagieren und im Falle einer Oxidation dissoziieren. Zum Vergleich: Ein Potentialpuls dauert bei der SWV bei einer Frequenz von 5 Hz nur 0.1 s (bzw 0.2 s für ein Puls-Paar, siehe Kapitel 1). Bei der CV hat der Komplex nach seiner Oxidation bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s mehrere Sekunden Zeit zu dissoziieren, bevor der Reduktions-Scan beginnt.

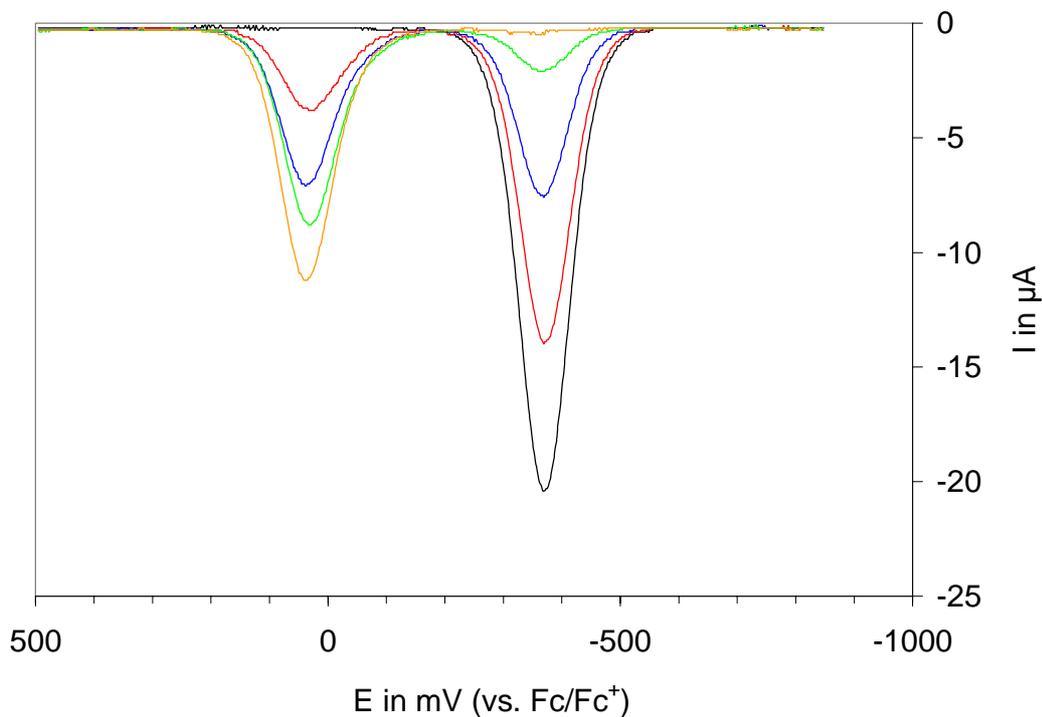


Abb. 2.29: Square-Wave-Voltammogramme von **29** in Anwesenheit von 0 (schwarz), 0.5 (rot), 1.0 (blau), 1.5 (grün) und 2.0 (orangefarben) Äquivalenten Zn^{2+} pro Ferrocen-Molekül.

Aufgrund der elektrochemischen Untersuchungen können zusammenfassend also folgende Aussagen gemacht werden:

1. Das Pyridyl-substituierte Ferrocen **29** ist in der Lage, bis zu zwei Zn^{2+} -Ionen zu komplexieren. Obwohl neben der $\text{29}/2 \text{Zn}^{2+}$ - eine $\text{29}/\text{Zn}^{2+}$ -Situation möglich ist, wird im CV und SWV nur ein Redoxsignal für beide Komplexe beobachtet.
2. Die Wechselwirkung zwischen Sensor und Zink(II)ion kann aufgrund des starken anodischen Potential-Shifts von 400 mV als sehr stark bezeichnet werden. Dieser Wert entspricht einer Bindungsverstärkung von ca. 5×10^6 .
3. Die Oxidation der komplexierten Spezies ist irreversibel. Die Stabilitätskonstante des oxidierten Komplexes ist also sehr klein. Es findet eine teilweise Dekomplexierung statt.

Die Ergebnisse aus UV-spektroskopischen Untersuchungen bestätigen diese Aussagen. In Abbildung 2.30 sind die überlagerten Spektren des Sensor-Systems $\text{29}/\text{Zn}^{2+}$ unterschiedlicher stöchiometrischer Zusammensetzungen im Bereich von 400-800 nm zu sehen. **29** besitzt ein Absorptionsmaximum bei 469 nm. Mit zunehmender Zn^{2+} -Konzentration wird die Bande bathochrom verschoben. Die maximale Verschiebung wird nach Zugabe von zwei Äquivalenten ZnCl_2 erreicht. Das dazu gehörende Maximum besitzt eine Wellenlänge von 522 nm.

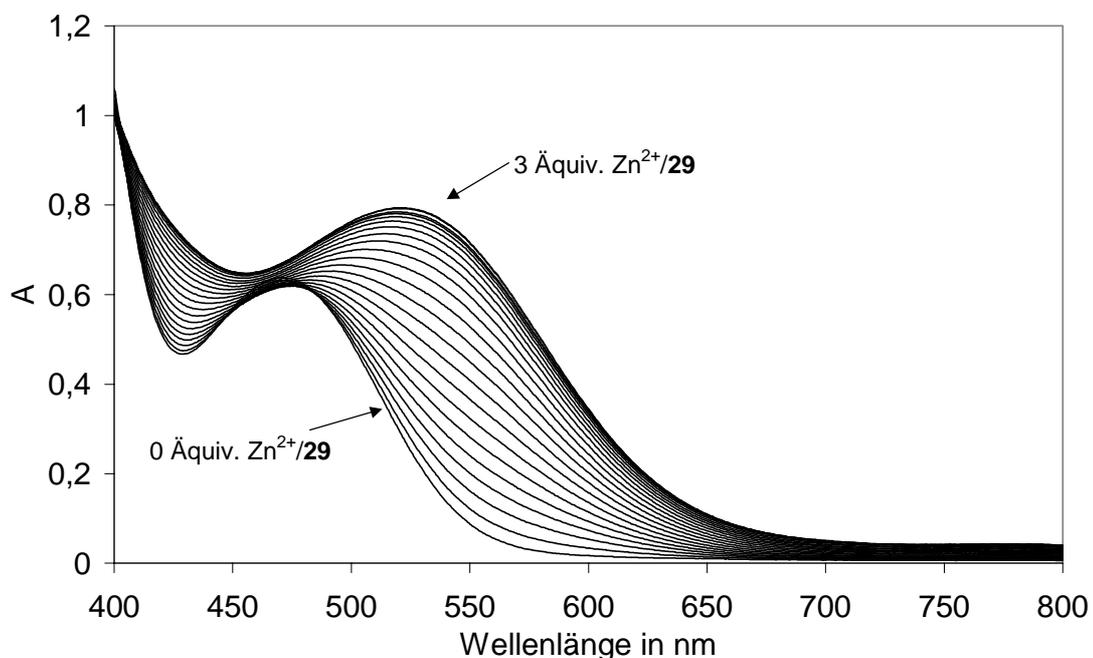


Abb. 2.30: Overlay von UV-Spektren des Systems $\text{29}/\text{Zn}^{2+}$ unterschiedlicher stöchiometrischer Zusammensetzungen (0–3 Äquivalente $\text{Zn}^{2+}/\text{29}$).

Das Fehlen eines oder mehrerer isosbestischer Punkte über alle Spektren zeigt, daß im untersuchten System mehr als nur zwei unterschiedliche Spezies miteinander im Gleichgewicht liegen.^[30]

Isosbestische Punkte treten lediglich bei sehr kleinen Zn^{2+} -Konzentrationen (bis zu 0.3 Äquivalenten Zn^{2+} pro Ferrocen) auf. In dieser Situation ist **29** möglicherweise in der Lage, nur ein Zink-Kation zu komplexieren. Abbildung 2.31 zeigt die entsprechenden UV-Spektren, die bei 446 nm und bei 484 nm jeweils identische Absorptionswerte besitzen.

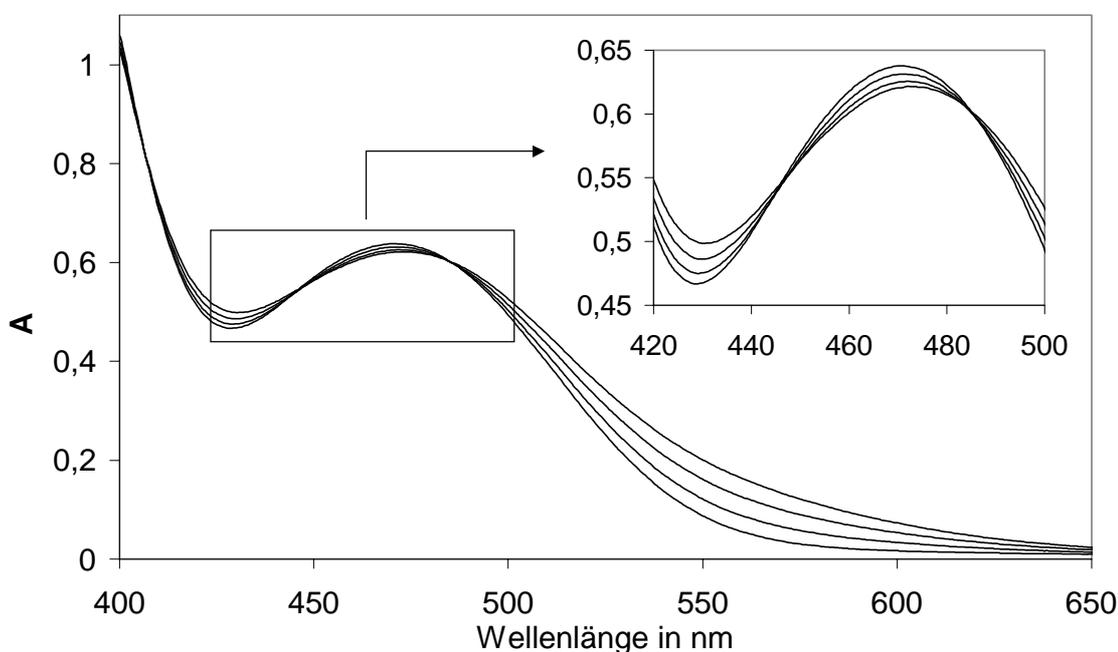


Abb. 2.31: UV-Spektren von **29** bei kleinen Zn^{2+} -Konzentrationen.

Die Betrachtung der Absorptionen bei bestimmten Wellenlängen (Abbildung 2.32) belegt die oben gemachten Annahmen. Bei kleinen Wellenlängen um 470 nm ist keine kontinuierliche Änderung (Zu- oder Abnahme) von A vorhanden, wie es von einem System, in dem nur zwei Spezies miteinander im Gleichgewicht stehen, erwartet wird. Die Form der Auftragung kann dadurch erklärt werden, daß neben dem einfachen 1:1-Komplex auch ein 1:2-Komplex vorliegt.

Die maximale Änderung von A wird sowohl bei der Betrachtung bei 470 nm als auch bei 550 nm nach Zugabe von zwei Äquivalenten $\text{Zn}^{2+}/\mathbf{29}$ erreicht. Eine Anpassung der spektroskopisch erhaltenen Daten an ein Komplexierungsmodell, in dem $\mathbf{29}$ mit einem 1:1- und einem 1:2- Komplex im Gleichgewicht steht, ergibt, daß die Stabilitätskonstante für den 1:1-Komplex in der Größenordnung von $10^6 - 10^7$ liegt.

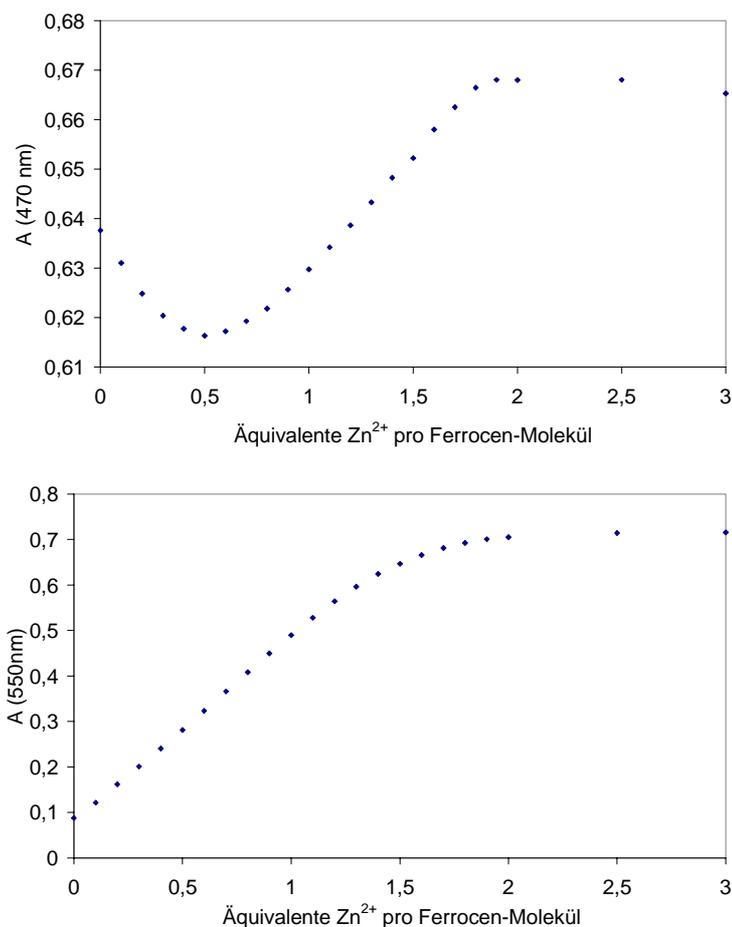


Abb. 2.32: $A(470\text{nm})$ - und $A(550\text{nm})$ -Werte in MeCN für unterschiedliche $\mathbf{29}/\text{Zn}^{2+}$ -Verhältnisse.

Aus den Ergebnissen der elektrochemischen und UV-spektroskopischen Experimente kann folgendes Komplexierungsmodell entwickelt werden:

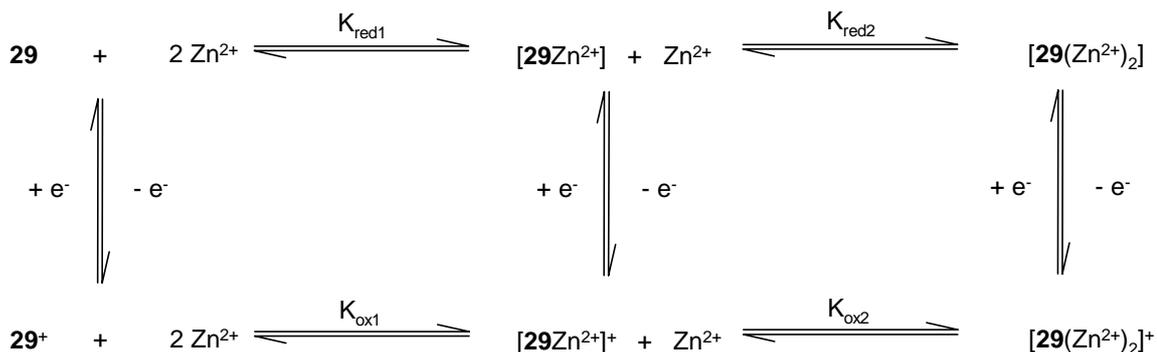


Abb. 2.33: Gleichgewichtsmodell für das System $\mathbf{29}\text{-Zn}^{2+}$.

Zusammenfassend kann man sagen, daß $\mathbf{29}$ in Lösung bei Anwesenheit von Zn^{2+} -Ionen im Gleichgewicht mit dem 1:1-Komplex $[\mathbf{29Zn}^{2+}]$ und dem 1:2-Komplex $[\mathbf{29}(\text{Zn}^{2+})_2]$ vorliegt. Diese besitzen im Vergleich zum unkomplexierten Ferrocen ein um 400 mV anodisch verschobenes Redoxpotential und lassen sich elektrochemisch nicht unterscheiden. Die Stabilitätskonstanten können nicht exakt bestimmt werden, die durchgeführten Messungen erlauben jedoch eine Abschätzung dieser Werte. Der ermittelte $\Delta E_{1/2}$ -Wert von 400 mV deutet darauf hin, daß K_{red1} im Bereich von 5×10^6 liegt. Das keine zweite Spezies elektrochemisch unterschieden werden kann zeigt, daß K_{red2} sehr klein ist. Werte für K_{red2} von bis zu 10 würden bedeuten, daß die Halbstufenpotentiale beider Komplexe sich um maximal 65 mV unterscheiden. Die Redoxsignale könnten nicht vollständig aufgelöst vorliegen. K_{ox2} wäre bei einer solchen Potentialdifferenz auch sehr klein. Die Oxidation ist nicht reversibel und führt zu einer teilweisen Dekomplexierung. Ein K_{ox1} -Wert im Bereich von 1 ist sinnvoll und ergibt zusammen mit K_{red1} den aus dem anodischen Shift von 400 mV berechneten Verstärkungsfaktor von $K_{\text{red1}}/K_{\text{ox1}}$ von 5×10^6 .

Darstellung und elektrochemische Eigenschaften von 1,1'-Bis(thiophenyl)octamethylferrocen

Das Ferrocen $\mathbf{29}$ zeigt, wie ein effektiver Redoxsensor aufgebaut sein kann. Nun stellt sich die Frage, ob durch Variation der Substituenten der Zugang zu weiteren Sensoren mit ähnlichen elektrochemischen Eigenschaften möglich ist. Zu diesem Zweck wird versucht, den Pyridyl- durch eine Thiophenyl-Substituenten auszutauschen.

Voltammetrische Untersuchungen sollen zeigen, ob auch ein mit einem schwächeren Donor substituiertes Ferrocen noch als Redoxsensor geeignet ist.

Zur Darstellung eines neuen Bis-thiophenyl-substituierten Ferrocens wird eine von Siemeling et al. beschriebene Synthesestrategie genutzt. Diese beruht auf der Verwendung des 2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-enon als Syntheseäquivalent für eine Cyclopentadienyl-Einheit.^[23] Diese Verbindung reagiert mit geeigneten Nucleophilen nahezu quantitativ zu den entsprechenden 1-funktionalisierten Tetramethylcyclopentadienen.

2-Lithiothiophen reagiert mit 2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-enon zu dem erwarteten Cyclopentadien **34**. Die Verbindung kann in 51%iger Ausbeute nach saurer Aufarbeitung und Vakuum-Destillation als gelbes Öl isoliert werden.

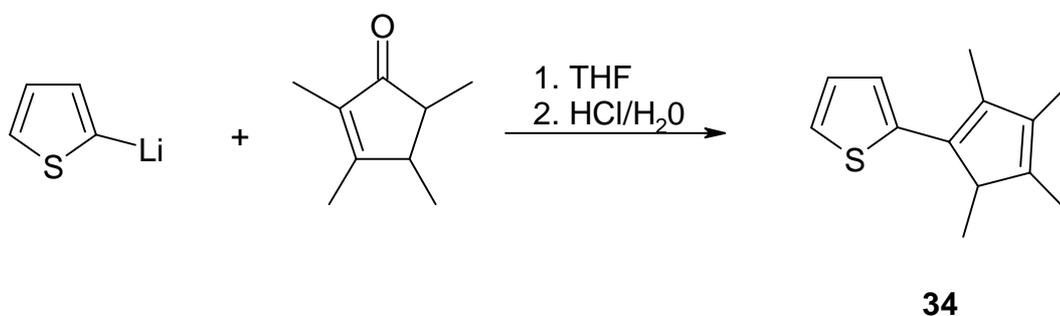


Abb. 2.34: Darstellung von 2-(2,3,4,5-Tetramethylcyclopentadien-1-yl)thiophen **34**.

Erstaunlicherweise fällt Verbindung **34** nicht als Gemisch mehrerer Regioisomere an. Im ¹³C-NMR-Spektrum sind lediglich die Signale für eines der Isomere zu finden, in dem die Cyclopentadienyl-Doppelbindungen in Konjugation zur Thiophenyl-Funktion stehen. Als Erklärung für dieses Phänomen wird im Falle des Pyridyl-substituierten Cp-Systems eine mögliche intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem allylischen Wasserstoff des Cp-Rings und dem Donor-Atom des Heterozyklus angeführt.^[23,31] Die gegenüber vergleichbar substituierten Cyclopentadienyl-Verbindungen leicht erhöhte Verschiebung des Signals des aciden Cp-Protons von **34** im ¹H-NMR-Spektrum ($\delta = 3.09$ ppm) deutet auf das Vorhandensein einer H-Brücke zum Thiophen-Schwefelatom hin.

Das Cyclopentadien **34** wird anschließend in guter Ausbeute mit n-Butyllithium deprotoniert und reagiert in erwarteter Weise mit Eisen(II)-chlorid in THF zum gewünschten Ferrocen **35**.

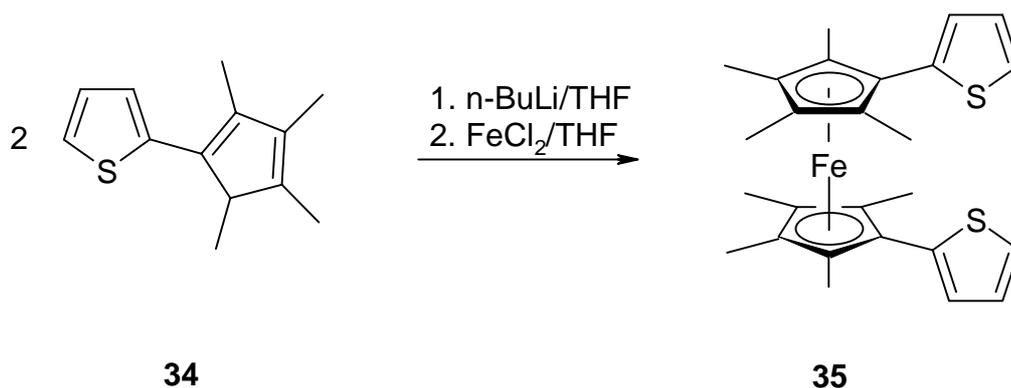


Abb. 2.35: Darstellung von 1,1'-Bis(2-thiophenyl)octamethylferrocen **35**.

Die Verbindung wird in Form roter Kristalle in einer Ausbeute von 72% isoliert. **35** ist unempfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch langsame Kristallisation von **35** in Chloroform bei RT erhalten werden. Die Molekülstruktur von **35** ist in Abbildung 2.36 dargestellt.

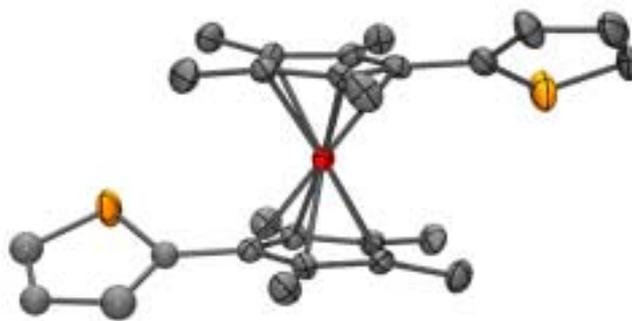


Abb. 2.36: Molekülstruktur von **35** im Festkörper. Kohlenstoffatome: grau, Eisenatom: rot, Schwefelatome: orangefarben.

Die Cyclopentadienyl-Ringe stehen in einer gestaffelten Konformation zueinander. Der Abstand Eisen-Cp_{Zentroid} beträgt jeweils 1.66 Å wie im Pyridyl-substituierten Ferrocen **29**. Die Länge der Fe-C-Bindungen liegt im Bereich von 2.05 – 2.07 Å und ist somit vergleichbar mit den entsprechenden Werten anderer zehnfach-substituierter Ferrocene. In der Elementarzelle von **35** sind die Thiophenyl-Substituenten fehlgeordnet. Die fehlgeordneten Spezies unterscheiden sich darin, daß die Ringebenen der Substituenten unterschiedlich stark aus der Koplanarität zu den entsprechenden Cp-Ringebenen herausgedreht vorliegen. Insgesamt sind die Winkel, die die

Abweichung von der Koplanarität von Heterozyclus-Ringebene zu Cp-Ringebene angeben, in der Molekülstruktur von **35** deutlich kleiner als diejenigen in der Struktur von **29**. Ein weiterer Unterschied zur Struktur von **29** ist, daß die Thiophen-Gruppen von **35** im Kristall auf unterschiedlichen Seiten des „Ferrocen-Körpers“ liegen bzw. daß die Cyclopentadienyl-Ringe um nahezu 180° gegeneinander verdreht sind. In **29** sind diese entsprechend einer ekliptischen Konformation um 4.3° gegeneinander verdreht, so daß die Pyridyl-Substituenten auf der selben Seite liegen.

Elektrochemisch läßt sich **35** reversibel oxidieren. Das Halbstufenpotential beträgt -290 mV (MeCN) bzw. -360 mV (CH₂Cl₂). Im Vergleich zu dem Redoxpotential des analogen Pyridyl-substituierten Ferrocens **29** sind diese Werte um jeweils 80 mV anodisch zu höherem Potential verschoben. **35** ist also schwerer zu oxidieren als **29**. Dies ist erstaunlich, da ein Pyridyl-Substituent als Elektronenmangelaromat gegenüber einem Thiophenyl-Substituenten als Elektronenüberschußaromat einen stärkeren -I-Effekt auf das Redox-Zentrum ausüben sollte.

In Anwesenheit der zweiwertigen Kationen von Zink, Cadmium, Magnesium und Calcium tritt im elektrochemischen Experiment kein anodisch verschobenes Redoxsignal auf. Auch in Versuchen mit „weichen“ Kationen (Au⁺ und Ag⁺) kann elektrochemisch keine Wechselwirkung nachgewiesen werden. Die gegenüber Pyridin schlechteren Donoreigenschaften des Thiophens führen dazu, daß **35** nicht als Redox-Sensor geeignet ist. Es kann jedoch bestätigt werden, daß die angewendete Synthesestrategie zum Aufbau 1,1'-substituierter Ferrocene geeignet ist. Auf diese Weise sollte der Zugang zu Redoxsensoren durch weitere Variation der Substituenten möglich sein.

Darstellung und elektrochemische Eigenschaften quartärer Ammoniumsalze des 1,1'-Bis(2-pyridyl)octamethylferrocens

Zur näheren Charakterisierung des Einflusses von Polaritätsänderungen an der Peripherie eines Redoxzentrums auf dessen Redoxpotential eignen sich elektrochemische Untersuchungen an Ferrocenen mit stickstoffhaltigen Substituenten.^[25] Verbindungen dieses Typs können leicht durch Alkylierungs- oder auch Protonierungsreaktionen am Stickstoffatom modifiziert werden. Solche Modifikationen führen in etwa zu einer sterisch und elektronisch vergleichbaren Situation, wie sie in Redox-Sensoren auftreten, wenn diese mit einer geladenen Gastspezies eine Wechselwirkung eingehen.

1,1'-Bis(2-pyridyl)octamethylferrocen **29** bietet mit seinen zwei Pyridyl-Funktionen die Möglichkeit, durch ein- oder auch zweifache Alkylierung positive Ladungen in der Nähe des Redoxzentrums anzubringen und die daraus resultierenden Effekte elektrochemisch zu untersuchen.

Die vollständige zweifache Alkylierung von **29** mit Methyljodid erfolgt innerhalb von fünf Tagen bei Raumtemperatur. Als Lösungsmittel dient dabei das Alkylierungsgagens MeI selbst. Die entsprechende quartäre Dimethyl-Verbindung **36** wird in Form eines violetten Feststoffes in guter Ausbeute isoliert und ist unempfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit.

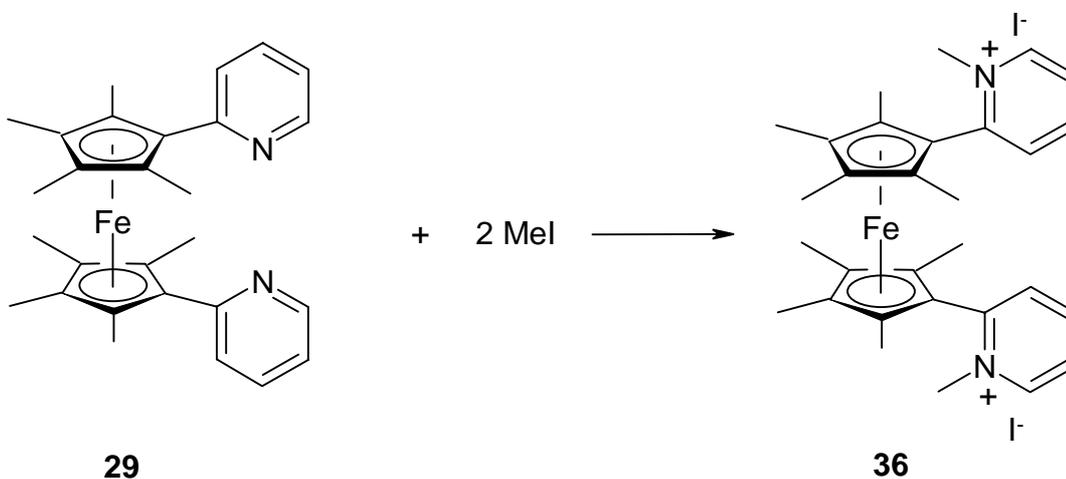


Abb. 2.37: Umsetzung von **29** mit zwei Äquivalenten Methyljodid.

Die Verbindung ist durch Kernresonanz-Spektroskopie, Massenspektrometrie sowie durch Elementaranalyse und Cyclovoltammetrie charakterisiert. ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch können die Signale für die Methyl-Gruppen der Pyridinium-Substituenten bei $\delta = 4.05$ ppm bzw. $\delta = 46.2$ ppm beobachtet werden. Die Signale aller Pyridyl- und Methyl-Protonen sind im Vergleich zu denen von **29** aufgrund der Abschirmung durch die positiven Ladungen an den Stickstoffatomen zu tiefem Feld verschoben. Im Massenspektrum stellt das Molekülion M^+-CH_3 den Basispeak dar. Die Peaks der Molekülionen M^+ und $M^+-2(CH_3)$ besitzen eine geringere Intensität (20 bzw. 43 %). Elektrochemisch ist die Verbindung in Acetonitril reversibel oxidierbar. Das Halbstufenpotential des Ferrocens beträgt 220 mV (vs. Fc/Fc⁺).

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch langsame Kristallisation von **36** aus Chloroform bei RT erhalten werden. Die Molekülstruktur von **36** ohne Gegenionen ist in Abbildung 2.38 dargestellt.^[32]

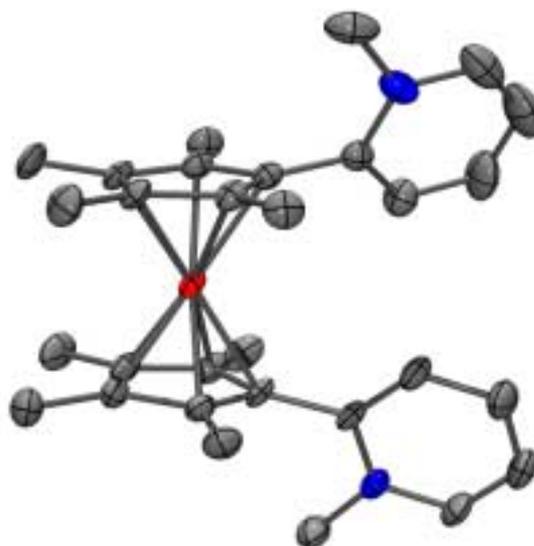


Abb. 2.38: Molekülstruktur von **36** im Festkörper. Kohlenstoffatome: grau, Eisenatom: rot, Stickstoffatome: blau.

Die Anordnung der Cyclopentadienylringe von **36** liegt zwischen einer ekliptischen und einer gestaffelten Konformation, wobei die Cp-Ringe um 17.2° gegeneinander verdreht sind. Der Eisen-Cp_{Zentroid}-Abstand beträgt 1.67 \AA und ist gegenüber dem Wert von **29** (1.66 \AA) nur unwesentlich erhöht. Die Länge der Fe-C-Bindungen variiert von $2.05 - 2.09 \text{ \AA}$, so daß die Cp-Systeme nicht wie im Ferrocen ideal koplunar angeordnet vorliegen. Der Winkel Cp_{Zentroid}-Fe-Cp_{Zentroid} beträgt 173.5° . Der Winkel, der die Positionierung von Cp- zu Heterozyklen-Ringebene beschreibt, beträgt für **36** 69.0° bzw. 61.2° , wobei sich die Stickstoffatome ober- bzw. unterhalb der entsprechenden Cp-Ebenen befinden. In der Molekülstruktur von **29** sind zum einen diese Winkel mit 33.3° und 36.9° vom Betrag deutlich kleiner, zum anderen sind dort die Stickstoffatome zwischen den Cp-Ebenen angeordnet.

Eine selektive Methylierung nur eines Pyridyl-Substituenten ist ebenfalls möglich. Die Umsetzung von **29** mit Methyljodid in äquimolaren Mengen in Acetonitril als Lösungsmittel führt zur Bildung des gewünschten Ammoniumsalzes **37**.

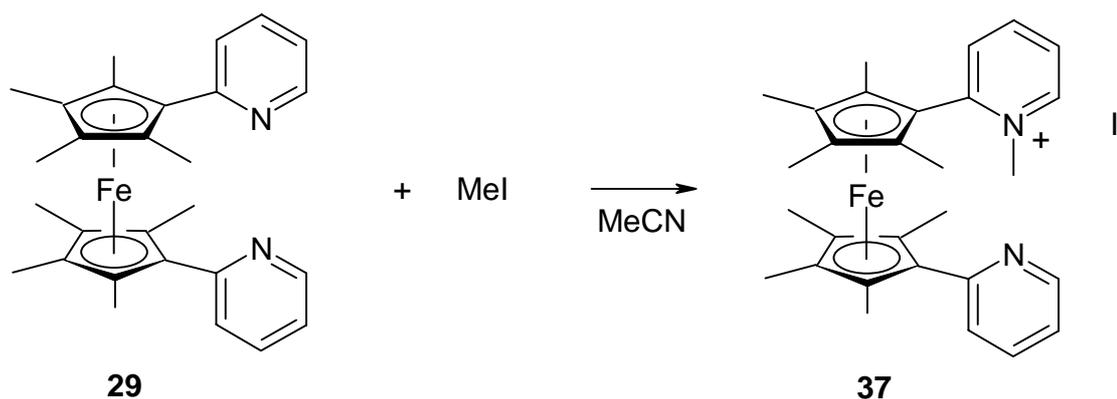


Abb. 2.39: Umsetzung von **29** mit einem Äquivalent Methyljodid.

37 läßt sich in einer Ausbeute von 55 % als violetter Feststoff isolieren und kann durch Massenspektrometrie, Cyclovoltammetrie, NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert werden. Massenspektrometrisch kann der Basispeak für das Molekülion bei $m/z = 481$ beobachtet werden. Das Halbstufenpotential der Verbindung beträgt -80 mV (in MeCN vs. Fc/Fc⁺). Im ¹H-NMR-Spektrum zeigt die Methyl-Gruppe des Pyridinium-Substituenten bei 3.96 ppm eine Resonanz. Es werden entsprechend der unsymmetrischen Substitution des Ferrocens jeweils zwei Signale für die Methyl-Gruppen des Cyclopentadienyl-Rings und jeweils vier Signale für die Pyridyl- und Pyridinium-Funktionen beobachtet. Die ¹³C-NMR-Daten bestätigen die Struktur von **37**. Durch langsame Kristallisation von **37** aus Chloroform bei RT konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Molekülstruktur von **35** ohne Gegenion ist in Abbildung 2.40 dargestellt.

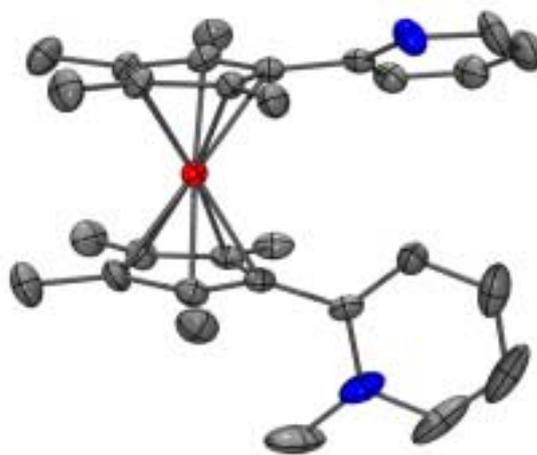


Abb. 2.40: Molekülstruktur von **37** im Festkörper. Kohlenstoffatome: grau, Eisenatom: rot, Stickstoffatome: blau.

In **37** stehen die Cyclopentadienylringe analog **36** zwischen einer ekliptischen und gestaffelten Anordnung. Die Cp-Ringe sind um 24.5° gegeneinander verdreht, und die Fe-Cp_{Zentroid}-Abstände betragen 1.66 Å und 1.67 Å. Die asymmetrische Substitution des Ferrocens hat also einen nur geringen Einfluß auf diese Parameter. Für die Fe-C-Bindungen werden Längen von 2.04 Å – 2.08 Å ermittelt. Die Abweichung der Cp-Systeme von der idealen Planarität (Winkel Cp_{Zentroid}-Fe-Cp_{Zentroid} = 180°) beträgt 4.4° . Nahezu orthogonal (91.7°) ist die Pyridinium-Ringebene zu der Cyclopentadienyl-Ebene angeordnet. Das Stickstoffatom des methylierten Heterozyklus liegt dabei unterhalb des entsprechenden Cp-Systems. Der Winkel, mit dem die Ebenen des Cp-Rings und des Pyridin-Substituenten gegeneinander verdreht sind, beträgt 26.2° .

In Tabelle 2.4 sind einige ausgewählte Strukturparameter der Verbindungen **29**, **36** und **37** aufgelistet.

Strukturparameter	29	36 („dimethyl“)	37 („monomethyl“)
Fe-Cp _{Zentroid}	1.66 Å	1.67 Å	1.66 – 1.67 Å
\angle Cp _{Zentroid} -Fe-Cp _{Zentroid}	178.9°	173.5°	175.6°
Torsion Cp ₁ vs. Cp ₂	4.3°	17.2°	24.5°
\angle Ebene _{Cp} -Ebene _{Heterozykl.}	$33.3^\circ / 36.9^\circ$	$61.2^\circ / 69.0^\circ$	$26.2^\circ / 91.7^\circ$ Pyridinium

Tabelle 2.4: Ausgewählte Strukturparameter von **29**, **36** und **37**.

Vergleichend läßt sich sagen, daß die Methylierung der Pyridyl-Substituenten von **29** zu einem erhöhten sterischen Druck der heterozyklischen Substituenten führt. Dies hat zur Folge, daß die Cp-Ringe von **36** und **37** im Kristall nicht mehr in der ekliptischen Konformation vorliegen. Zudem kann eine Abweichung der Cp-Ebenen von der Koplanarität und ein starkes Verdrehen der Pyridyl- bzw. Pyridinium-Ebenen gegen die Cyclopentadienyl-Ebenen beobachtet werden. Die Modifikation der Substituenten hat jedoch kaum einen Einfluß auf die Fe-Cp_{Zentroid}-Abstände. Diese sind in allen drei Verbindungen nahezu gleich.

Zur Quarternisierung von Aminen eignen sich neben Alkyljodiden besonders auch benzylische Halogenide (siehe Kapitel 1). Die vollständige Umsetzung von 1,1'-Bis(2-pyridyl)octamethylferrocen **29** mit zwei Äquivalenten Benzylbromid erfolgt innerhalb von drei Stunden durch Refluxieren in Acetonitril. Benzylbromid wird dabei in einem großen stöchiometrischen Überschuß gegenüber **29** eingesetzt. Nach Aufarbeitung kann die Zielverbindung **38** in Form eines violetten Feststoffes aus Dichlormethan-

Lösung bei 2°C kristallisiert werden. Die Ausbeute beträgt dabei 92 %. Die Charakterisierung von **38** erfolgt durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalyse und Cyclovoltammetrie.

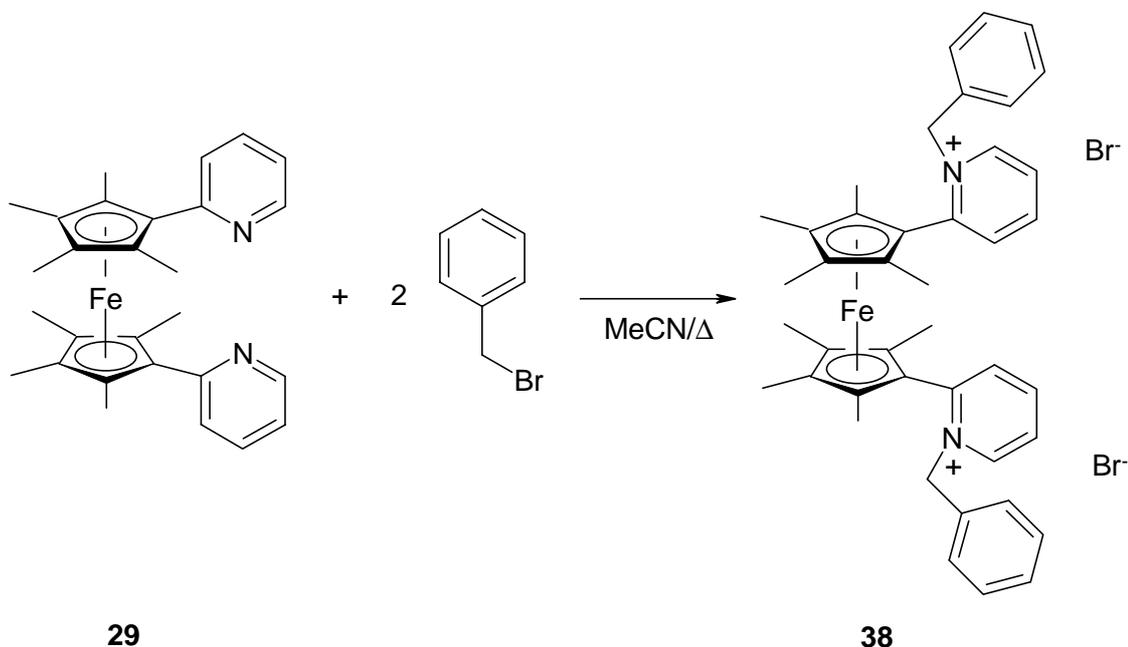


Abb. 2.41: Umsetzung von **29** mit zwei Äquivalenten Benzylbromid.

Im ¹H-NMR-Spektrum zeigen die Protonen der Benzyl-Gruppen Resonanzen bei 5.68 ppm (Methylen-Protonen) und 6.81 – 7.26 ppm (Ring-Protonen). Die Signale der Pyridinium- und der Methyl-Protonen von **38** sind aufgrund der Abschirmung durch die positiven Ladungen an den Stickstoffatomen gegenüber den entsprechenden Signalen der Stammverbindung **29** zu tiefem Feld verschoben. Im ¹³C-NMR-Spektrum werden die charakteristischen Signale für die in der Verbindung enthaltenen Funktionen beobachtet. Die massenspektrometrische Untersuchung zeigt bei m/z = 633 den Peak für das Molekülion mit geringer Intensität. Es werden ebenfalls die Peaks für die Molekülionen M⁺-C₇H₇ (m/z = 543) und M⁺-2(C₇H₇) (m/z = 452, Basispeak) beobachtet. **38** kann elektrochemisch reversibel oxidiert werden. Das Halbstufenpotential E_{1/2} der Verbindung beträgt in Acetonitril 280 mV (vs. Fc/Fc⁺).

Die entsprechende einfach alkylierte Verbindung **39** wird durch Umsetzung von 1,1'-Bis(2-pyridyl)octamethylferrocen mit einem Äquivalent Benzylbromid in Acetonitril erhalten. Die Verbindung fällt als violetter Feststoff in einer Ausbeute von 78 % an.

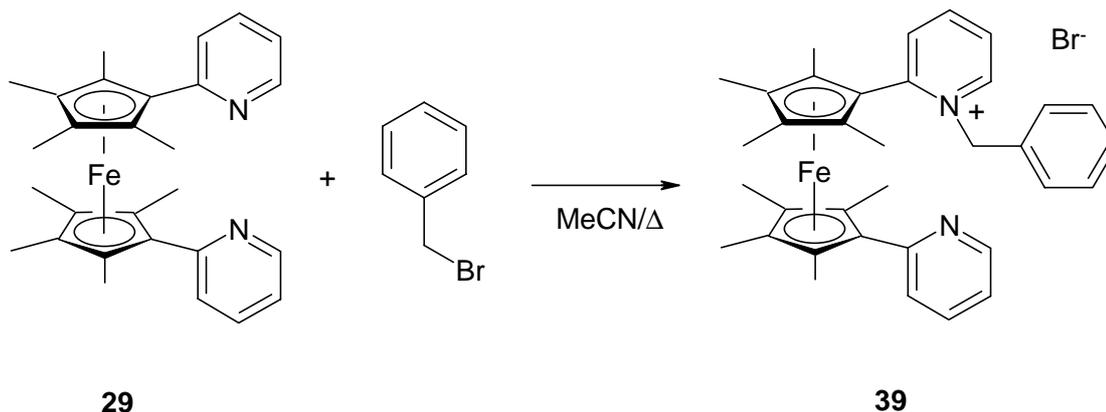


Abb. 2.42: Umsetzung von **29** mit einem Äquivalent Benzylbromid.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **39** werden die Signale für die Protonen der einzelnen Benzyl-Funktion bei 5.76 ppm (Methylen-Protonen) und 6.79 – 7.11 ppm (Ring-Protonen) beobachtet. Entsprechend der unsymmetrischen Substitution des Ferrocens existieren jeweils zwei Signale für die Methyl-Gruppen des Cyclopentadienyl-Rings und jeweils vier Signale für die Pyridyl-/Pyridinium-Funktionen. Die Daten des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums stehen im Einklang mit der Struktur von **39**. Massenspektrometrisch wird ein Peak für das Molekülion bei $m/z = 543$ detektiert. Der Basispeak wird für das Ion $\text{M}^+-\text{C}_7\text{H}_7$ erhalten. Die Oxidation der Verbindung erfolgt in Acetonitril reversibel bei einem Potential von $E_{1/2} = -60$ mV (vs. Fc/Fc^+).

Die Halbstufenpotentiale der dargestellten Verbindungen sind zusammen mit dem Wert für die Stammverbindung **29** in Tabelle 2.5 aufgelistet. Durch die Funktionalisierung der Pyridyl-Substituenten werden die $E_{1/2}$ -Werte des Redox-Zentrums stark beeinflusst.

Verbindung	Anzahl positive Ladungen	$E_{1/2}$ in mV	$\Delta E_{1/2}$ zu 29
29	0	-370	-
37 ("Methyl")	1	-80 ^[33]	+290
36 ("2 Methyl")	2	220	+590
39 ("Benzyl")	1	-60	+310
38 ("2 Benzyl")	2	280	+650

Tabelle 2.5: Elektrochemische Daten von **29** und dessen quartärer Ammoniumsalze. Halbstufenpotentiale sind in MeCN ermittelt und auf das Redoxpaar Fc/Fc^+ referenziert.

Das „Anbringen“ einer Ladung durch Alkylierung mittels Methyljodid oder Benzylbromid führt zu einer anodischen Verschiebung des Redoxpotentials um 290 mV (**37**) bzw. 310 mV (**39**). Eine Verdoppelung der Anzahl der positiven Ladungen im Molekül in **36** und **38** verursacht auch eine nahezu exakte Verdoppelung der anodischen Verschiebung auf $E_{1/2}$ -Werte von 590 mV (**36**) und 650 mV (**38**). Dieser lineare Zusammenhang, der auch theoretisch in Gleichung 3 vorausgesagt wird, ist zur Veranschaulichung in Abbildung 2.43 dargestellt.

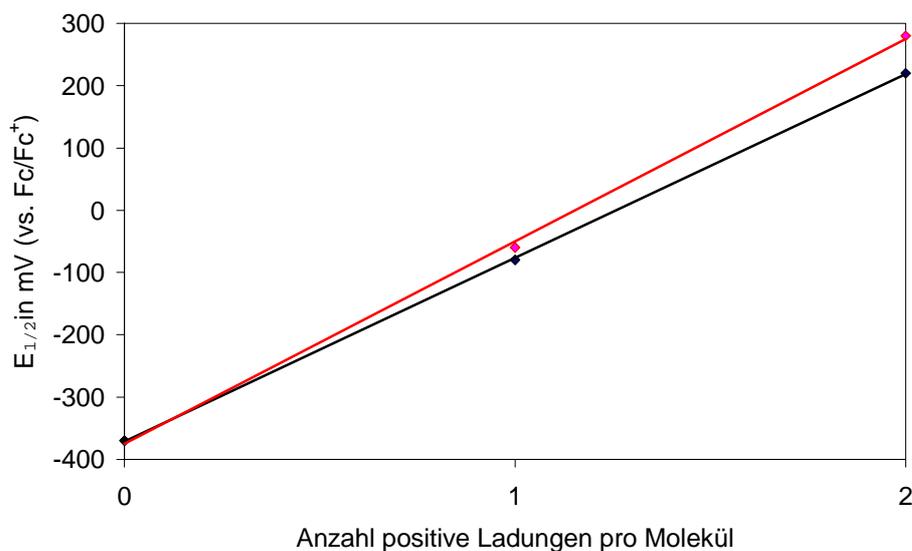


Abb. 2.43: $E_{1/2}$ -Werte von **29** und dessen Derivaten in Abhängigkeit der Anzahl positiver Ladungen pro Molekül. Methylierte Derivate **36** und **37**: schwarz, benzylierte Derivate **38** und **39**: rot.

Die bei den Benzyl-Derivaten gegenüber den entsprechenden methylierten Verbindungen **36** und **37** etwas größeren $\Delta E_{1/2}$ -Werte können durch den zusätzlichen elektronenziehenden Effekt der Phenyl-Ringe in **38** und **39** erklärt werden.

Die mit der chemischen Modifikation durch Alkylierung der Pyridin-Funktionen einhergehende Änderung der freien Enthalpie ΔG dieser Systeme spiegelt sich in der Verschiebung der Redoxpotentiale wieder. In Tabelle 2.6 sind die ΔG -Werte von **36** und **37** aufgelistet. Diese sind zum einen aus den Halbstufenpotentialen der elektrochemischen Untersuchungen und zum anderen mit Hilfe eines einfachen Coulomb-Modells aus den Fe-N(Pyridinium)-Abständen der entsprechenden Molekülstrukturen berechnet worden.

Verbindung	$r_{(\text{Fe-N})}$ in Å	ΔG_{theo} in kJ/mol	$\Delta E_{1/2}$ in mV	ΔG^0 in kJ/mol
36	4.44/4.42 ^[34]	16.17	590	56.93
37	4.42	8.10	290	27.98

Tabelle 2.6: Vergleich der ΔG -Werte. ΔG_{theo} aus den Fe-N(Pyridinium)-Abständen der Molekülstrukturen (Abbildung 2.38 und 2.40) berechnet, ΔG^0 aus den $\Delta E_{1/2}$ -Werten berechnet.

Ein Vergleich der Werte ergibt, daß die theoretisch berechneten ΔG -Werte ungefähr um den Faktor drei kleiner sind als die experimentell bestimmten Daten. Ähnliche Abweichungen zwischen theoretisch und experimentell ermittelten Enthalpie-Änderungen werden auch von Plenio et al. im Zusammenhang mit der Untersuchung von protonierten Amino-substituierten Ferrocenen gefunden.^[25] Als Grund hierfür wird angegeben, daß das verwendete Coulomb-Modell lediglich die Wechselwirkung zwischen Punktladungen berücksichtigt und daß die zur Berechnung verwendete Dielektrizitätszahl von Acetonitril sich von dem effektiven ϵ -Wert am Ferrocen unterscheidet.

Fazit

Das bis-pyridyl-substituierte Ferrocen **29** ist nicht nur ein effektiver Redox-Sensor für Kupfer(I)-Ionen, sondern ist auch in der Lage, mit den zweiwertigen Kationen von Zink, Cadmium, Magnesium und Calcium eine starke Wechselwirkung einzugehen. In Anwesenheit dieser Kationen verschiebt sich das Halbstufenpotential von **29** im elektrochemischen Experiment anodisch um 400 mV. Eine eingehende elektrochemische und UV-spektroskopische Betrachtung des Sensor-Systems **29**/ZnCl₂ ergibt, daß das Ferrocen bis zu zwei Zn²⁺-Ionen koordinieren kann. Die Ergebnisse ermöglichen die Entwicklung eines Komplexierungsschemas. Obwohl spektroskopisch nicht zwischen einem 1:1- und 1:2-**29**/Zn²⁺-Komplex unterschieden werden kann, erlauben die durchgeführten Messungen eine Abschätzung der Stabilitätskonstanten. Ein entsprechendes bis-thiophenyl-substituiertes Ferrocen **35** kann in guten Ausbeuten synthetisiert werden. Elektrochemische Untersuchungen an **35** führen zu unerwarteten Ergebnissen: Das Redoxpotential der Verbindung ist im Vergleich zu dem von **29** anodisch verschoben; zudem zeigt **35** im elektrochemischen Experiment keine Wechselwirkung zu verschiedenen ein- oder zweiwertigen Metall-Kationen.

Unterschiedliche quartäre Ammonium-Salze können durch Umsetzung von **29** mit einem oder zwei Äquivalenten Methyljodid bzw. Benzylbromid erhalten werden. Die Redoxpotentiale der dargestellten Verbindungen **36** – **39** sind gegenüber dem von **29** anodisch verschoben. Eine Verdoppelung der Anzahl der positiven Ladungen beim Übergang von den einfach (**37**, **39**) zu den zweifach quaternisierten Ferrocenen (**36**, **38**) führt auch zu einer Verdoppelung des anodischen Shifts. Die ΔG -Werte der Verbindungen **36** und **37**, welche aus der anodischen Potentialverschiebung $\Delta E_{1/2}$ und mit Hilfe eines einfachen Coulomb-Modells aus Parametern der Molekülstrukturen von **36** und **37** berechnet werden, unterscheiden sich um den Faktor drei. Die Abweichung der theoretisch ermittelten Werte kann durch die Verwendung der Bulk-Dielektrizitätszahl im Zusammenhang mit dem Coulomb-Modell erklärt werden, da letzteres die Situation in der Umgebung der geladenen Ferrocene **36** und **37** nicht zutreffend beschreibt.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgasatmosphäre (nachgereinigtes Argon) durchgeführt. Verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet.

2-(2,3,4,5-Tetramethylcyclopentadien-1-yl)pyridin^[23] wurde nach Literaturangaben dargestellt. Alle anderen Chemikalien standen dem Arbeitskreis zur Verfügung oder waren kommerziell erhältlich.

Kernresonanzspektren:

¹H-NMR: Bruker Avance DRX 500 (500.132 MHz)
*CHCl*₃ δ = 7.15 ppm, *CHDCl*₂ δ = 5.27 ppm.
TMS als externer Standard

¹³C-NMR: Bruker Avance DRX 500 (125.771 MHz)
*CDCl*₃ δ = 77.0 ppm.
Protonenbreitbandentkoppelt, TMS als externer Standard

Alle Angaben erfolgen als δ -Werte in ppm.

Massenspektren:

PE Biosystems Voyager System 1161, es sind nur charakteristische Fragmentationen angegeben.

Elementaranalysen:

Perkin-Elmer-240 Elementaranalysator, Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld.

Elektrochemische Untersuchungen:

Potentiostat: EG&G PARC Model 273 A, gesteuert über M250/270 Software.
Meßzelle: Eigenkonstruktion aus Glas mit eingeschmolzener Gegen- und Referenzelektrode.
Arbeitslektrode: Platinscheibenelektrode (2 mm Durchmesser).
Gegenelektrode: Platindraht.
Referenzelektrode: Silberdraht (Pseudoreferenz).

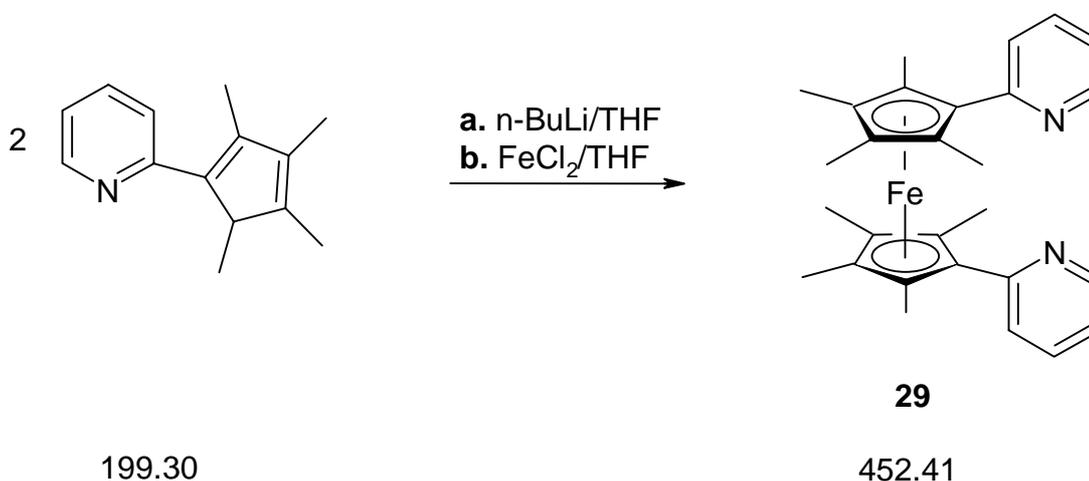
Alle angegebenen $E_{1/2}$ -Werte wurden mittels Cyclovoltammetrie ($v = 100 \text{ mV/s}$) bzw. Square-Wave-Voltammetrie (Frequenz: 5 Hz) bestimmt, wobei Ferrocen oder Decamethylferrocen als interne Referenz verwendet wurde. In Klammern sind jeweils die Meßbedingungen angegeben (Lösungsmittel/Leitsalzkonzentration und verwendetes Leitsalz; Referenzsystem). Die Konzentration der redoxaktiven Spezies beträgt in der Regel $10^{-3} - 10^{-4} \text{ mol/l}$.

Für die Sensor-Experimente wurden folgende Salze in einem ca. 5-fachen Überschuß gegenüber dem untersuchten Ferrocen verwendet:

ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$, CdCl_2 , $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{AuCl} \times \text{Me}_2\text{S}$ und AgNO_3 .

UV-Spektroskopie:

Shimadzu UV-2401 PC, die Messungen wurden mit einer thermostatisierten Durchflußküvette durchgeführt. In den UV-Spektren sind die Absorptionswerte entsprechend der zunehmenden Verdünnung des Analyten während des Experiments korrigiert. Das ZnCl_2 wurde in 99.99%iger Reinheit verwendet und vor dem Einsatz in der Glove-Box aufbewahrt.

Darstellung von 1,1'-Bis(2-pyridyl)octamethylferrocen 29:

a. Zu einer Lösung von 4.7 g (23.5 mmol) 2-(2,3,4,5-Tetramethylcyclopentadien-1-yl)pyridin in 35 ml THF werden bei 0 °C 14.7 ml (23.5 mmol, 1.6 M in Hexan) n-Buthyllithium langsam zutropft. Man läßt das Reaktionsgemisch langsam auf RT erwärmen und rührt weitere 14 h.

b. Zu einer Suspension von 1.50 g (11.8 mmol) Eisen(II)-chlorid in 25 ml THF wird bei RT die unter a. hergestellte Suspension des metallierten Liganden langsam zutropft. Nach 14 h Rühren wird das Lösungsmittel entfernt. Der verbleibende braune Feststoff wird in 150 ml Hexan aufgenommen. Die Lösung wird dreimal mit jeweils 100 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt 1,1'-Bis(2-pyridyl)octamethylferrocen **29** als roter Feststoff. Ausbeute 4.1 g (9.1 mmol, 77 % der Theorie).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.66$ (s, 12 H, CH_3); 1.83 (s, 12 H, CH_3); 6.94 (m, 2 H, Py- H); 7.16 (d, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, Py- H); 7.34 (m, 2 H, Py- H); 8.41 (d, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 4.1$ Hz, Py- H).

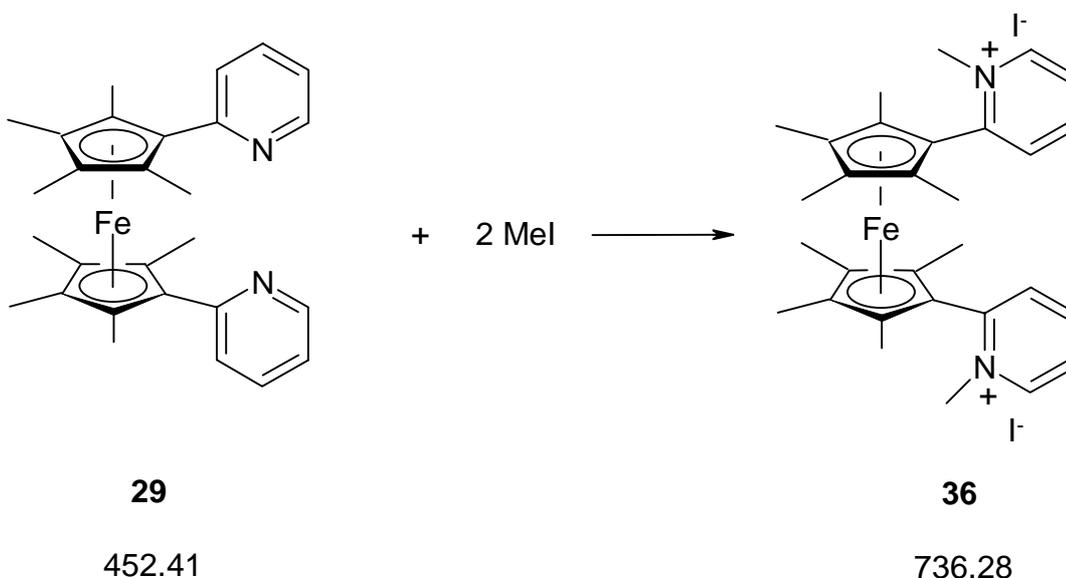
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.4, 10.7$ (CH_3); 80.7, 82.4, 83.8 (Cp- C); 119.4, 124.4, 134.3, 148.5, 158.9 (Py- C).

$E_{1/2} = -440$ mV ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$ M TBAPF; gegen Fc/Fc^+)

$E_{1/2} = -370$ mV ($\text{MeCN}/0.1$ M TBAPF; gegen Fc/Fc^+)

(siehe auch [23])

Darstellung von 36:



Eine Lösung von 1.1 g (2.4 mmol) 1,1'-Bis(2-pyridyl)octamethylferrocen **29** in 20 ml Methyljodid wird 5 d bei RT gerührt. Die rote Lösung verfärbt sich dabei langsam violett. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der verbleibende Feststoff noch dreimal mit jeweils 20 ml Hexan gewaschen und getrocknet. **36** fällt als violetter Feststoff an. Ausbeute 1.3 g (1.8 mmol, 75 % der Theorie).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.84$ (s, 12 H, CH_3); 1.95 (s, 12 H, CH_3); 4.05 (s, 6 H, NCH_3); 7.82 (m, 2 H, Py- H); 7.98 (d, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, Py- H); 8.87 (m, 2 H, Py- H); 9.06 (d, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$ Hz, Py- H).

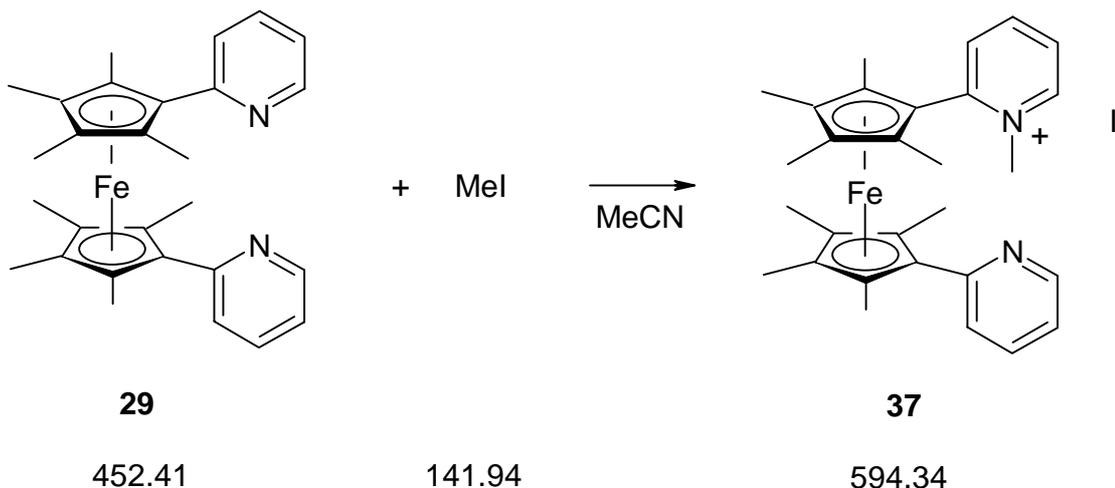
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.2, 11.3$ (CH_3); 46.2 (N-CH_3); $81.0, 82.0, 84.2$ (Cp-C); $126.3, 140.0, 146.7, 148.9, 152.0$ (Py-C).

MS (MALDI-TOF): $m/z(\%) = 481$ (20) [M^+], 467 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 452 (43) [$\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3$].

$\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{I}_2\text{Fe}$ (736.28 g/mol)	ber. (%): C: 48.94	H: 5.20	N: 3.80
	gef. (%): C: 48.68	H: 5.59	N: 3.60

$E_{1/2} = 220$ mV (MeCN/0.1 M TBAPF; gegen Fc/Fc^+)

Darstellung von 37:



Eine Lösung von 0.25 g (0.55 mmol) 1,1'-Bis(2-pyridyl)octamethylferrocen **29** und 0.08 g (0.56 mmol) Methyljodid in 40 ml MeCN wird 5 d bei RT gerührt. Die rote Lösung verfärbt sich dabei langsam violett. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der verbleibende Feststoff noch dreimal mit jeweils 20 ml Hexan gewaschen und getrocknet. **37** fällt als violetter Feststoff an. Ausbeute 0.18 g (0.30 mmol, 55 % der Theorie).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.45$ (s, 6 H, CH_3); 1.76 (s, 6 H, CH_3); 1.80 (s, 6 H, CH_3); 1.96 (s, 6 H, CH_3); 3.96 (s, 3 H, NCH_3); 7.10 (m, 1 H, Py- H); 7.26 (d, 1 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, Py- H); 7.40 (m, 1 H, Py- H); 7.83 (s br, 1 H, Py- H); 7.88 (s br, 1 H, Py- H); 8.07 (d, 1 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, Py- H); 8.44 (s br, 1 H, Py- H), 9.74 (s br, 1 H, Py- H).

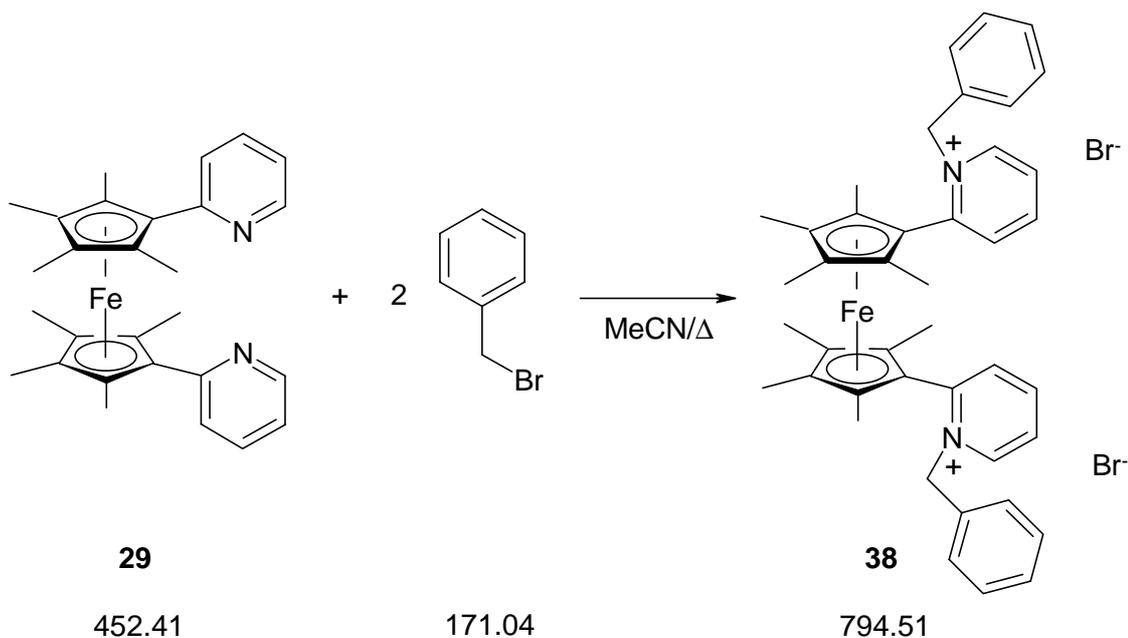
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.2, 10.1, 10.9$ (CH_3); 46.1 (NCH_3); $80.6, 80.8, 81.1, 82.7, 82.8, 84.7$ (Cp- C); $121.0, 124.7, 125.9, 132.7, 135.4, 143.0, 148.0, 149.1, 155.0, 157.9$ (Py- C).

MS (MALDI-TOF, THAP): $m/z(\%) = 467$ (100) [M^+], 452 (52) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$].

$\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{IFe}^{[35]}$	ber. (%)	C: 58.61	H: 5.93	N: 4.71
(594.34 g/mol)	gef. (%)	C: 59.79	H: 5.97	N: 4.67

$E_{1/2} = -80$ mV (MeCN/0.1 M TBAPF; gegen Fc/Fc $^+$)

Darstellung von 38:



Eine Lösung von 0.28 g (0.62 mmol) 1,1'-Bis(2-pyridyl)octamethylferrocen **29** und 1.0 g (5.8 mmol) Benzylbromid in 15 ml Acetonitril wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die

rote Lösung verfärbt sich dabei violett. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wird noch dreimal mit jeweils 10 ml Hexan gewaschen und in 10 ml Dichlormethan aufgenommen. Durch Kristallisation bei 2 °C erhält man **38** als violetten Feststoff. Ausbeute 0.45 g (0.57 mmol, 92 % der Theorie).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.80 (s, 12 H, CH₃); 1.91 (s, 12 H, CH₃); 5.68 (s, 4 H, PhCH₂); 6.81 (s br, 4 H, Ph-H); 7.21 (s br, 4 H, Ph-H); 7.26 (s, 2 H, Ph-H); 7.66 (s br, 2 H, Py-H); 7.96 (s br, 2 H, Py-H); 8.87 (s br, 2 H, Py-H); 9.02 (s br, 2 H, Py-H).

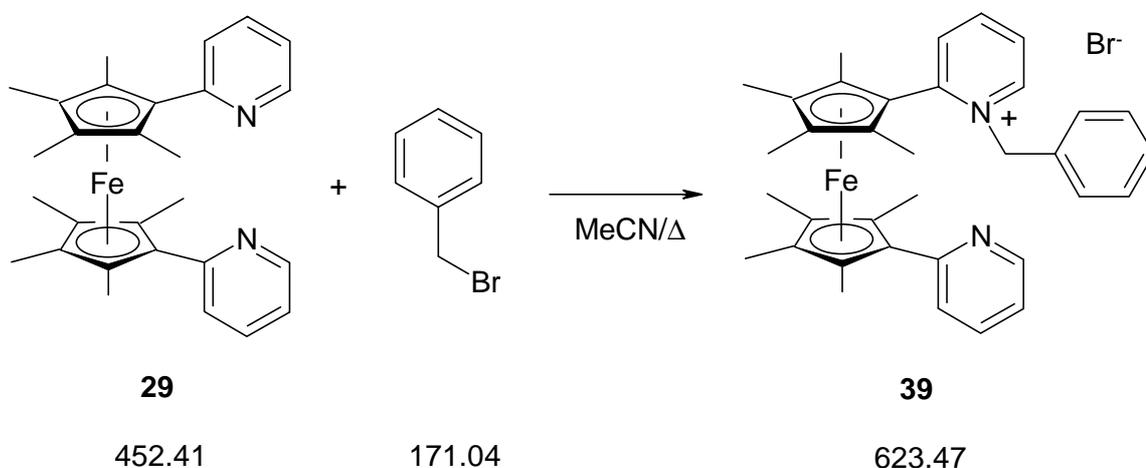
¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.81 (s, 24 H, CH₃); 5.71 (s, 4 H, PhCH₂); 6.83 (d, 4 H, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, Ph-H); 7.23 (m, 4 H, Ph-H); 7.28 (m, 2 H, Ph-H); 7.80 (s br, 2 H, Py-H); 8.01 (s br, 2 H, Py-H); 8.77 (s br, 2 H, Py-H); 9.29 (s br, 2 H, Py-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 9.2, 11.2 (CH₃); 61.8 (PhCH₂); 81.4, 82.4 84.0 (Cp-C); 126.3 (Py-C); 128.6, 129.1, 129.3, 133.0 (Ph-C); 135.0, 147.9, 149.0, 151.7 (Py-C).

MS (MALDI-TOF, THAP): m/z(%) = 633 (4) [M⁺], 543 (35) [M⁺-C₇H₇], 452 (100) [M⁺- 2 x C₇H₇].

C₄₂H₄₆N₂Br₂Fe ^[35]	ber. (%)	C: 63.50	H: 5.83	N: 3.53
(794.47 g/mol)	gef. (%)	C: 62.50	H: 6.51	N: 3.67

E_{1/2} = 280 mV (MeCN/0.1 M TBAPF; gegen Fc/Fc⁺)

Darstellung von **39**:

Eine Lösung von 0.29 g (0.64 mmol) 1,1'-Bis(2-pyridyl)octamethylferrocen **29** und 0.10 g (0.58 mmol) Benzylbromid in 20 ml Acetonitril wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die rote Lösung verfärbt sich dabei violett. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wird noch dreimal mit jeweils 20 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält **39** als violetten Feststoff. Ausbeute 0.28 g (0.45 mmol, 78 % der Theorie).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 1.45$ (s, 6 H, CH_3); 1.75 (s, 6 H, CH_3); 1.80 (s, 6 H, CH_3); 1.93 (s, 6 H, CH_3); 5.76 (s, 2 H, PhCH_2); 6.79 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, Ph-H); 7.11 (m, 3 H, Ph-H); 7.16 (m, 1 H, Py-H); 7.22 (s, 1 H, Py-H); 7.57 (m, 1 H, Py-H); 7.59 (s, 1 H, Py-H); 7.76 (s, 1 H, Py-H); 8.06 (m, 1 H, Py-H); 8.44 (m, 1 H, Py-H); 10.31 (s, 1 H, Py-H).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2):

$\delta = 1.44$ (s, 6 H, CH_3); 1.77 (s, 6 H, CH_3); 1.81 (s, 6 H, CH_3); 1.96 (s, 6 H, CH_3); 5.32 (s, 2 H, PhCH_2); 6.79 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, Ph-H); 7.11 (m, 1 H, Ph-H); 7.15 (m, 2 H, Ph-H); 7.17 (m, 1 H, Py-H); 7.27 (m, 1 H, Py-H); 7.57 (m, 1 H, Py-H); 7.85 (m, 1 H, Py-H); 7.90 (s, 1 H, Py-H); 8.11 (m, 1 H, Py-H); 8.44 (m, 1 H, Py-H); 10.20 (s, 1 H, Py-H).

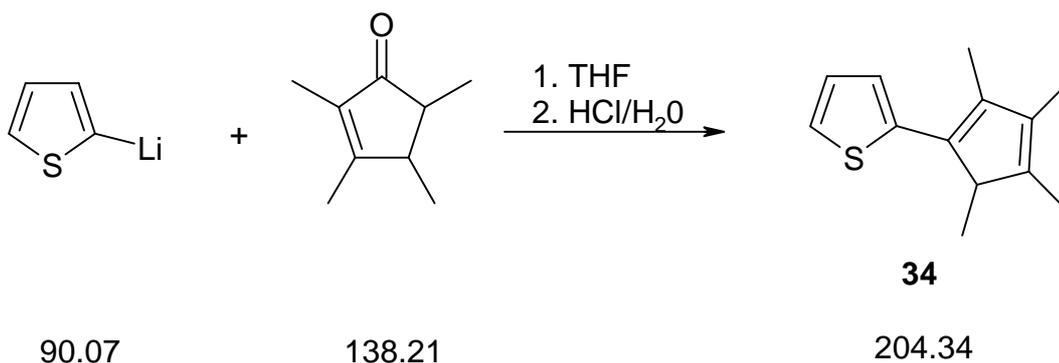
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.2, 9.8, 10.8$ (CH_3); 61.1 (PhCH_2); $81.1, 81.3, 82.6, 82.7, 84.6$ (Cp-C), $120.9, 124.7, 125.9$ (Py-C); $128.6, 128.7, 128.9, 132.8$ (Ph-C); $133.4, 135.4, 143.0, 148.6, 149.0, 154.4, 157.8$ (Py-C).

MS (MALDI-TOF, THAP): $m/z(\%) = 543$ (45) [M^+], 452 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7$].

$\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{BrFe}$	ber. (%)	C: 67.43	H: 6.30	N: 4.49
(623.44 g/mol)	gef. (%)	C: 67.62	H: 6.60	N: 4.35

$E_{1/2} = -60$ mV (MeCN/0.1 M TBAPF; gegen Fc/Fc $^+$)

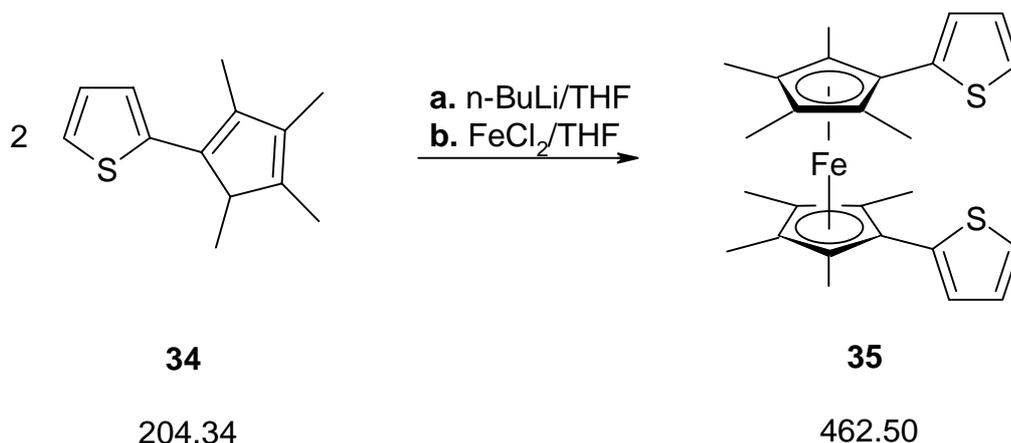
Darstellung von 2-(2,3,4,5-Tetramethylcyclopentadien-1-yl)thiophen (**34**):



Zu einer Lösung von 2.25 g (25.0 mmol, 1.0 M in THF) Thiophenyllithium in 40 ml THF werden bei -40 °C 4.0 g (28.9 mmol) 2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-enon in 30 ml THF langsam zutropft. Die zunächst braune Lösung färbt sich dabei rot. Nach Erwärmen auf RT wird das Reaktionsgemisch noch 12 h gerührt, anschließend mit 50 ml H_2O hydrolysiert und mit 50 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach 20 min Rühren wird mit Na_2CO_3 langsam neutralisiert. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase zweimal mit jeweils 20 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit jeweils 50 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das verbleibende Öl fraktioniert destilliert. Man erhält **34** als gelbliches Öl (Sdp.: = $70 - 72$ °C / 0.03 mbar). Ausbeute 2.6 g (12.7 mmol, 51 % der Theorie).

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.11$ (d, 3 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, CH_3); 1.84 (s, 3 H, CH_3); 1.91 (s, 3 H, CH_3); 2.10 (s, 3 H, CH_3); 3.07 (m, 1 H, Cp- H); 6.86 (d, 1 H, $^3J_{\text{H-H}} = 3.4$ Hz, thiophenyl- H); 7.04 (m, 1 H, thiophenyl- H); 7.18 (d, 1 H, $^3J_{\text{H-H}} = 5.0$ Hz, thiophenyl- H).
- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 11.1, 12.0, 13.1, 16.2$ (CH_3); 50.7 (Cp- C_{allyl}); 122.8, 123.3, 127.0 (Cp- C_{vinyl}); 135.1, 136.1, 137.9, 140.1 (thiophenyl- C); 141.2 (Cp- C_{vinyl}).

Darstellung von 1,1'-Bis(2-thiophenyl)octamethylferrocen (**35**):



- a. Zu einer Lösung von 2.6 g (12.7 mmol) 2-(2,3,4,5-Tetramethylcyclopentadien-1-yl)thiophen **34** in 30 ml THF werden bei RT 8.0 ml (12.8 mmol, 1.6 M in Hexan) n-Butyllithium langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird weitere 14 h gerührt.
- b. Zu einer Suspension von 0.8 g (6.3 mmol) Eisen(II)-chlorid in 20 ml THF wird bei RT die unter a. hergestellte Lösung langsam zutropft. Nach 14 h Rühren wird Lösungsmittel entfernt. Der verbleibende braune Feststoff wird in 30 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Die Lösung wird zweimal mit jeweils 40 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt **35** als roter Feststoff. Ausbeute 2.1 g (4.5 mmol, 72 % der Theorie).

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.71$ (s, 12 H, CH_3); 1.89 (s, 12 H, CH_3); 6.88 (d, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz, thiophenyl- H); 6.93 (m, 2 H, thiophenyl- H); 7.16 (d, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 5.0$ Hz, thiophenyl- H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.5, 11.1$ (CH_3); $78.4, 79.0, 81.1$ (Cp-C); $122.9, 126.0, 126.4, 140.6$ (thiophenyl-C).

MS (MALDI-TOF, DCTB): $m/z(\%) = 462$ (100) [M^+].

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{FeS}$	ber. (%)	C: 67.52	H: 6.54
(462.50 g/mol)	gef. (%)	C: 67.69	H: 6.45

$E_{1/2} = -360$ mV ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$ M TBAPF; gegen Fc/Fc^+)

$E_{1/2} = -290$ mV ($\text{MeCN}/0.1$ M TBAPF; gegen Fc/Fc^+)

Literatur und Bemerkungen

- [1] P. L. Boulas, M. Gómez-Kaifer, L. Echegoyen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 226-258.
- [2] (a) P. D. Beer, P. A. Gale, G. Z. Chen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1897-1909. (b) A. E. Kaifer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 62-71. (c) L. Beyer, R. Richter, O. Seidelmann, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 704-726.
- [3] A. E. Kaifer, S. Mendoza, *Comprehensive Supramolecular Chemistry* Vol. 1 (Hrsg. G. W. Gokel), Pergamon, Tarrytown, NY, **1996**.
- [4] P. D. Beer, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 409-450.
- [5] (a) A. E. Kaifer, L. Echegoyen, D. A. Gustowski, D. M. Goli, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7169-7171. (b) S. R. Miller, D. A. Gustowski, Z. Chen, G. W. Gokel, L. Echegoyen, A. E. Kaifer, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 2021-2024.
- [6] A. Kaifer, D. A. Gustowski, L. Echegoyen, V. J. Gatto, R. A. Schultz, T. P. Cleary, C. R. Morgan, D. M. Goli, A. M. Rios, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1958-1965.
- [7] (a) L. Echegoyen, D. A. Gustowski, V. J. Gatto, G. W. Gokel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 220-223. (b) H. Bock, B. Hierholzer, F. Vögtle, G. Hollmann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 74-75.
- [8] (a) M. Delgado, D. A. Gustowski, H. K. Yoo, V. J. Gatto, G. W. Gokel, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 119-124. (b) R. E. Wolf, S. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4647-4648.
- [9] (a) A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes*, VCH, Weinheim, **1995**. (b) Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Auflage, Band 14, Eisen-Organische Verbindungen, Teil A, Ferrocen 1, Springer-Verlag, Berlin, **1974**.
- [10] (a) J. E. Kingston, L. Ashford, P. D. Beer, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 251-257. (b) P. D. Beer, J. Cadman, J. M. Llois, R. Martínez-Máñez, J. Soto, T. Pardo, M. D. Marcos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1805-1812.
- [11] P. D. Beer, D. Heseck, J. Hodacova, S. E. Stokes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 270-272.
- [12] K. Kavallieratos, S. Hwang, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5184-5186.
- [13] C. Valério, E. Alonso, J. Ruiz, J.-C. Blais, D. Astruc, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1855-1858.
- [14] C. Valério, J.-L. Fillaut, J. Ruiz, J. Guittard, J.-C. Blais, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2588-2589.

- [15] J. D. Carr, L. Lambert, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, J. H. R. Tucker, *Chem. Commun.* **1997**, 1649-1650.
- [16] A. Ori, S. Shinkai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1771-1772.
- [17] (a) J. C. Medina, T. T. Goodnow, S. Bott, J. L. Atwood, A. E. Kaifer, G. W. Gokel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 290-292. (b) H. Plenio, C. Aberle, *Chem. Commun.* **1998**, 2697-2698. (c) H. Plenio, H. El-Desoky, J. Heinze, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2403-2408. (d) T. Saji, I. Kinoshita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 716-717.
- [18] P. D. Beer, A. D. Keefe, H. Sikayika, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3289-3300.
- [19] J. M. Lloris, A. Benito, R. Martínez-Manez, M. E. Padilla-Tosta, T. Pardo, J. Soto, M. J. L. Tendere, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 2024-2030.
- [20] N. Sachsinger, C. D. Hall, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *531*, 61-65.
- [21] A. Chesney, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, L. M. Goldenberg, *Chem. Commun.* **1998**, 677-678.
- [22] (a) J. D. Carr, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, M. E. Light, E. L. Munro, J. H. R. Tucker, J. Westwood, *Organometallics* **2000**, *19*, 3312-3315. (b) H. Plenio, D. Burth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 881-884. (c) H. Plenio, C. Aberle, *Organometallics* **1997**, *16*, 5950-5957. (d) K. Schlögl, M. Fried, *Mh. Chem.* **1963**, *94*, 537-543. (e) J. G. P. Delis, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, N. Veldman, A. L. Spek, J. Fraanje, K. Goubitz, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *514*, 125-136.
- [23] (a) U. Siemeling, U. Vorfeld, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 481-485. (b) U. Vorfeld, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1998**.
- [24] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 1. Auflage, VCH, Weinheim, **1990**.
- [25] H. Plenio, J. Yang, R. Diodone, J. Heinze, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4098-4104.
- [26] D. Hall, N. W. Sharpe, I. P. Danks, Y. P. Sang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 419-421.
- [27] J. C. Medina, T. T. Goodnow, M. T. Rojas, J. L. Atwood, B. C. Lynn, A. E. Kaifer, G. W. Gogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10583-10595.
- [28] (a) H. Lynton, M. C. Sears, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 3418-3424. (b) I. Persson, K. C. Dash, Y. Kinjo, *Act. Chem. Scan.* **1990**, *44*, 433-442. (c) V. K. Bel'sky, N. R. Streltsova, *Inorg. Chim. Act.* **1989**, *164*, 211-220. (d) M. Kurihara, K. Ozutsumi, T. Kawashima, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 3267-3271.

- [29] F. Peter, M. Gross, M. W. Hosseini, , J.-M. Lehn, *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *144*, 279-292.
- [30] Ein isosbestischer Punkt tritt im UV-Spektrum auf, wenn zwei absorbierende Substanzen, die miteinander im Gleichgewicht stehen, vorhanden sind.
- [31] M. Enders, R. Rudolph, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 459.
- [32] Bei der Kristallisation von **36** sind die Gegenionen I^- zu I_3^- oxidiert worden. Die hohe Restelektronendichte wurde als Cl^- bzw. das verwendete Lösungsmittel $CDCl_3$ verfeinert. (siehe Anhang)
- [33] In den Voltammogrammen von **36** und **37** sind auch die Redox-Signale für die Oxidation von I^- bei $E_{1/2} = -80$ mV zu beobachten. Im CV von **37** treten die Redoxwellen überlagert auf.
- [34] Zur Berechnung von ΔG wurde der Mittelwert von 4.43 Å verwendet.
- [35] Es konnte von dieser Verbindung keine befriedigendere Elementaranalyse erhalten werden, obwohl in den entsprechenden NMR-Spektren keine Verunreinigungen nachgewiesen werden konnten.

Kapitel 3

Zusammenfassung und Ausblick

Die Kombination aus präparativer Chemie und Elektrochemie eröffnet interdisziplinäre Forschungsmöglichkeiten. Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Maßschneiden von redoxaktiven Verbindungen mit bestimmten chemischen und elektrochemischen Eigenschaften; sie beschreibt die Synthese und die Elektrochemie unterschiedlicher funktioneller Ferrocenyl- und Multiferochenyl-Verbindungen.

Im ersten Kapitel werden Synthesen vorgestellt, die zum Aufbau von wasserlöslichen Ferrocenyl- und Multiferochenyl-Systemen unterschiedlicher Größe geeignet sind. Die dargestellten Verbindungen werden eingehend mit Hilfe verschiedener elektrochemischer Methoden untersucht. Die Löslichkeit und die elektrochemischen Eigenschaften sollen diesen Molekülen die Anwendung als Redoxmediator in der Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) ermöglichen.

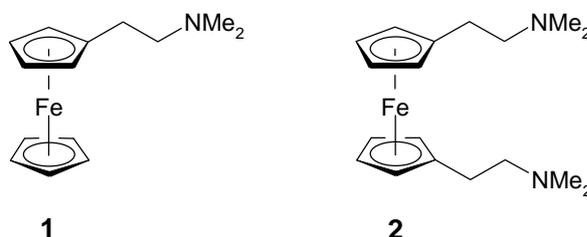


Abb. 4.1: Amino-substituierte Ferrocene **1** und **2**.

Kleinere Ferrocenyl-Systeme können durch Umsetzung der Amino-substituierten Ferrocene **1** und **2** mit organischen aromatischen Bromiden erhalten werden. Die Produkte **3** – **7** sind quartäre Ammoniumsalze, die bis zu vier Redox-Zentren pro Molekül enthalten. Aufgrund der großen Anzahl an Ladungen lösen sich die Verbindungen wie geplant in polaren Solventien wie Ethanol, DMSO und Wasser. Die Löslichkeit nimmt dabei jedoch mit steigender Molmasse deutlich ab.

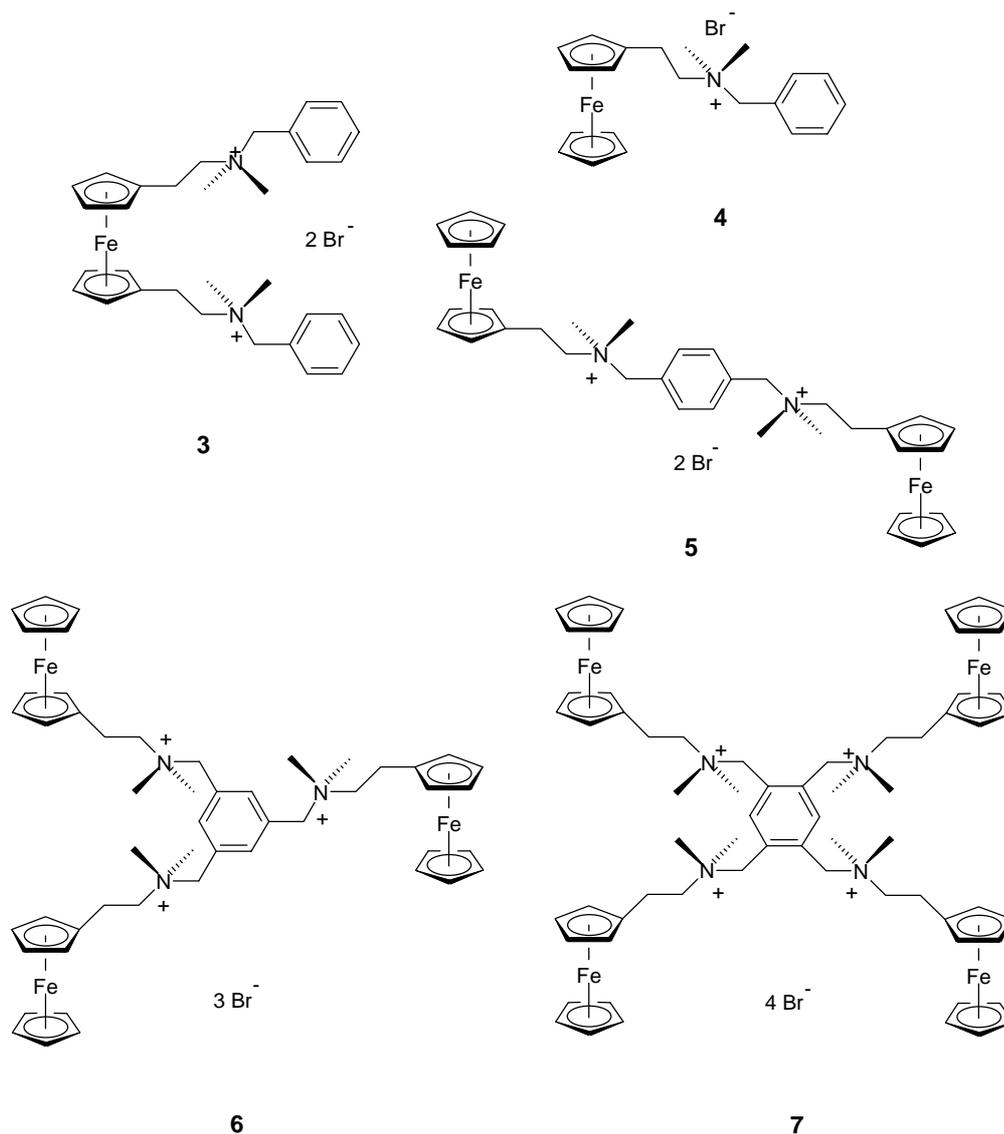


Abb. 4.2: Ferrocenyl-Systeme mit bis zu 4 Redoxzentren.

Um den hydrophilen Charakter dieser Verbindungsklasse zu verstärken, wird neben der quartären Ammonium-Funktion eine weitere polare Gruppe eingeführt. Die Darstellung der gemischten Ammoniumsalze **8** – **10** erfolgt durch Umsetzung eines Aminoalkohols mit einer CH_2Br -Funktion des 1,4-Bis(brommethyl)benzols bzw. 1,3,5-Tris(brommethyl)benzols. Die Verknüpfung mit den Redox-Einheiten gelingt anschließend durch Reaktion der verbleibenden CH_2Br -Gruppen der Aromaten mit den Amino-Ferrocenen **1** und **2**. Die Verbindungen enthalten neben den quartären Ammonium-Funktionen zusätzlich Hydroxy-Gruppen und besitzen dadurch die gewünschte höhere Löslichkeit in polaren Solventien.

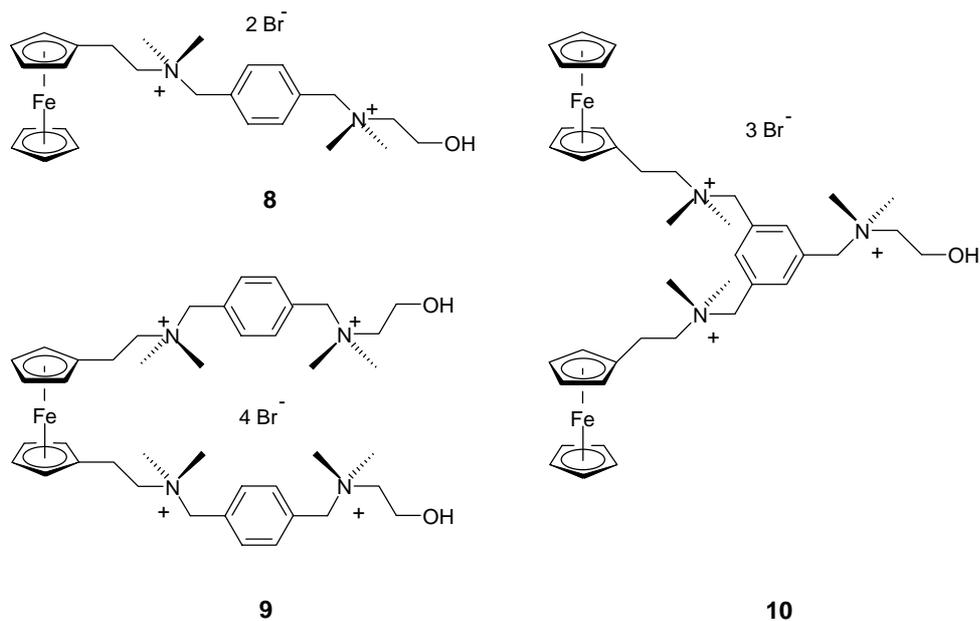


Abb. 4.3: OH-funktionalisierte Ammonium-Ferrocenyle.

Die Synthese von Multiferrocenyl-Systemen mit bis zu 64 Redox-Zentren pro Molekül basiert auf der Funktionalisierung von Poly(propylenimin)-Dendrimern. Deren periphere Amino-Gruppen können durch eine reduktive Aminierung mit Ferrocenylaldehyd verknüpft werden. Auf diese Art werden Verbindungen mit 4, 8 (**11a**), 16 (**12a**), 32 (**13a**) und 64 (**14a**) Redox-Einheiten dargestellt, die sich jedoch lediglich in unpolaren Medien lösen. Die durch Protonierung aller Amino-Funktionen synthetisierbaren Ammoniumsalze dieser Moleküle (**11b** - **14b**) besitzen dagegen die erwartete Löslichkeit in polaren Solventien. Die Reaktionen verlaufen jeweils in guten Ausbeuten, und die Untersuchung der Makromoleküle weist darauf hin, daß die periphere Funktionalisierung der Dendrimere vollständig geschieht. Lediglich bei den größeren Systemen ist diese Annahme nicht mehr möglich.

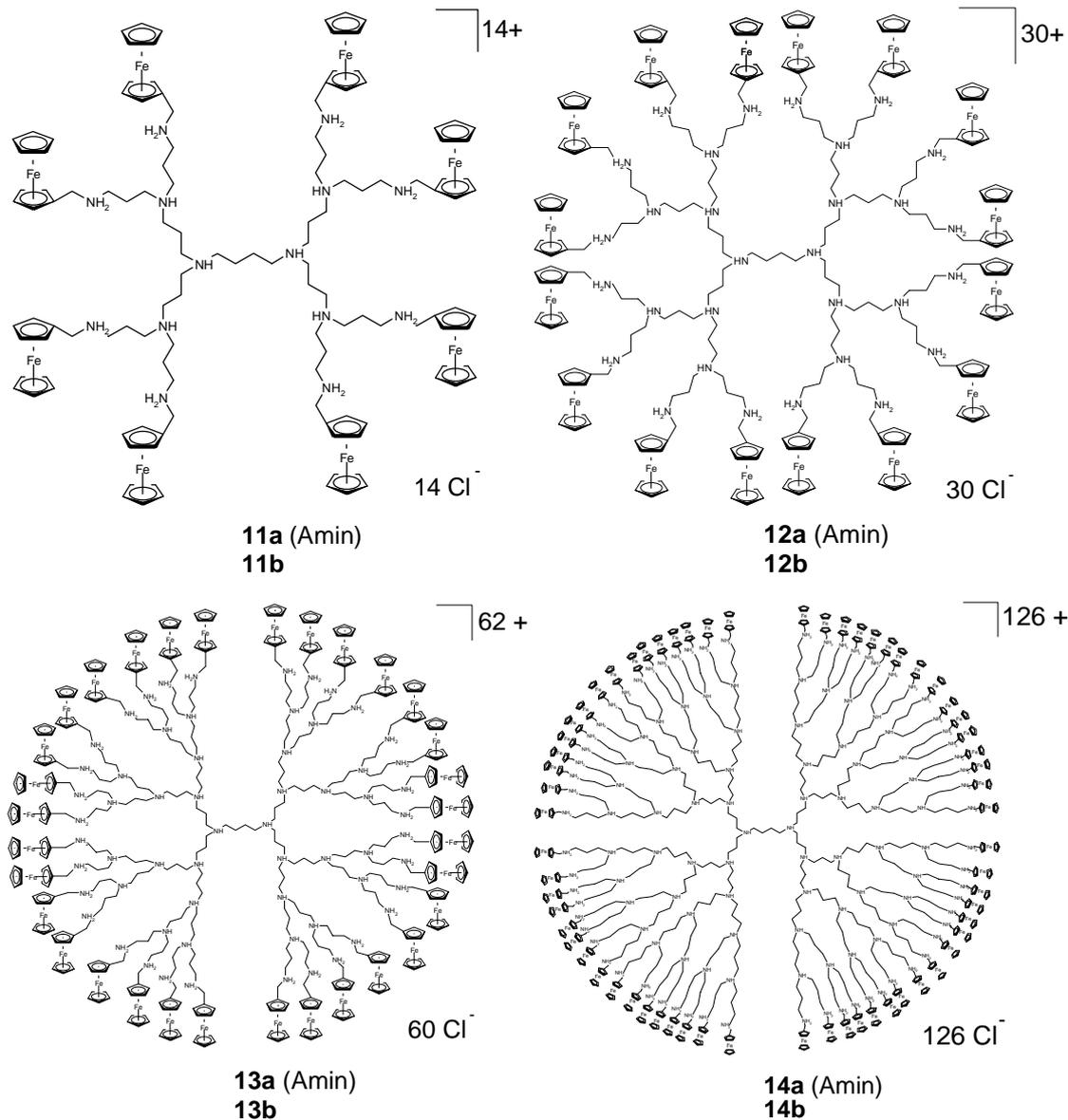


Abb. 4.4: Multiferrocenyl-Systeme mit 8 (**11a/11b**), 16 (**12a/12b**), 32 (**13a/13b**) bzw 64 Redox-Einheiten (**14a/14b**).

Alle dargestellten Ferrocenyl- und Multiferrocenyl-Systeme sind reversibel oxidierbar. Dabei wird für die Verbindungen mit mehr als einem Redoxzentrum pro Molekül entsprechend einem Multi-Elektronentransfer lediglich ein Signal im CV oder SWV erhalten. Intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den Ferrocen-Einheiten sind nicht vorhanden. Nach Robin und Day werden die Verbindungen somit in die Klasse I eingeteilt. In den Halbstufenpotentialen der Systeme spiegelt sich das Substitutionsmuster der Metallocene wieder. Die auf dem Amino-substituierten Ferrocen **1** (Abb. 4.1) basierenden Verbindungen sind leichter zu oxidieren als die aus

2 dargestellten Ammoniumsalze, in denen zwei benachbarte, positiv geladene Ammonium-Stickstoffatome das Redoxpotential des Ferrocens beeinflussen. Das Halbstufenpotential der Ammonium-Salze der Ferrocenyl-Dendrimere ist dagegen noch weiter anodisch verschoben. Hier sind Metallozen und positive Ladung nur noch durch eine Methylen-Gruppe voneinander getrennt.

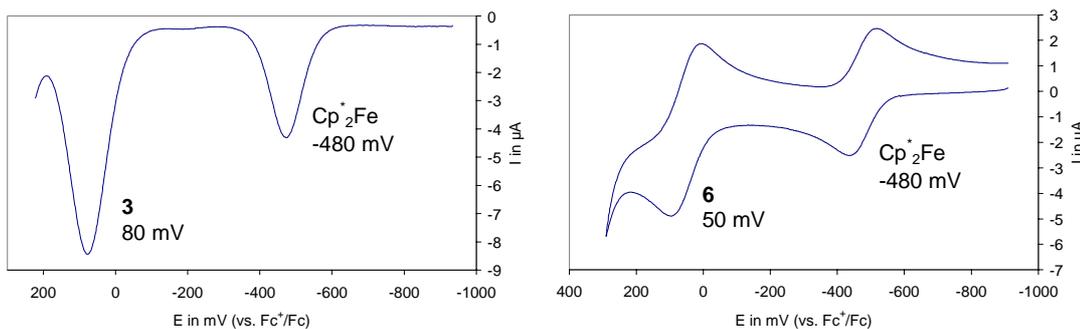


Abb. 4.5: CV von **3** (links) und SWV von **6** (rechts), jeweils mit interner Referenz Cp_2Fe^+ .

Coulometrische Untersuchungen erlauben die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der Verbindungen in Lösung. Diese korrelieren mit den Molmassen der Ferrocenyl-Systeme. Mit Hilfe der Stokes-Einstein-Beziehung können aus den Diffusionskoeffizienten der Dendrimere deren hydrodynamische Radien berechnet werden. Diese ermöglichen eine Abschätzung der effektiven Größe dieser Verbindungen in Lösung, also unter Berücksichtigung der Solvathülle. Pro Generation „wachsen“ die Dendrimere dabei um 9.0 - 9.5 Å.

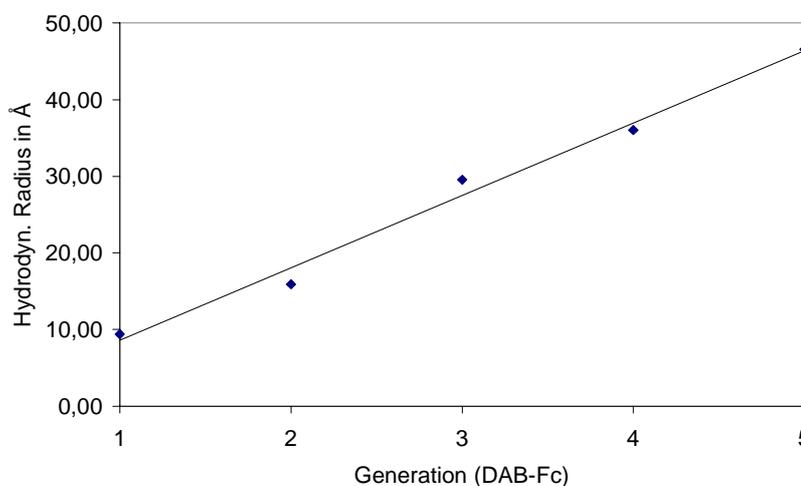


Abb. 4.6: Generationsabhängiges „Wachsen“ der Dendrimere mit 4 (1. Generation) bis zu 64 (5. Generation) Redoxzentren.

Der Vergleich der berechneten Werte mit Radien unterschiedlich substituierter Poly(propylenimin)-Dendrimere, welche aus Kraftfeldrechnungen auf MM+ Niveau erhalten werden, deutet an, daß die Ammonium-Ferrocenyle in DMSO Lösung von einer großen Solvathülle umgeben sind. Für das größte System (64-fache Substitution) ergeben sich so Radien von 27 Å (MM+) und 47 Å (hydrodynamischer Radius in DMSO).

Im zweiten Kapitel wird die Darstellung und elektrochemische Untersuchung verschiedener Donor-substituierter Ferrocene und ihrer Derivate vorgestellt.

1,1'-Bis(2-pyridyl)octamethylferrocen **15** stellt einen der effektivsten Redoxsensoren für Metall-Kationen dar. In elektrochemischen Untersuchungen kann eine starke Wechselwirkung zu unterschiedlichen M^{2+} -Ionen ($M = Ca, Mg, Zn, Cd$) nachgewiesen werden. Unabhängig vom anwesenden Kation wird im CV- bzw. SWV-Experiment eine anodische Verschiebung des Redoxpotentials von **15** um 400 mV beobachtet.

Die detaillierte elektrochemische und UV-spektroskopische Untersuchung des Systems **15**/ Zn^{2+} ergibt, daß das Ferrocen in der Lage ist, bis zu zwei Zink-Kationen zu komplexieren. Sowohl elektrochemisch als auch UV-spektroskopisch können die möglichen Komplexe mit 1:1- und 1:2-Stöchiometrie jedoch nicht voneinander unterschieden werden.

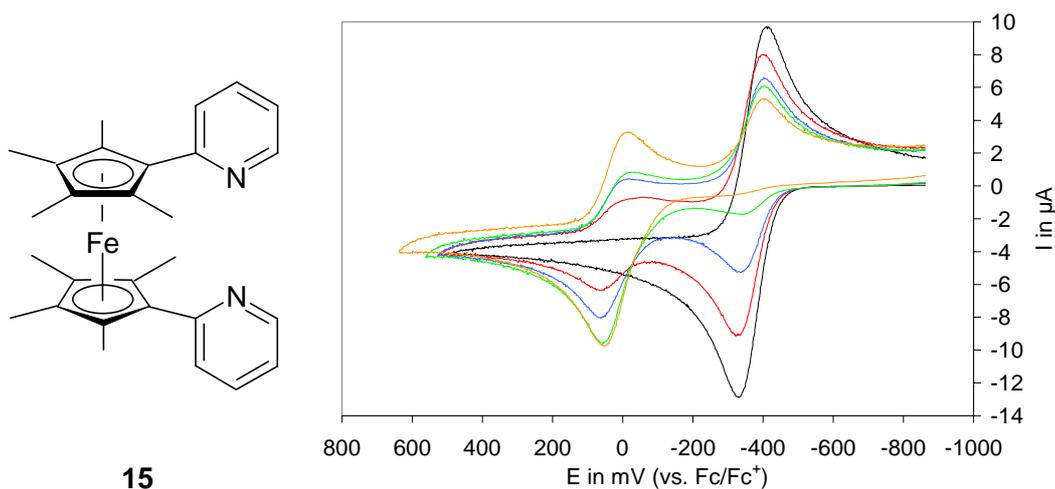


Abb. 4.7: Bis-pyridyl-funktionalisiertes Ferrocen **15** und dessen Cyclovoltammogramme in Anwesenheit unterschiedlicher Mengen $ZnCl_2$.

Aus den Ergebnissen lässt sich ein Komplexierungsschema entwickeln, in dem **15** mit den beiden möglichen Zink-Komplexen im Gleichgewicht steht. Eine Abschätzung der Größe der Stabilitätskonstanten ergibt für den 1:1-Komplex einen Wert von ca. 5×10^6 . Ein Wert von bis zu 10 für den 1:2-Komplex würde erklären, warum im elektrochemischen Experiment für beide Komplexe nur ein Redoxsignal erscheint: Die unterschiedlichen Redoxwellen könnten überlagert und somit nicht aufgelöst vorliegen.

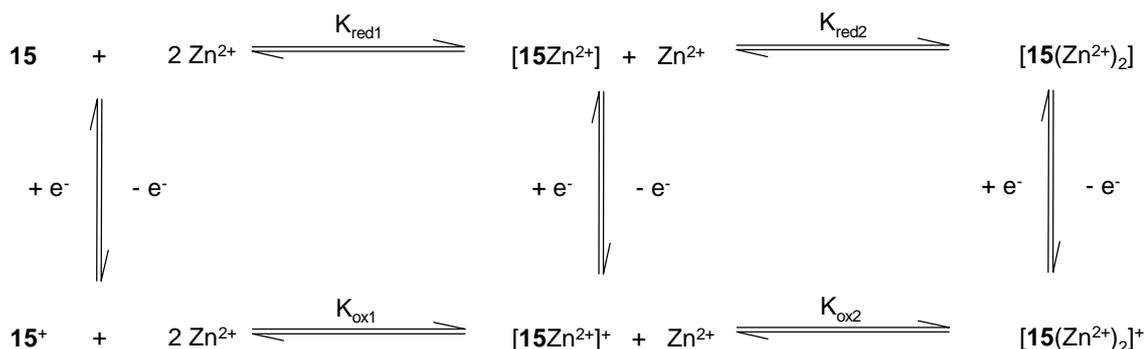


Abb. 4.8: Komplexierungsschema für das System **15**-Zn²⁺.

Die Darstellung des neuen 1,1'-Bis(2-thiophenyl)octamethylferrocens **16** gelingt durch die Umsetzung des metallierten 2-(2,3,4,5-Tetramethylcyclopentadien-1-yl)thiophens mit Eisen(II)chlorid.

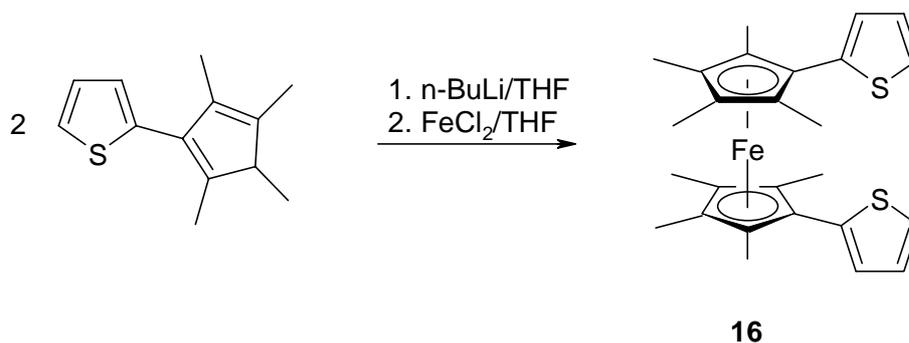


Abb. 4.9: Darstellung von **16**.

Das Redoxpotential von **16** ist gegenüber der vergleichbaren pyridyl-substituierten Verbindung **15** um 80 mV anodisch verschoben. Dies ist erstaunlich, da ein Thiophenyl-Substituent gegenüber einem Pyridyl-Substituenten einen geringeren

-I-Effekt besitzt und somit zu einer kathodischen Verschiebung des $E_{1/2}$ -Wertes von **16** führen sollte.

In weiteren elektrochemischen Experimenten können keine Wechselwirkungen zu verschiedenen zweiwertigen Metall-Kationen (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) festgestellt werden. Auch weichere einwertige Kationen wie Ag^+ und Au^+ werden nicht komplexiert. **16** ist als Redoxsensor für die getesteten Ionen somit nicht geeignet. Es kann jedoch gezeigt werden, daß die zur Darstellung gewählte Synthese-Route zum Aufbau von 1,1'-substituierten Ferrocen geeignet ist. Eine weitere Variation der Substituenten sollte auf diese Weise möglich sein.

Zur quantitativen Untersuchung des Einflusses von geladenen Substituenten auf das Redoxpotential von Ferrocenen können die unterschiedlichen quartären Ammoniumsalze **17** – **20** herangezogen werden.

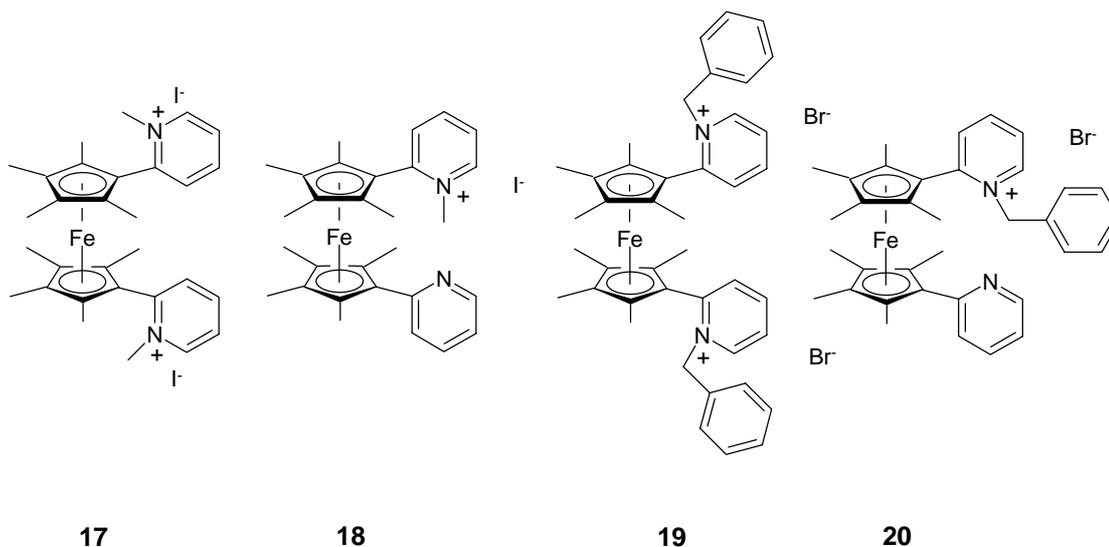


Abb. 4.10: Unterschiedliche quartäre Ammonium-Salze von **15**.

Durch Umsetzung von **15** mit ein bzw. zwei Äquivalenten Methyljodid oder Benzylbromid als Alkylierungsmittel werden die Verbindungen in guten Ausbeuten erhalten.

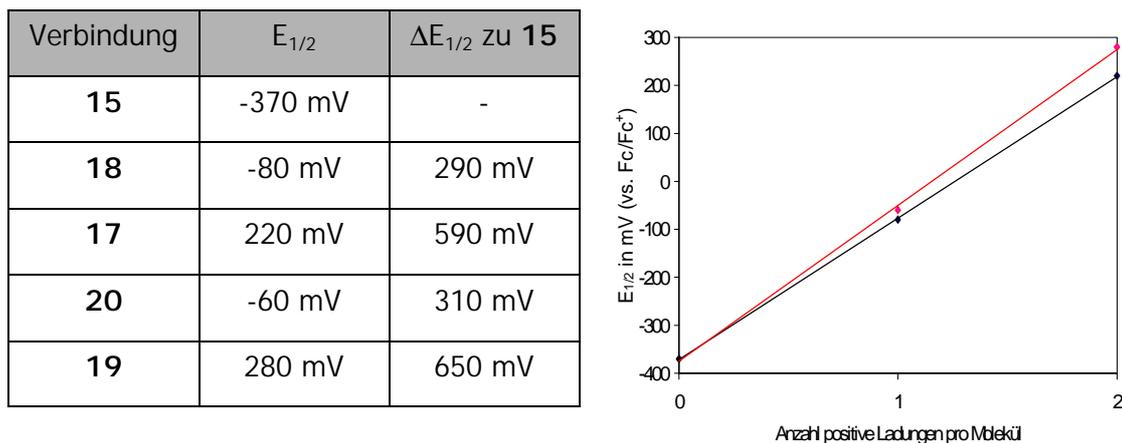


Abb. 4.11: Redoxpotentiale der quartären Ammoniumsalze **17** – **20** im Vergleich zu **15** und Auftragung (schwarze Linie: **17**, **18**; rote Linie: **19**, **20**).

Elektrochemische Untersuchungen an den synthetisierten Verbindungen zeigen, daß die Redoxpotentiale in Abhängigkeit von der Anzahl an positiven Ladungen im Molekül anodisch gegenüber dem Wert für **15** verschoben werden. Dabei führt eine Verdoppelung der Ladungsanzahl auch zu einer Verdoppelung des anodischen Potential-Shifts. Die Werte betragen 290 mV (**18**) bzw. 310 mV (**20**) für die einfach alkylierten Systeme und 590 mV (**17**) bzw. 650 mV (**19**) für die zweifach alkylierten Ferrocene.

Ausblick

Daß weitere Arbeiten auf dem Gebiet der wasserlöslichen Ferrocenyl- und Multiferrocenyl-Verbindungen erstrebenswert sind, zeigen erste Versuche in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Schuhmann, Ruhr-Universität Bochum. Dort konnten einige der dargestellten Systeme in ersten Experimenten als Redox-Mediatoren für die Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) eingesetzt werden.

Bei der Darstellung dieser Verbindungsklasse erscheint es aussichtsreich, gerade für die größeren Systeme nach weiteren Möglichkeiten zu suchen, die Löslichkeit der Verbindungen in hydrophilen Solventien zu erhöhen. Mit den 32-fach und 64-fach Ferrocenyl-funktionalisierten Ammonium-Salzen ist ein Grenzbereich erreicht, in dem die Polarität der Dendrimere für eine befriedigende Löslichkeit kaum noch ausreicht. Hier könnte möglicherweise durch Variation der Synthese-Bausteine eine Verbesserung

erreicht werden. Einerseits besteht zur Verknüpfung mit dem Dendrimer-Gerüst die Option der Verwendung anderer Ferrocen-Derivate, welche eine weitere Funktionalisierung mit polaren Substituenten ermöglichen. Andererseits können auch andere Dendrimer-Typen, wie z.B. PAMAM-Dendrimere (Polyamidoamin-Dendrimere) als zentrale Einheit verwendet werden, welche auf unterschiedliche Art und Weise weiter funktionalisierbar sind. Zudem kann ausgehend von den genutzten Polypropylenimin-Dendrimern auch eine „gemischte“ reduktive Aminierung mit Ferrocen-aldehyd und geeigneten hydrophilen Aldehyden durchgeführt werden. Auch wenn dabei auf die Monodispersität des Produkts verzichtet wird, könnten so Verbindungen mit neuartigen, interessanten Eigenschaften maßgeschneidert werden.

Die in Kapitel 2 erarbeiteten Ergebnisse zeigen, daß Donor-substituierte Octamethylferrocene und deren Derivate als effektive Redoxsensoren für Metall-Kationen, aber auch zur quantitativen Untersuchung elektrochemischer Eigenschaften, eingesetzt werden können. Durch Variation des Donors und dessen Abstand vom Redoxzentrum sollte die Darstellung weiterer Ferrocene mit bestimmten elektrochemischen Sensor-Eigenschaften möglich sein.

Daß deren Untersuchung und Beurteilung unter Umständen mit Komplikationen verbunden ist, zeigt das 1,1'-Bis(2-pyridyl)octamethylferrocen **15**. Derzeit werden am Heyrovský Institut in Prag weitere elektrochemische Untersuchungen am Redoxsensor-System **15**/ Zn^{2+} durchgeführt. Ziel ist es, einen quantitativen Einblick in das Gleichgewicht zwischen den unterschiedlichen vorkommenden Spezies zu bekommen.

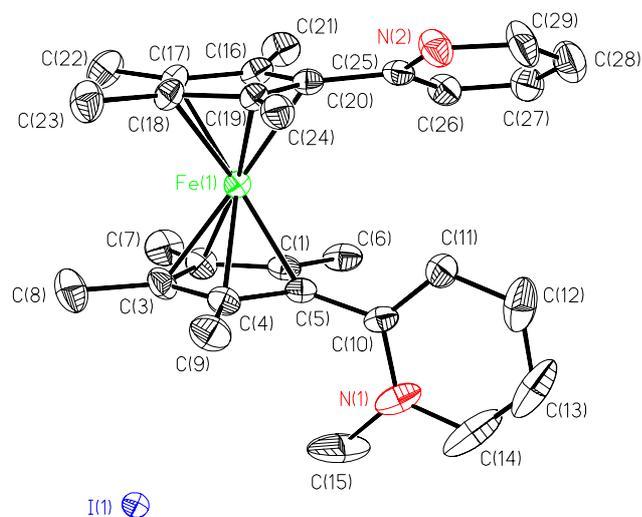
Aus Sicht des synthetisch orientierten Chemikers und des Elektrochemikers ist das Ferrocen auch 50 Jahre nach seiner Entdeckung noch ein interessantes und vielseitig verwendbares Molekül. Die in Kapitel 1 und 2 beschriebenen Systeme zeigen, daß Ferrocen-Derivate auch für zukünftige Forschungsarbeiten genügend Potential bieten.

Anhang

Die Kristallstrukturdaten und Atomkoordinaten für die Verbindungen **37** (salm1), **35** (salm2) und **36** (salm3) aus Kapitel 2 der vorliegenden Arbeit sind in den Tabellen 1 bis 6 aufgelistet. Die übrigen Strukturdaten können unter der Angabe des Verbindungsnamens (identification code), der Summenformel und der Zellparameter bei Dr. H.-G. Stammler angefordert werden:

Dr. H.-G. Stammler
Universität Bielefeld
Fakultät für Chemie
Anorganische Chemie III
Universitätsstraße 25
33615 Bielefeld
Tel.: 0521/106-6165
Fax.: 0521/106-6026

Table 1: Crystal data and structure refinement for 37 (salm1).



Identification code	salm1
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C ₂₉ H ₃₅ Fe I N ₂
Formula weight	594.34
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 16.917(7) Å alpha = 90 deg. b = 8.578(4) Å beta = 104.07(3) deg. c = 18.743(6) Å gamma = 90 deg.
Volume	2638.3(18) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.496 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.761 mm ⁻¹
F(000)	1208
Crystal size, colour and habit	0.90 x 0.30 x 0.20 mm ³ , red needles
Theta range for data collection	2.24 to 30.05 deg.
Index ranges	-9<=h<=23, -12<=k<=11, -26<=l<=25
Reflections collected / unique	7932 / 7695 [R(int) = 0.0661]
Completeness to theta = 30.05	93.9%
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	0.4850 and 0.3794
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7695 / 0 / 307
Goodness-of-fit on F ²	1.016
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0567, wR2 = 0.1321 [5116]
R indices (all data)	R1 = 0.0997, wR2 = 0.1555
Largest diff. peak and hole remarks	1.624 and -1.482 e. Å ⁻³

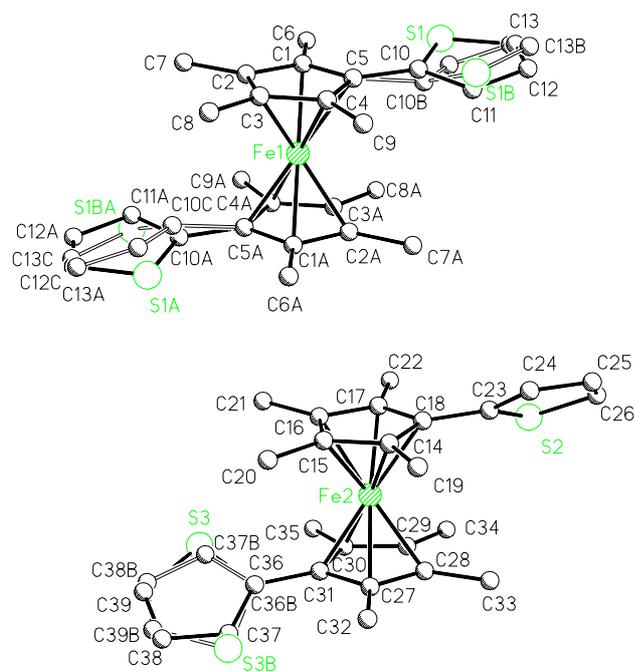
Table 2: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for X (salm1).

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
I(1)	4657(1)	9660(1)	1512(1)	38(1)
Fe(1)	1687(1)	2617(1)	4148(1)	19(1)
N(1)	3791(3)	25(5)	3738(3)	41(1)
N(2)	1992(3)	-139(5)	6003(2)	33(1)
C(1)	2821(3)	3229(5)	4013(2)	26(1)
C(2)	2204(3)	4084(5)	3513(3)	27(1)
C(3)	1668(3)	3018(6)	3053(2)	28(1)
C(4)	1943(3)	1470(5)	3264(2)	25(1)
C(5)	2656(3)	1605(5)	3859(2)	23(1)
C(6)	3540(3)	3851(6)	4562(3)	33(1)
C(7)	2172(4)	5822(6)	3460(3)	41(1)
C(8)	955(4)	3415(7)	2425(3)	43(1)
C(9)	1595(4)	-8(6)	2898(3)	36(1)
C(10)	3232(3)	334(5)	4127(2)	25(1)
C(11)	3232(3)	-573(6)	4737(3)	33(1)
C(12)	3793(4)	-1762(7)	4947(4)	50(2)
C(13)	4338(4)	-2069(8)	4530(5)	64(2)
C(14)	4335(4)	-1167(8)	3941(5)	64(2)
C(15)	3836(5)	1022(9)	3099(4)	66(2)
C(16)	1465(3)	3680(5)	5076(2)	25(1)
C(17)	783(3)	3869(5)	4459(2)	23(1)
C(18)	484(3)	2376(5)	4196(2)	25(1)
C(19)	985(2)	1226(5)	4645(2)	21(1)
C(20)	1594(3)	2030(5)	5194(2)	22(1)
C(21)	1889(3)	4997(6)	5545(3)	35(1)
C(22)	416(3)	5418(6)	4164(3)	38(1)
C(23)	-255(3)	2062(7)	3590(3)	36(1)

C(24)	840(3)	-485(5)	4534(2)	28(1)
C(25)	2193(3)	1274(5)	5803(2)	24(1)
C(26)	2945(3)	1963(6)	6143(2)	30(1)
C(27)	3494(3)	1166(7)	6685(3)	36(1)
C(28)	3295(4)	-313(8)	6878(3)	46(1)
C(29)	2549(4)	-894(7)	6526(3)	44(1)

Table 3: Crystal data and structure refinement for 35 (salm2).



Identification code	salm2
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₀ Fe S ₂
Formula weight	462.47
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P-1

Unit cell dimensions	a = 8.819(9) Å alpha = 74.97(6) deg. b = 12.801(9) Å beta = 76.56(7) deg. c = 16.178(14) Å gamma = 70.75(7) deg.
Volume	1644(2) Å ³
Z, Calculated density	3, 1.402 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.889 mm ⁻¹
F(000)	732
Crystal size, colour and habit	0.5 x 0.4 x 0.2 mm ³ , orange irregular
Theta range for data collection	1.72 to 27.06 deg.
Index ranges	0 <= h <= 11, -15 <= k <= 16, -20 <= l <= 20
Reflections collected / unique	7698 / 7222 [R(int) = 0.0408]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7222 / 102 / 409
Goodness-of-fit on F ²	1.026
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0611, wR2 = 0.1306 [4930]
R indices (all data)	R1 = 0.1025, wR2 = 0.1495
Largest diff. peak and hole	0.719 and -0.612 e. Å ⁻³
remarks	Fehlordnung der Thiophen-Ringe S1-C13 (81:19) und S3-C37 (57:43). Die fehlgeordneten Ringe wurden mit SAME dem nicht fehlgeordneten Ring S2-C26 angeglichen. Der zu 19% fehl- geordnete Ring wurde mit FLAT planar verfeinert. Bei der 57:43 Fehlordnung wurden C36 und C36B auf den gleichen Koordinaten mit gleicher isotroper Schwingung festgehalten.

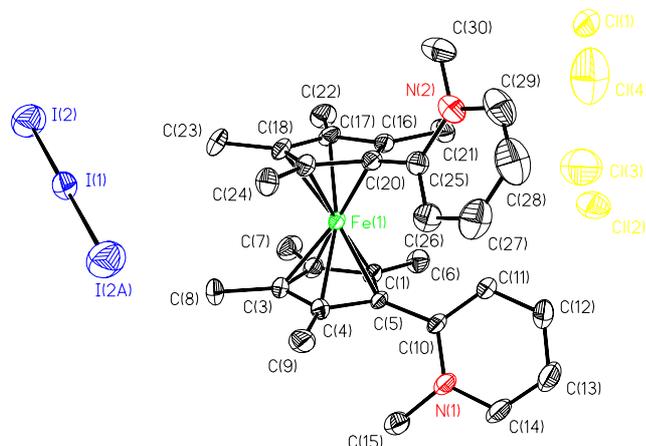
Table 4: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for X (salm2).

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	0	0	0	18(1)
Fe(2)	9684(1)	3385(1)	3377(1)	18(1)
C(1)	353(5)	- 1313(3)	-605(3)	24(1)
C(2)	- 447(5)	- 263(3)	-1119(2)	25(1)
C(3)	563(5)	465(3)	-1328(2)	23(1)
C(4)	2003(4)	-100(3)	-954(2)	21(1)
C(5)	1903(4)	-1222(3)	-514(2)	21(1)
C(6)	- 296(5)	-2314(4)	-281(3)	32(1)
C(7)	-2058(5)	1(4)	-1412(3)	36(1)
C(8)	168(5)	1624(4)	-1874(3)	34(1)
C(9)	3363(5)	401(3)	-1024(3)	29(1)
S(1)	3047(2)	-3458(2)	305(2)	74(1)
C(10)	3196(5)	-2119(3)	-108(4)	13(1)
C(11)	4646(9)	-2042(6)	88(5)	45(2)
C(12)	5645(8)	-3123(6)	448(4)	43(2)
C(13)	4913(10)	-3914(7)	625(6)	47(3)
S(1B)	5050(10)	-2040(6)	-205(6)	41(2)
C(10B)	3100(2)	-2151(18)	130(13)	85(18)
C(11B)	3070(2)	-3243(17)	607(12)	12(5)
C(12B)	4690(3)	-3963(17)	679(15)	36(12)
C(13B)	5780(2)	-3414(13)	279(14)	26(6)
C(14)	11433(5)	3224(3)	2286(3)	23(1)
C(15)	9838(5)	3692(3)	2051(2)	24(1)
C(16)	8929(5)	2906(3)	2452(2)	23(1)
C(17)	9931(5)	1950(3)	2953(2)	23(1)
C(18)	11502(4)	2130(3)	2842(2)	22(1)
C(19)	12779(5)	3778(4)	1983(3)	33(1)

C(20)	9230(6)	4818(4)	1469(3)	34(1)
C(21)	7253(5)	2999(4)	2318(3)	33(1)
C(22)	9428(5)	919(3)	3440(3)	29(1)
S(2)	12980(2)	374(1)	4120(1)	44(1)
C(23)	12983(5)	1327(3)	3145(3)	27(1)
C(24)	14552(5)	1175(4)	2707(3)	34(1)
C(25)	15719(5)	296(4)	3154(3)	43(1)
C(26)	15055(6)	-208(4)	3926(3)	46(1)
C(27)	9668(5)	4755(3)	3816(2)	22(1)
C(28)	10441(5)	3741(3)	4365(2)	23(1)
C(29)	9304(5)	3102(3)	4719(2)	22(1)
C(30)	7810(5)	3722(3)	4398(2)	24(1)
C(31)	8030(4)	4748(3)	3839(2)	21(1)
C(32)	10446(5)	5677(3)	3336(3)	30(1)
C(33)	12167(5)	3424(4)	4531(3)	32(1)
C(34)	9555(5)	2021(3)	5384(3)	30(1)
C(35)	6287(5)	3351(4)	4674(3)	29(1)
S(3)	5114(4)	5482(3)	3169(3)	40(1)
C(36)	6754(5)	5682(3)	3427(3)	24(1)
C(37)	6619(18)	6825(9)	3253(11)	39(6)
C(38)	5177(12)	7555(8)	2912(7)	29(2)
C(39)	4346(12)	6917(8)	2809(7)	36(3)
S(3B)	6687(4)	7072(5)	3271(3)	30(1)
C(36B)	6754(5)	5682(3)	3427(3)	24(1)
C(37B)	5390(2)	5621(13)	3157(16)	47(8)
C(38B)	4264(15)	6684(11)	2876(9)	28(3)
C(39B)	4904(15)	7487(11)	2859(10)	36(4)

Table 5: Crystal data and structure refinement for 36 (salm3).



Identification code	salm3
Measurement device	Huber Vierkreis with SMART CCD detector
Empirical formula	C ₃₀ H ₃₈ N ₂ Fe 0.5I ₃ + Cl ₃
Formula weight	779.17
Temperature	153(2) K
Wavelength	0.55010 Å
Crystal system, space group	Triclinic P-1
Unit cell dimensions	a = 8.6739(15) Å alpha = 86.062(12) deg. b = 9.391(3) Å beta = 87.247(7) deg. c = 20.409(3) Å gamma = 83.848(7) deg.
Volume	1647.5(6) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.571 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.128 mm ⁻¹
F(000)	777
Crystal size, colour and habit	0.2 x 0.1 x 0.05 mm ³ , black plates
Theta range for data collection	2.00 to 39.68 deg.
Index ranges	-11 <= h <= 14, -8 <= k <= 16, -29 <= l <= 36
Reflections collected / unique	30489 / 15383 [R(int) = 0.0474]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.594657
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²

Data / restraints / parameters	15383 / 0 / 363
Goodness-of-fit on F^2	1.085
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0890, wR2 = 0.2015 [9890]
R indices (all data)	R1 = 0.1304, wR2 = 0.2214
Largest diff. peak and hole	2.807 and -2.390 e. \AA^{-3}
remarks	Nicht veröffentlichbar! (Hohe Restelextronendichte, evtl. Chlorid oder Lösungsmittel, Besetzungsfaktoren der als Chloride verfeinerten Elektronendichte: 1.02, 0.64, 0.50, 0.46)

Table 6. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for X (salm3).

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
I(1)	0	0	0	38(1)
I(2)	570(1)	2021(1)	-1130(1)	60(1)
Fe(1)	4344(1)	2991(1)	1872(1)	19(1)
N(1)	7119(4)	413(4)	3380(2)	29(1)
N(2)	570(4)	4405(4)	3305(2)	31(1)
C(1)	6656(4)	2926(4)	2057(2)	24(1)
C(2)	6507(4)	2682(4)	1379(2)	27(1)
C(3)	5687(5)	1443(4)	1346(2)	27(1)
C(4)	5348(5)	889(4)	1999(2)	26(1)
C(5)	5955(4)	1808(4)	2446(2)	21(1)
C(6)	7507(5)	4064(5)	2312(2)	31(1)
C(7)	7183(6)	3527(6)	799(2)	39(1)
C(8)	5345(6)	754(6)	732(2)	41(1)
C(9)	4618(6)	-459(4)	2173(3)	37(1)
C(10)	6125(4)	1557(4)	3160(2)	25(1)

C(11)	5409(5)	2459(5)	3628(2)	31(1)
C(12)	5641(6)	2167(6)	4297(2)	41(1)
C(13)	6613(6)	976(6)	4500(2)	42(1)
C(14)	7348(6)	108(6)	4031(2)	38(1)
C(15)	8001(6)	-560(6)	2917(2)	40(1)
C(16)	3192(4)	4893(4)	2177(2)	23(1)
C(17)	3383(4)	4969(4)	1473(2)	25(1)
C(18)	2639(4)	3813(4)	1234(2)	26(1)
C(19)	1988(4)	3019(4)	1784(2)	24(1)
C(20)	2309(4)	3706(4)	2371(2)	22(1)
C(21)	3725(5)	5954(4)	2618(2)	31(1)
C(22)	4124(6)	6105(5)	1062(2)	35(1)
C(23)	2458(5)	3572(6)	522(2)	36(1)
C(24)	1058(5)	1766(5)	1748(2)	32(1)
C(25)	1603(4)	3378(4)	3027(2)	25(1)
C(26)	1860(5)	2055(5)	3368(2)	35(1)
C(27)	1134(7)	1792(7)	3988(3)	50(1)
C(28)	150(8)	2884(8)	4253(3)	61(2)
C(29)	-107(6)	4163(7)	3913(3)	50(1)
C(30)	104(5)	5799(5)	2943(3)	42(1)
Cl(1)	1011(3)	8009(2)	4107(1)	80(1)
Cl(2)	6468(3)	6209(3)	4150(1)	57(1)
Cl(3)	3214(5)	5143(5)	4380(2)	79(2)
Cl(4)	4230(9)	8877(7)	3812(3)	116(3)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Salmon
Vorname: Alexander
Geburtsdatum: 15.10.1969
Geburtsort: Enger
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung

08. 1976 - 06. 1977 Grundschole Westerenger
08. 1977 - 06. 1980 Grundschole Oldinghausen
08. 1980 - 05. 1989 Widukind-Gymnasium Enger

Wehrdienst

10. 1989 - 09. 1991 Dienst als Soldat auf Zeit (2 Jahre) bei der Bundeswehr in Höxter/Weser (Grundausbildung in Lüneburg)

Hochschulstudium

10. 1991 Erstimmatrikulation an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld
07. 1993 mündliche Diplomvorprüfung
10. 1996 mündliche Diplomprüfung
12. 1996 - 06. 1997 Diplomarbeit zum Thema: „Voltammetrische Methoden in der anorganischen Chemie und Redoxchemie von Decamethylplumbocen und Decamethylstannocen“
06. 1997 Diplom
08. 1997 – 11. 2000 Experimentelle Arbeiten im Rahmen des Dissertationsvorhabens zum Thema: „Synthese und Elektrochemie funktioneller Ferrocenyl- und Multiferrocenyl-Verbindungen“