

Amidverknüpfte Ferrocene

schaltbare molekulare Drähte und Sensoren

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

vorgelegt von
Daniel Siebler
geboren in Karlsruhe

Mainz, 2010

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2007 bis Juli 2008 am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, und von August 2008 bis August 2010 am Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz unter Anleitung von
angefertigt.

Mainz, September 2010

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung:

Kurzzusammenfassung:

In dieser Arbeit werden Synthesen und Eigenschaften von Verbindungen mit einer oder mehreren Ferrocen- bzw. Biferroceneinheiten beschrieben, die über Amid-, Anhydrid- oder Harnstoff-Funktionen verknüpft oder mittels Amidfunktion an α -Aminosäurederivate gebunden sind. Als Zentralbausteine dienen die künstlichen Aminosäuren 1'-Aminoferrocen-1-carbonsäure (Fca) bzw. 1'-Aminobiferrocen-1-carbonsäure (Bfca). Die Ferroceneinheit agiert als redoxschaltbares Gelenk, die Amidfunktion ermöglicht die Ausbildung von Sekundärstrukturen und die Bindung von Anionen.

Das redoxschaltbare „Multiwellenlängen“-Sensorpaar [Dansyl-Ala-Fca-Ala-CH₂-Naphthyl]^{0/+} ist in der Lage, insgesamt sieben Anionen aufgrund von sechs einfach zu erhaltenden optischen Messwerten eindeutig zu diskriminieren. Die Vorzugskonformation des neutralen Rezeptors mit intramolekularen Wasserstoffbrücken wird mittels X-Ray, NMR- und DFT-Methoden im Festkörper, in Lösung und in der Gasphase bestimmt.

Die oligomeren Fca-Verbindungen SG-Fca_n-HN-Fc (SG = Boc, Fmoc; n = 1, 2) und SG-Fca₂-OMe (SG = Boc, Fmoc) werden mittels Peptidkupplung in Lösung hergestellt, Fmoc-Fca₃-Gly-OMe, Fmoc-Fca_n-OMe (n = 3-5) und Fmoc-Fca₄-NH₂ dagegen durch ein neu entwickeltes Festphasensynthese-Protokoll. Die amidverknüpften Verbindungen bilden eine „Zick-Zack“-Struktur mit 1,2'-Konformation der Fca-Einheiten und achtegliedrigen intramolekularen Wasserstoffbrücken-Ringen, wie durch X-Ray, 2D-NMR-, DFT-Methoden und Dipolmoment-Bestimmung gezeigt wird. Elektrochemische Experimente belegen eine elektronische Wechselwirkung der Eisenzentren. Die gemischt-valenten Verbindungen zeichnen sich durch IVCT-Banden im nahen Infrarot aus. Die elektronische Kopplungskonstante beträgt $H_{ab} \approx 145\text{-}215\text{ cm}^{-1}$ für einen einzelnen Fe^{II}/Fe^{III}-Übergang und belegt die Zugehörigkeit der Verbindungen zur Robin-Day-Klasse II. Im Festkörper sind die Valenzen gemäß Mößbauerspektren lokalisiert. Die vollständig oxidierten Verbindungen liegen nach DFT-Rechnungen nicht mehr in einer „Zick-Zack“-Struktur, sondern in einer gestreckten Konformation vor. Als Nebenprodukte bei der Amidkupplung werden die Anhydride SG-(Fca)₂O (SG = Ac, Boc, Fmoc) isoliert. Diese zählen aufgrund des Fehlens einer IVCT-Bande zur Klasse I-II.

Die ferrocenyloge Bfca wird in Form der *N*- und *C*-geschützten Bfca auf zwei Wegen synthetisiert. Schlüsselschritte stellen die Cu(II)-vermittelte Homokupplung bzw. die Pd-katalysierte Stille-Kupplung dar. Bfca und die amid- und harnstoffverknüpften Bis-Bfca-Verbindungen besitzen keine nachweisbare Vorzugskonformation in Lösung. Die gemischt-valenten Bfca-Kationen zeigen eine IVCT-Bande ($H_{ab} \approx 300\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) und gehören eher zur Klasse II-III. Die gemischt-valenten Verbindungen des als Nebenprodukt isolierten Tetraferrocenylstannans $\text{Sn}[\text{Fn}(\text{COOMe})_4]$ (Fn = 1,1'-Ferrocenylen) mit einatomiger σ -Brücke zwischen den Ferroceneinheiten, zeigen IVCT-Banden im NIR-Spektrum und gehören somit zur Klasse II. Die elektronischen Kopplungen in $\text{Sn}[\text{Fn}(\text{COOMe})_4]^{+/2+}$ betragen $H_{ab} \approx 145$ und 220 cm^{-1} .

Short abstract:

Syntheses and properties of compounds with one or more than one ferrocene or biferrocene unit are presented in this work. These are either connected through amide, urea or anhydride bridges or are linked to α -amino acid derivatives by amide groups. The artificial amino acids 1'-aminoferrocene-1-carboxylic acid (Fca) and 1'-Aminobiferrocene-1-carboxylic acid (Bfca) serve as main building blocks. The ferrocene unit acts as redox driven hinge whereas the amide function induces secondary structures and acts as anion binding site.

The redox switchable multi wavelength sensor pair [Dansyl-Ala-Fca-Ala-CH₂-Naphthalinyl]^{0/+} can unambiguously discriminate seven anions by six easily obtainable optical output values. Predominant conformations of the neutral receptor with intramolecular hydrogen bonds are elucidated by X-ray, NMR and DFT methods in the solid state, in solution and in the gas phase.

Oligomeric Fca derivatives SG-Fca_n-Fc (SG = Boc, Fmoc; n = 1, 2) and SG-Fca₂-OMe (SG = Boc, Fmoc) were synthesized by peptide coupling in solution whereas Fmoc-Fca₃-Gly-OMe, Fmoc-Fca_n-OMe (n = 3-5) and Fmoc-Fca₄-NH₂ were synthesized on solid support. "Zigzag" structures with 1,2'-conformation of the Fca units and intramolecularly hydrogen bonded rings are formed in these amide bridged compounds as shown by X-ray, 2D-NMR, DFT methods and determination of dipole moments. Electrochemical experiments prove electronical interactions of the iron centres. Mixed-valent compounds show IVCT bands in the near infrared. Electronic coupling constants were determined as $H_{ab} \approx 145\text{-}215\text{ cm}^{-1}$ for a single Fe^{II}/Fe^{III} transition which assigns the compounds to Robin-Day-class II. Valences are localized in the solid state according to Mößbauer spectra. DFT calculations suggest the stretched conformation to be predominant in completely oxidized compounds. Fca anhydrides SG-(Fca)₂O (SG = Ac, Boc, Fmoc) are isolated as byproducts in the synthetic route to amide bridged ferrocenes. The absence of an IVCT transition clearly assigns the anhydrides to class I-II.

Ferrocenylogous Bfca was synthesized as *N*- and *C*-protected Bfca in two ways. Key steps are the Cu(II) promoted homo coupling and the Pd catalyzed Stille coupling. Bfca and amide or urea bridged bis-Bfca compounds do not show verifiable predominant conformations in solution. Their mixed-valent compounds belong to class II-III due to

IVCT transitions ($H_{ab} \approx 300\text{-}600\text{ cm}^{-1}$). Mixed-valent compounds of the isolated byproduct tetraferrocenylstannane $\text{Sn}[\text{Fn}(\text{COOMe})_4]$ (Fn = 1,1'-ferrocenylene) with a mono atomic σ -bridge between the ferrocene units belong to class II due to the observation of IVCT transitions. Electronic couplings of $\text{Sn}[\text{Fn}(\text{COOMe})_4]^{+/2+}$ amount to $H_{ab} \approx 145$ and 220 cm^{-1} .

Mein Dank gilt

für alle gewährten Freiheiten bezüglich der Gestaltung meiner Arbeit, die stete Diskussionsbereitschaft in allen Belangen und nicht zuletzt dafür, dass Sie mich einfach hat „laufen lassen“.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Kenntnisstand	5
2.1. Ferrocen als Baustein in Foldameren	5
2.2. Konformationsanalyse von Ferrocenamiden	9
2.3. Festphasenpeptidsynthese	10
2.4. Gemischt-valente Verbindungen und Elektronentransferreaktionen.....	13
2.5. Elektronische Kommunikation in Poly(ferrocenyl)en	17
2.6. Ferrocenderivate als Anionensensoren	23
3. Ergebnisse und Diskussion	27
3.1. Synthesewege der Fca und Optimierung bekannter Synthesewege	27
3.2. Synthese fluorogener Ferrocenrezeptoren zur Anionenerkennung.....	34
3.3. Synthese amidverknüpfter Oligoferrocene in Lösung.....	46
3.4. Neue Kupplungsmethode zu amidverknüpften Oligoferrocenen	73
3.5. Anhydride der Fca	92
3.6. Synthese von amidverknüpften Oligoferrocenen an der Festphase	104
3.7. Biferrocenaminosäure und amid-/harnstoffverknüpfte Biferrocene.....	126
4. Zusammenfassung	159
4.1. Bausteinsynthese	159
4.2. Fluorogene redoxschaltbare Ferrocenrezeptoren zur Anionenerkennung.....	161
4.3. Amidverknüpfte Oligoferrocene - Darstellung durch Lösungsmethoden.....	163
4.4. Anhydride der Fca	166
4.5. Amidverknüpfte Oligoferrocene - Synthese an der Festphase	167
4.6. Amid-/harnstoffverknüpfte Biferrocene und Tetraferrocenylstannan	169
5. Experimenteller Teil	172
5.1. Arbeitstechnik und Geräte.....	172
5.2. Synthese der Fca-Vorstufen	179
5.3. Synthese der Anionenrezeptoren	183
5.4. Synthese amidverknüpfter Oligoferrocene in Lösung.....	191
5.5. Synthese der Fca-Anhydride	221
5.6. Synthese amid-/harnstoffverknüpfter Biferrocene	227
5.7. Synthese amidverknüpfter Oligoferrocene an der Festphase	249

6. Spektrenanhang	261
7. Kristallstrukturdaten	272
8. Molekülverzeichnis	277
9. Publikationen	283
10. Dank	285
11. Literaturverzeichnis.....	287

Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
δ	chemische Verschiebung
ε	molarer Extinktionskoeffizient [$M^{-1} \text{ cm}^{-1}$]
λ	Wellenlänge
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
A	Absorption
Ac	Acetyl
Äq	Äquivalent(e)
a.u.	arbitrary units, willkürliche Einheiten
ber.	berechnet
Bfca	1'-Aminobiferrocen-1-carbonsäure, 1,1'-Biferrocenaminosäure
Boc	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl
Boc ₂ O	Di- <i>tert</i> -butylcarbonat
BSA	<i>N,O</i> -bis(trimethylsilyl)acetamid
Bu	Butyl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
<i>t</i> -BuLi	<i>tert</i> -Butyllithium
Bsp.	Beispiel
bzw.	beziehungsweise
CDCl ₃	Deutero-Chloroform
CD ₂ Cl ₂	Dideutero-Dichlormethan
Cp	Cyclopentadienyl
COSY	Correlated Spectroscopy
CV	Cyclovoltammetrie
D	Debye
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIPEA	Di- <i>iso</i> -propylethylamin

Abkürzungsverzeichnis

DMAP	4-(<i>N,N'</i> -Dimethylamino)pyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DVB	Divinylbenzol
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid
EE	Essigsäureethylester
ESI	Elektronenspray-Ionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
Fc	1-Ferrocenyl
Fn	1,1'-Ferrocenylen
Fca	1'-Aminoferrocen-1-carbonsäure (1,1'-Ferrocenaminosäure)
Fcd	1,1'-Ferrocendicarbonsäure
FD	Felddesorption
Fmoc	9-Fluorenylmethoxycarbonyl
Fmoc-Cl	9-(Fluorenylmethyl)chloroformat
Fmoc-OSu	<i>N</i> -(9-Fluorenylmethoxycarbonyloxy)succinimid
FRET	Förster-Resonanz-Energie-Transfer
G	Gauß
$g_{\parallel}$	g -Wert parallel zum angelegten Magnetfeld
$g_{\perp}$	g -Wert orthogonal zum angelegten Magnetfeld
gef.	gefunden
h	Stunde(n)
HABA	2-(4-Hydroxyphenylazo)benzoesäure
HBTU	<i>O</i> -(Benzotriazol-1-yl)- <i>N,N,N',N'</i> -tetramethyluronium Hexafluorophosphat
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOAt	1-Hydroxy-7-Aza-benzotriazol
HOBt	1-Hydroxybenzotriazol
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence

IR	Infrarot
<i>I</i>	Intensität
IVCT	Intervallenz-Charge-Transfer
ⁿ <i>J</i>	NMR-Kopplungskonstante
<i>K</i>	Komproportionierungskonstante
K	Kelvin
KOt-Bu	Kalium- <i>tert</i> -butanolat
Lsm.	Lösungsmittel
m	milli
M	Molarität oder Metall je nach Kontext
M ⁺	Metallkation oder Molekülkation je nach Kontext
Me	Methyl
MeOH	Methanol
Mes	Mesityl
MW	Mikrowelle
NIR	nahes Infrarot
NMR	Kernresonanzspektroskopie
NOE	Nuclear Overhauser Effect
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
MeOH	Methanol
PE 40-60°C	Petrolether Siedepunkt 40-60°C
PEG	Polyethylenglykol
ppm	parts per million
QA	Quantenausbeute, Φ
R	Rest
RT	Raumtemperatur
sh	Schulter
SCF	Self Consistent Field (Selbstkonsistente Felder)
Smp.	Schmelzpunkt
<i>T</i>	Temperatur
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran

Abkürzungsverzeichnis

TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
TOCSY	Total Correlated Spectroscopy
UV	ultraviolett
vgl.	vergleiche
Vis	sichtbar
VC-NMR	NMR Experiment bei variabler Konzentration
VT-NMR	NMR Experiment bei variabler Temperatur

1. Einleitung und Zielsetzung

Die Bioanorganische Chemie entwickelte sich während der letzten Jahre zu einer eigenständigen, stetig wachsenden Wissenschaft, angesiedelt zwischen Biologie und Chemie. Es werden Wirkungsmechanismen und Eigenschaften von Modellkomplexen auf molekularer Ebene untersucht, die natürlichen biologischen Funktionen nachempfunden sind. Anorganische Elemente, beispielsweise Metallionen, sind häufig Bestandteil prosthetischer Gruppen in Proteinen, welche aufgrund der Proteinumgebung spezifische Eigenschaften besitzen, die sich die Natur für eine Vielfalt von Lebensfunktionen zunutze macht.

Eisen ist das im menschlichen Körper häufigste Übergangsmetall, und liegt in den Häm-Proteinen Hämoglobin und Myoglobin durch eine Porphyrineinheit koordiniert vor, die für den Transport von Sauerstoff verantwortlich sind.^[1-4] Außerdem kommt Eisen in Cytochromen^[5, 6] und Eisen-Schwefel-Proteinen^[7, 8] vor, die in biologischen Systemen eine wichtige Rolle spielen, insbesondere bei Elektronentransferprozessen.

Für die Untersuchung von Modellkomplexen unter in vivo Bedingungen müssen diese in wässrigem Medium und gegenüber Sauerstoff stabil sein. Bei den Eisenverbindungen genügt das metallorganische Ferrocen diesen Bedingungen. Durch die Konjugation mit Biomolekülen bzw. Pharmazeutika findet Ferrocen auch Anwendung im medizinischen Sektor und zeigt als Antibiotikum,^[9] Antimalaria-Medikament^[10] und in der Krebstherapie^[11] häufig eine erhöhte Wirksamkeit gegenüber den entsprechenden ferrocenfreien Medikamenten, da die Ferrocengruppe die physikochemischen und biologischen Eigenschaften der Konjugate verbessert.^[12-14] So induziert z.B. Ferrocifen, das Ferrocenderivat des Tamoxifens, bei der Brustkrebs-Therapie eine Konformationsänderung der Östrogen-Rezeptor-Proteine und führt durch die Bildung einer reaktiven radikalischen Spezies zur DNA-Schädigung der Tumorzellen.^[15-18] Zudem zeigt ein Ferrocenyl-Triazol-Peptidkonjugat erhöhte Affinität und antivirales Potential für das HIV-1 gp120 Glycoprotein.^[14]

Elektronentransferphänomene sind von fundamentaler Bedeutung für die Chemie, die Physik und nicht zuletzt für die Biologie. Der Elektronentransfer in biologischen Systemen reagiert extrem empfindlich auf konformative Veränderungen im Bereich der

1. Einleitung und Zielsetzung

Transferpfade, sowie in der Umgebung der redoxaktiven Metallzentren. Derartige Effekte können an strukturell einfachen Modellverbindungen, wie z. B. der thermische und optische Elektronentransfer an gemischt-valenten $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Biferrocenverbindungen, untersucht werden. Ferrocenderivate finden zudem aufgrund der guten Redox Eigenschaften Anwendung als molekulare Marker und auf dem Gebiet der Materialwissenschaften als molekulare Drähte in Oligo- bzw. Poly(ferrocenyl)en.^[19] Die Flexibilität des Ferrocengerüsts, mit dessen beinahe frei drehbaren Cyclopentadienyl-Liganden (Cp), ermöglicht den Einsatz von Ferrocenkonjugaten als molekulare Maschinen,^[20, 21] chirale molekulare Scheren^[22] und im Bereich der Kationen- bzw. Anionendetektion.^[23]

Das Ziel dieser Arbeit ist die Etablierung einer gezielten, schrittweisen Synthese von Oligoferrocenen mittels Festphasensynthese nach dem Vorbild der SPPS^[24] (SPPS = Solid Phase Peptide Synthesis) über π -konjugierte Amidbrücken. Die Faltung in Lösung, als auch im Festkörper und besonders die Redoxchemie dieser oligonuklearen Ferrocene und der daraus abgeleiteten gemischt-valenten Kationen sollen untersucht werden, um die Eigenschaften redoxaktiver gemischt-valenter Peptide zu verstehen und diese zu nutzen. Die Oligomerkette soll eine Richtung, ähnlich wie in natürlichen Peptiden, mit *N*- und *C*-terminalem Ende aufweisen. In α -helikalen Peptiden ist diese Richtung mitentscheidend für die Elektronentransfargeschwindigkeit entlang der Peptidkette. Als Hauptbaustein für diese Synthese soll die artifizielle Aminosäure 1-Amino-1'-carboxyferrocen (Fca) dienen. Um diese in ausreichenden Mengen zu synthetisieren, ist die Optimierung der bekannten Syntheserouten dieser Aminosäure essentiell. Des Weiteren sollen Studien zur Aktivierung und zum Schutz der Fca hinsichtlich einer Anwendung in Festphasensynthesen durchgeführt werden. Es sollen detaillierte Strukturuntersuchungen an amidverknüpften Oligoferrocenen im Festkörper und in Lösung durchgeführt, und diese mittels theoretischer Methoden gestützt werden. Zudem können Untersuchungen der elektrochemischen Eigenschaften Näheres über die Stärke der elektronischen Wechselwirkung der Ferroceneinheiten in mehrkernigen, amidverbrückten Derivaten in Erfahrung bringen. Die Zusammenhänge zwischen Gesamtladung und Faltungseigenschaften sollen genau untersucht werden, da die Ladung einzelner Ferroceneinheiten Einfluss auf die Struktur oligomerer Systeme haben sollte. Die Kombination von redoxschaltbaren Einheiten zur Nutzung als molekulare

Schalter und Amidgruppen, die mittels Wasserstoffbrücken stabile Foldamerstrukturen ausbilden können, könnte interessant für die Konstruktion neuartiger molekularer Biomaterialien sein. Erkenntnisse über den Ort der Oxidation in Multioxidationsprozessen und die Realisierbarkeit des Ladungstransports durch partiell oxidierte Ferrocenamide liefern die Grundlage, um möglicherweise diese Eigenschaften in Form photoleitender molekularer Drähte nutzen zu können.

Da die elektronische Wechselwirkung in symmetrischen, gemischt-valenten Biferrocenen sehr groß ist, soll in Analogie zur Fca die bisher unbekannte, artifizielle 1,1'-Biferrocenaminosäure 1'-Aminobiferrocen-1-carbonsäure (Bfca) synthetisiert werden. Die Kommunikation in unsymmetrischen 1,1'-Biferrocenderivaten ist noch recht wenig untersucht und verstanden. Zudem sollen oligomere Systeme aus Bfca-Einheiten aufgebaut werden, um deren elektrochemische Eigenschaften mit denen der auf Fca-basierenden Systemen in Beziehung zu setzen.

Da sich die Bindung von Ionen auf die Konformation des Ferrocengerüsts auswirkt, soll zudem das Potential einkerniger Ferrocenpeptide als Anionenrezeptoren ausgelotet werden. Diese sollen sich durch den Einbau verschiedener chromophorer Einheiten von den bisher bekannten Systemen ohne (ausschließliche elektrochemische Detektion), mit einem oder zwei gleichen Chromophoren unterscheiden. Es soll ein Konzept entwickelt werden, das es ermöglicht, einfache Anionen nicht nur aufgrund *eines* Signals (z. B. Potentialverschiebung) selektiv zu diskriminieren, sondern mit Hilfe von *mehreren* Signalen, die vorzugsweise auf einem empfindlichen optischen „an“-Signal beruhen.

2. Kenntnisstand

2.1. Ferrocen als Baustein in Foldameren

Die Möglichkeit Foldamere, Materialien mit definierter Sekundärstruktur zu synthetisieren, ist für die Implementierung in neuen biologischen Anwendungen, wie Biomaterialien und molekularen Maschinen von wachsender Bedeutung. Synthetische Foldamere können mittels Amidbrücken aus nicht proteinogenen oder artifiziellen Aminosäuren, oder über andere molekulare Gerüstbausteine wie Harnstoff-Funktionen, aufgebaut werden. Diese bilden mittels intramolekularer Wasserstoffbrücken geordnete Strukturen aus und führen zu Helices oder Faltblattstrukturmotiven, die den Hauptbestandteil der Sekundärstruktur natürlicher Peptide und Proteine darstellen. Die Sekundärstruktur hat großen Einfluss auf die Stabilität und Wirkungsweise dieser Moleküle. Um die Faltungsmodi besser zu verstehen, werden nicht natürliche Foldamere synthetisiert,^[25-27] die zumeist aus Arylamiden oder β - und γ -Aminosäuren aufgebaut sind, wodurch Helices, Schleifen (turns) und Faltblattstrukturen imitiert werden können.^[25, 28-31]

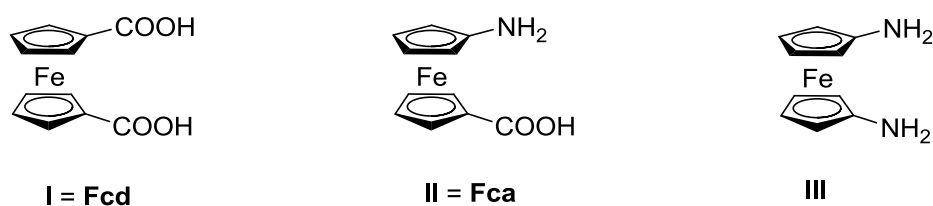


Abbildung 1: Ferrocen basierende β -turn Mimetika.

β -Faltblatt-Strukturen sind im Gegensatz zu α -Helices weniger gut verstanden. Um eine definierte Ausbildung der β -Faltblatt-Strukturen zu ermöglichen, welche im Detail untersucht werden können, werden organische oder metallorganische Gerüste als Turn-Mimetika in Peptidketten eingebaut. Zu den häufigsten Vertretern der metallorganischen Bausteine zählen 1,1'-disubstituierte Ferrocenderivate^[32] (Abbildung 1), wie die symmetrische 1,1'-Ferrocendicarbonsäure (Fcd) **I**, das symmetrische 1,1'-Ferrocendiamin **III** und die unsymmetrische artifizielle

Ferrocenaminosäure 1'-Aminoferrocen-1-carbonsäure (Fca) **II**. Diese eignen sich als Mimetika für natürliche schleifen-induzierende Aminosäuren wie z.B. Prolin, da der Abstand zwischen den Cp-Ringen mit 3.3 Å geeignet für die Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrücken zwischen den Peptidsträngen ist.^[32, 33] Die Struktur motive symmetrischer Peptidkonjugate der Zusammensetzung $\text{Fcd}(\text{AA-OR})_2$, (AA = α -Aminosäure) wurden erstmals durch Herrick untersucht.^[34] In den letzten Jahren wurden von den Arbeitsgruppen um Hirao, Kraatz, Metzler-Nolte und Rapić weitere Konjugate der Fcd detailliert untersucht.^[35-41] Im Festkörper sind die Strukturen durch die Ausbildung von zwei zehngliedrigen Ringen mit Wasserstoffbrücken stabilisiert, unabhängig von der Art der Aminosäureeinheiten und den verwendeten Esterfunktionen. Die Ringe werden durch intramolekulare Wasserstoffbrücken von der NH-Funktion des Peptidstranges des einen Cp-Ringes, mit der CO-Funktion des Peptidgerüsts des anderen Cp-Ringes aufgespannt (Abbildung 2). Diese intramolekularen Wasserstoffbrücken stabilisieren die Struktur, weshalb es möglich ist, diese sogenannte „Herrick“-Konformation auch in Lösung NMR- und CD-spektroskopisch zu charakterisieren. Die einzige bisher bekannte Ausnahme stellt die von Metzler-Nolte synthetisierte Verbindung mit zwei Phenylalanin-Einheiten $\text{Fcd}(\text{Phe-OMe})_2$ dar. Diese bildet im Festkörper nur eine intramolekulare Wasserstoffbrücke mit einem siebengliedrigen Ringmotiv aus, der sogenannten „van-Staveren“-Konformation.^[42] Kurze, unsymmetrische Biokonjugate der 1,1'-Ferrocendicarbonsäure $\text{Fcd}(\text{AA-OR})_n(\text{AA-OR})_m$ ($n = 1, m = 0$) liegen dagegen in schwach koordinierenden Lösungsmitteln als Ensemble verschiedener Konformere vor, wie von Heinze und Rapić gefunden wurde.^[43] Längere unsymmetrische Biokonjugate ($n = 1, m = 1$) mit α - und β -Aminosäuren liegen in der typischen „Herrick“-Konformation vor,^[44, 45] wohingegen Konjugate mit einer Prolineinheit, aufgrund des Fehlens eines NH-Protons, eine „Semi-Herrick“-Konformation ausbilden.^[45]

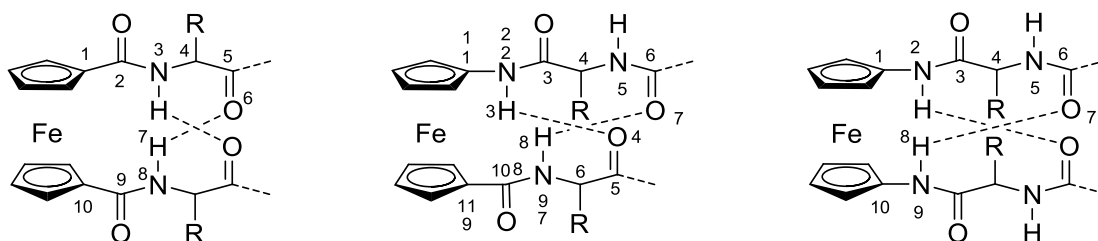


Abbildung 2: zehn-, neun-/elf- und zehngliedrige Ringmotive in Ferrocenpeptidkonjugaten von **I**, **II** und **III**.

Die Synthesen und strukturellen Untersuchungen der ersten Biokonjugate des 1,1'-Diaminoferrocens **III** wurden 2005 von Kraatz beschrieben.^[46] In diesen Verbindungen werden zwei zehngliedrige Ringmotive über zwei intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den beiden Peptidsträngen ausgebildet, die ebenfalls in Lösung stabil sind. Aufgrund der symmetrischen Natur der 1,1'-Ferrocendicarbonsäure und des 1,1'-Ferrocendiamins, können in deren Biokonjugaten nur parallele Peptidstränge ausgebildet werden (Abbildung 3). Natürliche Turneinheiten führen jedoch normalerweise zu antiparallel ausgerichteten Peptidsträngen.

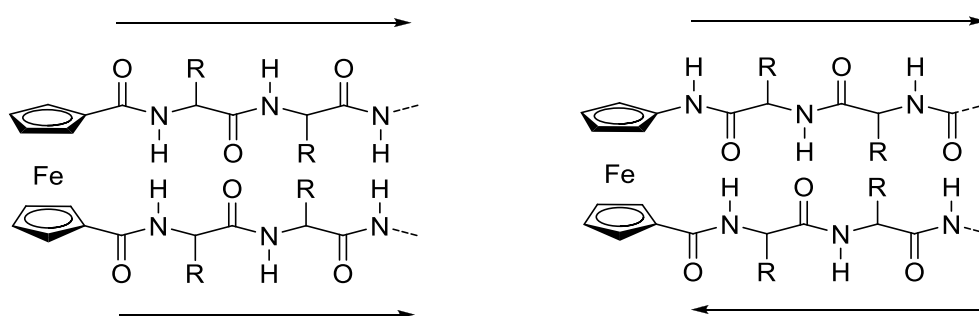


Abbildung 3: parallele und antiparallele Anordnung der Peptidstränge in den Ferrocenpeptidkonjugaten **I** und **II**.

Durch Einbinden von **II** in Peptidkonjugate können im Gegensatz zu **I** und **III** antiparallele Turn-Verbindungen realisiert werden.^[47, 48] In diesen Oligopeptiden werden durch zwei intramolekulare Wasserstoffbrücken ein neun- und ein elfgliedriger Ring ausgebildet (Abbildung 2). Heinze und Rapić konnten zudem zeigen, dass unsymmetrische Biokonjugate von **II** der Formel $\text{Fca}(\text{AA-OR})_n(\text{AA-OR})_m$ mit nur einer Aminosäureeinheit ($n = 1, m = 0$), sogenannte Dipeptide, in schwach koordinierenden Lösungsmitteln als Ensemble verschiedener Konformere vorliegen.^[49] Der erhöhte sterische Anspruch der Aminosäuren reduziert die Anzahl energieähnlicher Konformere, weshalb in Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Aminosäureresten wie Tripeptiden ($n = m = 1$) und Tetrapeptiden ($n + m = 3; n, m \neq 0$) erneut eine einzige Konformation energetisch stabilisiert wird.^[49]

Im Jahr 2006 konnten oligomere und polymere Foldamere **IV** mit sich wiederholenden $[\text{Fca-Ala}]_n$ -Einheiten aus Fca und L/D-Alanin in der Gruppe von Kraatz synthetisiert werden (Abbildung 4).^[50] Diese Verbindungen besitzen ebenfalls das neun- und elfgliedrige Ringmotiv. Es zeigt sich, dass in Analogie zu β -helikalen Motiven in natürlichen Proteinen auch in diesen Verbindungen helikale Strukturen vorliegen.

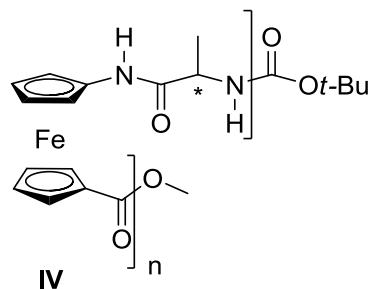


Abbildung 4: polymeres [Fca-Ala]_n-Foldamer **IV**.^[50]

Durch die geeignete Wahl der 1,1'-Ferroceneinheit als Gerüstbaustein, können somit genau definierte Anordnungen aufgrund des nunmehr vorhersagbaren Wasserstoffbrückenmusters in Fca(AA)_n(AA)_m erhalten werden (siehe Abbildung 2).

Die Einführung redoxaktiver Bausteine in Foldamere sollte grundsätzlich eine elektrochemische Kontrolle der Vorzugskonformationen ermöglichen. Besonders eine durch äußere Reize gezielt gesteuerte Konformationsänderung der Foldamere könnte zur Entwicklung neuartiger molekularer Maschinen führen. Sowohl Protonen,^[51, 52] als auch Metallkationen^[53] und Anionen^[54] wurden bereits erfolgreich zur gezielten Konformationsänderung reizsensitiver Foldamere eingesetzt.

1,1'-disubstituierte Ferrocene können in der Regel reversibel zu den entsprechenden Ferrocinium-Kationen oxidiert werden. Zudem weisen die Cp-Ringe eine konformative Bewegungsfreiheit um die Pseudo-C₅-Achse des substituierten Ferrocens auf, die rein organische Moleküle in der Form nicht realisieren können. Daher fanden Ferrocenderivate bereits Anwendung als Licht-getriebene molekulare „Pedale“,^[20, 21] als chirale molekulare „Scheren“^[22] und besonders häufig auf dem Gebiet der Kationen- und Anionenerkennung.^[23] Letztere ist möglich, da eine Ionenbindung an der NH-Funktion die Konformation der 1,1'-Ferrocenderivate beeinflusst.

Unter den in Abbildung 1 vorgestellten 1,1'-disubstituierten Ferrocenbausteinen nimmt die Ferrocenaminosäure eine herausragende Stellung ein, da sie kompatibel mit etablierten Festphasenpeptidsynthese-Methoden ist. Sowohl einkernige Fca-Peptidkonjugate^[47, 55] mit einer Fca-Einheit und mehreren Aminosäureeinheiten, als auch zweikernige Fca-Derivate^[56, 57] konnten bereits mittels SPPS in den Arbeitsgruppen Metzler-Nolte und Heinze synthetisiert werden, wohingegen sich die Festphasensynthese oligomerer Fca-Derivate mit direkt verknüpften Fca-Bausteinen als nicht trivial herausstellte.^[57]

2.2. Konformationsanalyse von Ferrocenamiden

Die Konformationsanalyse von Peptiden auf Basis natürlicher Aminosäuren ist einfach möglich. Durch H,H-Korrelation können benachbarte Gruppen zugeordnet und durch NOESY-Experimente weitere räumliche Beziehungen bestimmt werden. Die Konformationsanalyse von Oligoamiden mit mehr als einem 1,n'-disubstituierten Ferrocenbaustein ist dagegen keineswegs trivial, da insbesondere die Zuordnung der Protonensignale der verschiedenen Cyclopentadienylringe und der Amidgruppen im ^1H -NMR-Spektrum nicht immer eindeutig möglich ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass über das Eisenion im Ferrocen weder skalare Kopplungen noch Kern-Overhauser-Effekte (NOE) vermittelt werden, sodass, im Gegensatz zu Peptiden aus α - oder β -Aminosäuren, spektroskopisch ermittelbare Nachbarschaftsbeziehungen von Protonen an jedem Ferrocenbaustein unterbrochen werden. Aus diesem Grund kommt im Fall der Oligoferrocenamide theoretischen Methoden eine besondere Bedeutung zu.^[57-60] Jedoch sind einfache Moleküldynamik-Simulationen basierend auf Kraftfeldmethoden wegen des Übergangsmetall-Ions nicht ohne weiteres möglich und auch nicht etabliert, weshalb Dichte-Funktional-Rechnungen (DFT) durchgeführt werden müssen. Diese sind gerade im Fall mehrkerniger Ferrocenamide sehr viel komplexer und damit zeitaufwendiger. Durch die Kombination von 2D-NMR, VC- ^1H -NMR, IR-Spektroskopie, sowie DFT-Methoden können Hinweise bezüglich der Vorzugskonformationen der Oligoferrocenamide gesammelt werden.^[60] Über 2D-NMR-Spektroskopie (H,H-Korrelation) können Protonensignale zugeordnet werden und mittels NOE-Spektroskopie, die jeweils den Amidprotonen der Amidbrücke benachbarten Cp-Protonen-Paare der beiden angrenzenden Cp-Liganden zugeordnet werden. Die Kreuzsignale erscheinen aufgrund der unterschiedlichen Abstände verschieden intensiv, weshalb die Signale *innerhalb* von [Cp-CO-NH-Cp]-Einheiten zweifelsfrei zugeordnet werden können (Abbildung 5).

Konzentrationsabhängige ^1H -NMR Messreihen (VC- ^1H -NMR) geben Aufschluss über das Vorliegen intramolekularer oder intermolekularer Wasserstoffbrücken (Faltung vs. Aggregation), da besonders die Signallage in intermolekularen Wasserstoffbrücken gebundenen NH-Protonen eine ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit zeigt.^[49, 60-65]

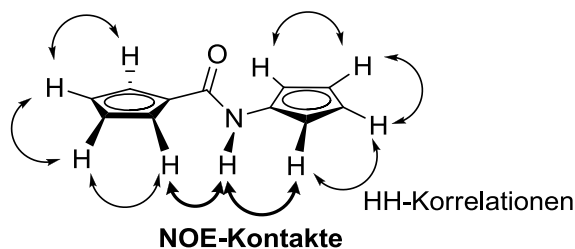


Abbildung 5: NOE-Kontakte und HH-Korrelationen in den [Cp-CO-NH-Cp]-Einheiten der Ferrocenbausteine.

Durch den Vergleich von Festkörper-IR-Spektren mit den IR-Spektren in Lösung, kann ebenfalls auf die Existenz von inter- oder intramolekularen Wasserstoffbrücken geschlossen werden. Schlussendlich kann mittels theoretischer Methoden die Vorzugskonformation in der Gasphase bestimmt und mit den experimentellen Ergebnissen korreliert werden.

2.3. Festphasenpeptidsynthese

Die Festphasenpeptidsynthese (SPPS) wurde 1963 von R. B. Merrifield eingeführt und war anfangs ausschließlich auf die Synthese kurzer Peptide beschränkt.^[24] Sie umgeht auf geschickte Weise das Problem der Bifunktionalität von α -Aminosäuren. Der Vorteil dieser Methode ist in der einfachen Aufreinigung zu sehen. Zudem kann ein Überschuss an Kupplungsreagenzien eingesetzt werden, da restliches Reagenz nach der Reaktion durch Filtration vom Produkt abgetrennt werden kann. Die Synthese kann aufgrund wiederkehrender Reaktionsschritte, wie in Abbildung 6 gezeigt, automatisiert werden. Einziger Nachteil stellt die geringe Beladung der Harze und die damit verbundenen geringen Produktmengen im Milligrammbereich dar, wodurch die Synthese recht kostspielig ist. Als Träger kommt meist ein auf Polystyrol basierendes Polymer zum Einsatz, das mit 1 % Divinylbenzol (DVB) vernetzt ist.

Das Polymer ist über einen labilen Linker mit der wachsenden Peptidkette verknüpft. Der Linker ermöglicht die Abspaltung des Peptids vom Harz am Ende der Synthesesequenz. Die Wahl der festen Phase und des Linkers ist abhängig von der verwendeten Synthesestrategie, da die Abspaltung der Schutzgruppe und das Freisetzen des Peptids vom Polymer unter komplementären Bedingungen erfolgen sollten (Orthogonalität). Häufig werden mit Polyethylenglykol (PEG) funktionalisierte

Polymere (Tentagele und Hypogele) eingesetzt. Dies ist notwendig für die Synthese polarer Peptide, aufgrund des besseren Quellverhaltens in polaren Lösungsmitteln. Das ursprünglich von Merrifield etablierte Protokoll nutzte die säurelabile *t*-Butoxycarbonyl-Gruppe (Boc) für den Schutz der freien *N*-Termini der Aminosäuren, wohingegen das heutzutage häufig angewandte Sheppard-Protokoll die basenlabile Fluorenylmethoxycarbonyl-Schutzgruppe (Fmoc) verwendet.^[66]

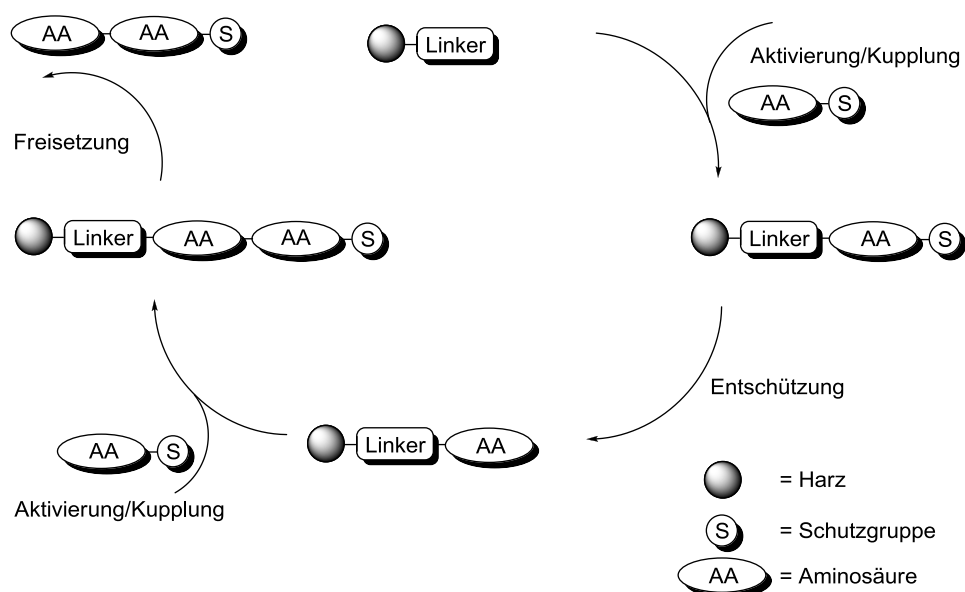


Abbildung 6: Schema der Festphasenpeptidsynthese.

Standardmäßig erfolgt die Synthese vom *C*-Terminus zum *N*-Terminus, entgegen des Vorbilds der Natur. Die Boc-Schutzgruppe kann durch 50 % Trifluoressigsäure in Dichlormethan entfernt werden, wohingegen die Fmoc-Gruppe üblicherweise mit 20 % Piperidin in DMF abgespalten wird, wie schematisch in Abbildung 7 gezeigt ist. Die Freisetzung des Peptids erfolgt je nach Linker mit einer stärkeren Base oder Säure, oder mit einem Nukleophil.

Aufgrund der milderen Bedingungen soll in dieser Arbeit die Fmoc-Strategie verfolgt werden. Als Harze sollen Tentagele oder Hypogele, also PEG-funktionalisierte Polystyrolharze (1 % DVB vernetzt) eingesetzt werden, die mit einem säurelabilen Wang-Linker (4-Benzoyloxybenzylalkohol-Linker) oder einem säurelabilen Rink-Amid-Linker (RAM) funktionalisiert sind (Abbildung 8). In den letzten Jahrzehnten wurden zudem immer mildere Reaktionsbedingungen entwickelt, wodurch selbst Metallkomplexe mit den neuen Festphasenprotokollen kompatibel sind. Die Knüpfung

2. Kenntnisstand

einer Amidbindung zur Kupplung redoxaktiver und photoaktiver Übergangsmetall-Komplexe stellt eine sehr attraktive Syntheseroute dar, um funktionale mehrkernige Metallkomplexe zu erhalten.^[56]

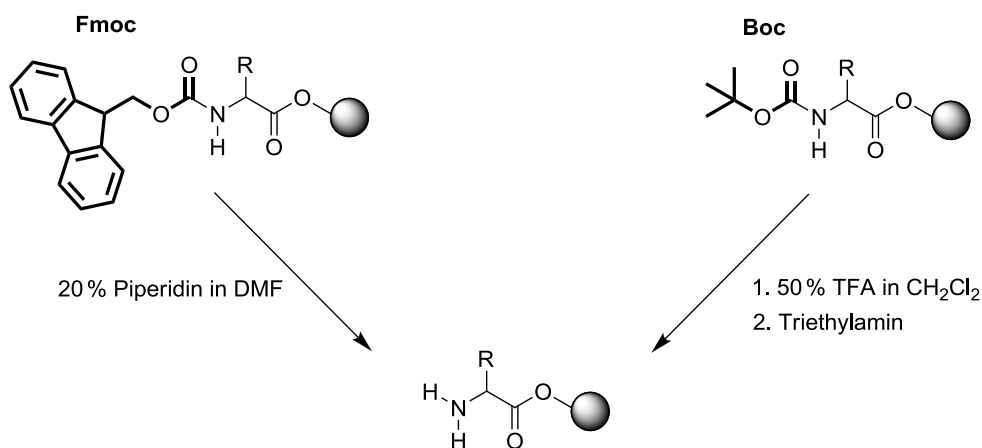


Abbildung 7: Abspaltungsbedingungen der komplementären *N*-terminalen Schutzgruppen Fmoc und Boc.

Reaktionen an der Festphase sind nicht allein auf Peptidkupplungen beschränkt. Es können neben der Bildung von Amidbindungen viele (metall)organische Reaktionen auf der Festphase durchgeführt werden wie z.B. Kupplungs- (Heck-, Stille-, Suzuki-Kupplung), Kondensations- (Aldol-, Knoevenagel-, Claisen-Reaktion), nukleophile Substitutionsreaktionen (C-, N-, O-, S-Alkylierungen), Cycloadditionen (Diels-Alder, 1,3-dipolar), Olefinierungen (Wittig, Horner-Emmons), Oxidationen und Reduktionen.^[67]

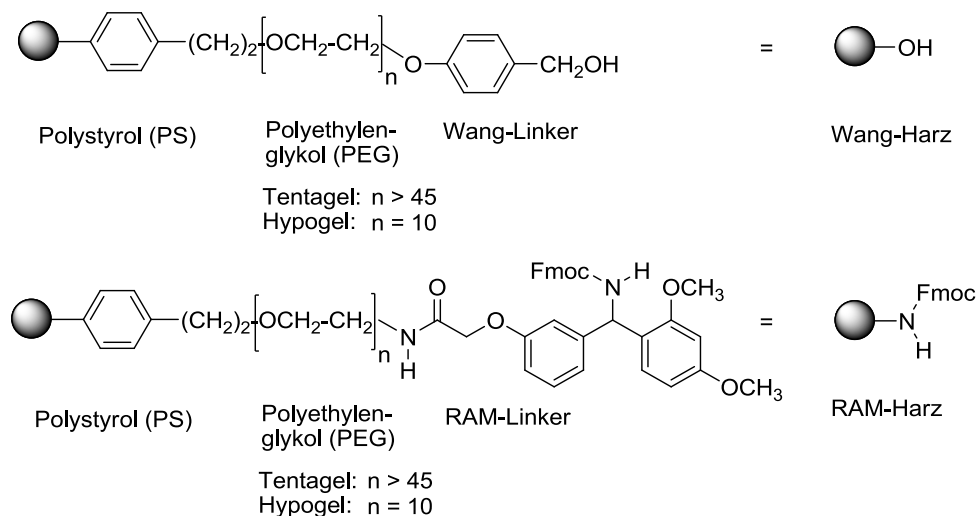


Abbildung 8: Aufbau der verwendeten Harze zur Festphasensynthese.

2.4. Gemischt-valente Verbindungen und Elektronentransferreaktionen

Metallorganische Leiter, sogenannte „molekulare Drähte“, erweisen sich als interessante Materialien. Sie spielen für die Untersuchungen von Elektronentransferprozessen eine große Rolle. Einfache Modelle sehr kurzer „molekularer Drähte“ sind gemischt-valente Bimetallverbindungen, deren Bausteine direkt oder durch einen konjugierten Brückenliganden miteinander verbunden sind und die die Kommunikation der zwei redoxaktiven Metallzentren erlauben. Die Geschwindigkeit des Elektronentransfers hängt von Art und Länge der Brücke ab. Die Synthese solcher *stabiler* Systeme ist keinesfalls trivial, wodurch die schnelle Entwicklung und Anwendung metallorganischer molekularer Drähte bisher ausblieb. Informationen bezüglich der elektronischen Kommunikation konnten durch Untersuchungen an gemischt-valenten Homobimetall-Komplexen in den letzten Jahrzehnten erlangt werden. Das Lehrbuchbeispiel stellt das gemischt-valente Creutz-Taube-Ion dar, dessen eindeutige Zuordnung in die Robin und Day Klassen II oder III, aufgrund der Aussagen verschiedener spektroskopischer Untersuchungsmethoden mit unterschiedlicher Zeitauflösung, nicht sinnvoll erscheint.^[68, 69] Zweikernige Metallkomplexe sind definiert als zwei Metall-Ligand-Fragmente, die über einen Brückenliganden oder Spacer verbunden sind und zwischen denen keine direkte Metall-Metall-Bindung auftritt. Eine zweikernige gemischt-valente Verbindung ist aus einem Metallzentrum M und einem Einelektronenoxidationsprodukt M^+ aufgebaut. Ein homodinuklearer Komplex ist aus zwei Fragmenten mit demselben Metall und der gleichen Art und Anzahl an Liganden aufgebaut. Ansonsten handelt es sich um einen heterodinuklearen Komplex, dessen Asymmetrie einen entscheidenden Einfluss auf die elektronische Kommunikation ausübt. Die Asymmetrie kann auch durch verschiedene Atome bzw. Substituenten in/an der Brücke zustande kommen. Symmetrische homodinukleare Verbindungen besitzen zwei entartete Zustände mit den Elektronendichteverteilungen $M-M^+$ und M^+-M , weshalb ΔG_0 des Elektronentransfers gleich Null ist. Dennoch muss eine Aktivierungsbarriere $\Delta G_{th} = E_{th}$ während des Elektronentransfers überwunden werden, die durch die verschiedenen Metall-Ligand-Bindungsparameter und die unterschiedliche Solvation begründet ist. Die

2. Kenntnisstand

Elektronenübertragung erfolgt über den Brückenliganden nach der Theorie des Superaustausches und kann entweder über energetisch tiefliegende, unbesetzte Molekülorbitale der Brücke oder mittels Elektronenlochtransfer über energetisch hochliegende, besetzte Molekülorbitale des Brückenliganden stattfinden.

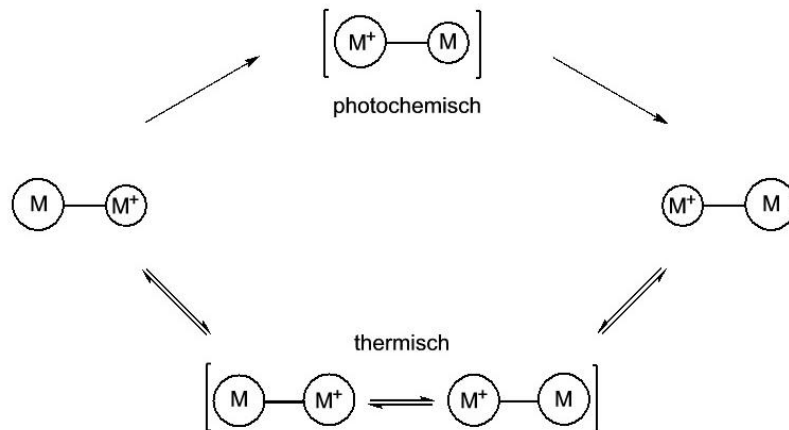


Abbildung 9: Schema des thermischen und photochemischen Elektronentransfers in einem homodinuklearen gemischt-valenten Komplex.

Thermisch erfolgt der Elektronentransfer innerhalb des aktivierten Komplexes, in dem die Metall-Ligand-Bindungen angeglichen sind, photochemisch dagegen über einen schwingungsangeregten Zustand (Abbildung 9). Da die Kernbewegung viel langsamer ($\approx 10^{12}$ - 10^{13} s^{-1}) als die Elektronenübertragung stattfindet, handelt es sich um einen vertikalen Elektronentransfer bei konstanten Kernkoordinaten (Franck-Condon-Prinzip). Im Anschluss daran erfolgt die Kernrelaxation. Die energetischen Zusammenhänge zwischen thermisch und photochemisch induziertem Elektronentransfer werden durch die Marcus-Theorie beschrieben.^[70-73] Unter der Annahme, die beiden Potentialkurven von $M-M^+$ und M^+-M im Minimumbereich durch Parabeln wiedergeben zu können, die aufgrund unterschiedlicher Kernkoordinaten horizontal gegeneinander verschoben sind, lassen sich einfache Zusammenhänge theoretisch ableiten.

Im Kreuzungsbereich werden die beiden Potentialkurven aufgespalten, wobei die elektronische Kopplungskonstante H_{ab} die Resonanzenergie zwischen den Zuständen darstellt. Der thermische Elektronentransfer verläuft auf der unteren Potentialkurve über die Aktivierungsbarriere E_{th} ($E_{th} = \Delta G_{th}$), wohingegen beim photochemischen Übergang ein senkrechter Übergang zwischen der unteren zur oberen Potentialkurve stattfindet.

Sind E_{th} und H_{ab} sehr klein, so sind die Barrieren des thermischen und des photochemischen Übergangs einfach über die Beziehung $E_{op} = 4 \Delta G_{th}$ miteinander verknüpft.

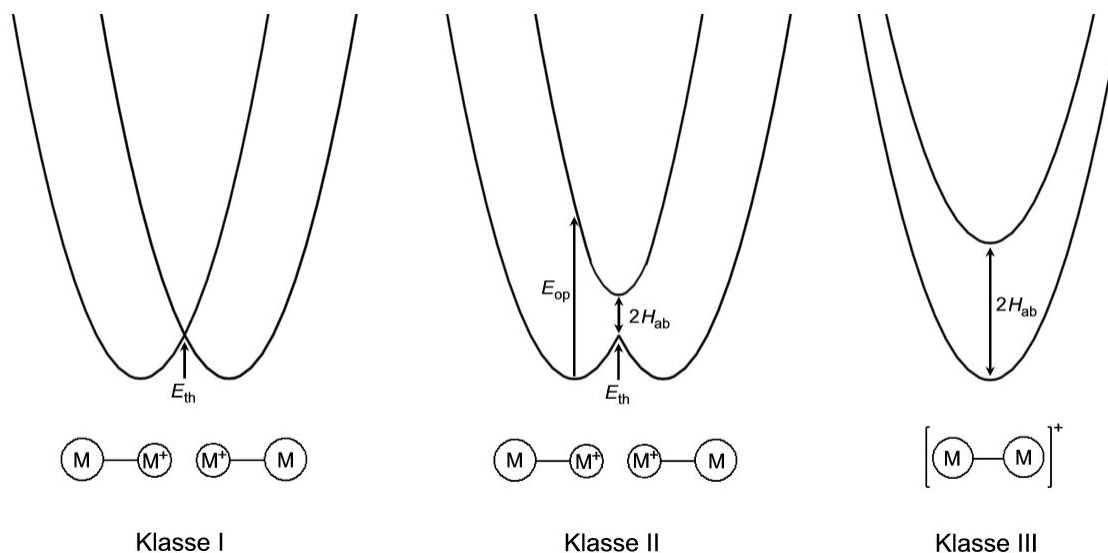


Abbildung 10: potentielle Energie vs. Kernkoordinaten in einem homodinuklearen Komplex.

Robin und Day klassifizierten die Stärke der elektronischen Interaktion in gemischt-valenten Spezies anhand von H_{ab} . Es können, wie in Abbildung 10 gezeigt, zwei Extremsituationen auftreten: entweder eine gemischt-valente Spezies mit lokalisierten M - und M^+ -Zentren (Klasse I), oder ein vollständig delokalisiertes System mit einer formalen Ladung von $M^{+1/2}$ an beiden äquivalenten Metallzentren (Klasse III). Die Metallzentren der Klasse I Verbindungen interagieren (fast) nicht miteinander ($H_{ab} = 0$), weshalb ihre Eigenschaften der Summe der Einzelkomponenten entsprechen. Klasse III Verbindungen zeigen dagegen eine sehr starke elektronische Kopplung ($E_{op} \approx 2 H_{ab}$), wodurch sich die Eigenschaften der gemischt-valenten, delokalisierten Spezies deutlich von denen der Einzelkomponenten M und M^+ unterscheiden.

Verbindungen der Klasse II weisen hingegen eine moderate Wechselwirkung der beiden Metallzentren auf und zeigen neben den Merkmalen der einzelnen Komponenten M und M^+ auch völlig neuartige Eigenschaften. Die gemischt-valenten Komplexe der Klasse II und III zeichnen sich durch eine Lichtabsorption aus, welche häufig im nahen Infrarotbereich (NIR) des elektromagnetischen Spektrums zu finden ist. Bei Verbindungen der Klasse II führt die Energieaufnahme zum Intervallenz-Charge-

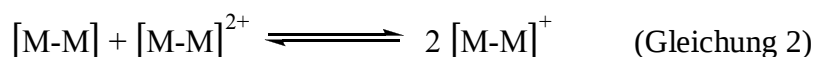
Transfer (IVCT), der einem optisch induzierten Elektronentransfer (E_{op}) zwischen den Metallzentren entspricht, während es sich bei Komplexen der Klasse III um einen Elektronentransfer zwischen zwei delokalisierten Zuständen handelt. In Verbindungen der Klasse I ist dagegen der photochemische Übergang verboten.

Die Zuordnung einer gemischt-valenten Verbindung zu einer der drei Klassen, kann mittels diverser spektroskopischer Methoden getroffen werden, wobei nicht alle experimentellen Befunde immer eindeutig eine Klassifizierung ermöglichen, vorwiegend wegen der unterschiedlichen Zeitskalen der spektroskopischen Methoden.

In der theoretischen Behandlung des Elektronentransfers für Klasse II Systeme, ergibt sich eine Beziehung zwischen der elektronischen Kopplungskonstanten H_{ab} , der Energie ν_{max} (in cm^{-1}), der Extinktion ϵ (in $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$), der Halbwertsbreite $\nu_{1/2}$ (in cm^{-1}), der IVCT-Bande und des Intermetallabstands d (in Å, siehe Gleichung 1). Im Regelfall lässt sich so aus den UV/Vis/NIR-spektroskopischen Daten die Größe der Resonanzenergie H_{ab} berechnen.

$$H_{\text{ab}} = \nu_{\text{max}} \times \sqrt{\frac{4.24 \times 10^{-4} \times \epsilon \times \nu_{1/2}}{\nu_{\text{max}} \times d^2}} \quad (\text{Gleichung 1})$$

Ein weiterer Gesichtspunkt gemischt-valenter Systeme betrifft die Stabilität gegenüber der Disproportionierung in die oxidierte und reduzierte Form.



Nur wenn das Gleichgewicht der Komproportionierungsreaktion (Gleichung 2) auf der rechten Seite liegt, kann die gemischt-valente Spezies zu großem Anteil existieren. Die Gleichgewichtslage kann durch Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K erfolgen. Diese lässt sich mittels elektrochemischer Methoden ermitteln.^[74, 75] Eine stärkere Separierung $\Delta E_{1/2}$ im cyclovoltammetrischen Experiment spiegelt nach Gleichung 3 eine größere Komproportionierungskonstante K wider (z = Anzahl der übertragenen Elektronen, $F = 96485.3 \text{ C mol}^{-1}$, ΔE in V, $R = 8.314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, T in K).

$$\Delta G = -zF \Delta E$$

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$K = e^{\frac{zF\Delta E}{RT}} \quad (\text{Gleichung 3})$$

2.5. Elektronische Kommunikation in Poly(ferrocenylen)en

Als Maß für eine elektronische Kommunikation werden die experimentell durch Cyclovoltammetrie (CV) oder Square-Wave-Voltammetrie (SWV) ermittelte Separierung der Redoxpotentiale $\Delta E_{1/2}$ ^[76] und die optische Intervallenz-Bande^[77] (UV/Vis/NIR-Spektroskopie) verwendet. Die elektronische Kommunikation beschreibt somit das Ausmaß der Delokalisation eines Elektrons (oder Elektronenlochs) über zwei Redoxzentren, die über eine Brücke oder einen Spacer miteinander verbunden sind. Spektroelektrochemische Methoden finden häufig Anwendung bei der Untersuchung von Metall-Metall-Wechselwirkungen in Metallocenen, da es für die Messung nicht notwendig ist, oxidierte oder reduzierte Spezies präparativ zu isolieren. Zur Bestimmung der Geschwindigkeit des Elektronentransfers in gemischt-valenten Systemen eignen sich Mößbauer-, IR-, ESR-, und NMR-Spektroskopie^[78] aufgrund der unterschiedlichen Energie der eingesetzten Strahlung.

In einem Molekül mit n nicht interagierenden, äquivalenten Redoxzentren wird eine Separierung von $\Delta E_{1/2} = (RT/F) \ln 2^n$ des ersten und letzten Redoxprozesses erwartet.^[79] Für $n = 2$ resultiert eine Separierung von $\Delta E_{1/2} = 36$ mV (bei $T = 293$ K), die jedoch im cyclovoltammetrischen Experiment nicht aufgelöst werden kann. Bei der Interpretation der $\Delta E_{1/2}$ -Werte verschiedener Quellen muss beachtet werden, dass die Dielektrizitätskonstante des verwendeten Lösungsmittels^[80] und auch das verwendete Gegenion im Leitsalz^[81] einen entscheidenden Einfluss haben. Die Verwendung des Leitsalzes $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, mit sehr schwach koordinierendem Anion, führt für die Verbindungen meist zu einer erheblich größeren Separierung im Vergleich zur Verwendung des klassischen $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Leitsalzes unter sonst identischen Bedingungen.^[82, 83] Die üblicherweise verwendeten Leitsalze $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ und $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{ClO}_4]$ zeigen im gleichen Lösungsmittel nahezu identische Potentiale für das Ferrocen/Ferrocinium-Paar ($\text{FcH}/[\text{FcH}]^+$).^[80]

Das Ausmaß der Kommunikation ist abhängig vom Abstand der Metallzentren, sowie von der Art der Brücke. Dies kann gut an Bimetallkomplexen gezeigt werden, wobei besonders Biferrocen basierende gemischt-valente Komplexe spektroskopisch gut untersucht sind. Biferrocen **V** besteht aus zwei Ferroceneinheiten, die direkt über die Cyclopentadienyl-Ringe miteinander verknüpft sind. Erstmals wurde **V** durch die Pyrolyse von Fc_2Hg auf Pd (Fc = 1-Ferrocenyl) in geringer Ausbeute synthetisiert.^[84] 1960 entwickelte Rausch eine neue Methode, die über eine Ullman-Kupplung von Ferrocenylhalogeniden mit Kupfer verläuft.^[85, 86] Andere Darstellungsmethoden führen über die Kupplung von Monolithioferrocen oder Ferrocenyl-Grignard-Verbindungen.^[87] **V** kann gezielt durch Oxidation mit stöchiometrischen Mengen Iod in die gemischt-valente Spezies **VI** überführt werden, in der formal eine Fe^{II} - (Ferrocen) und eine Fe^{III} -Einheit (Ferrocinium) nebeneinander vorliegen (Abbildung 11).

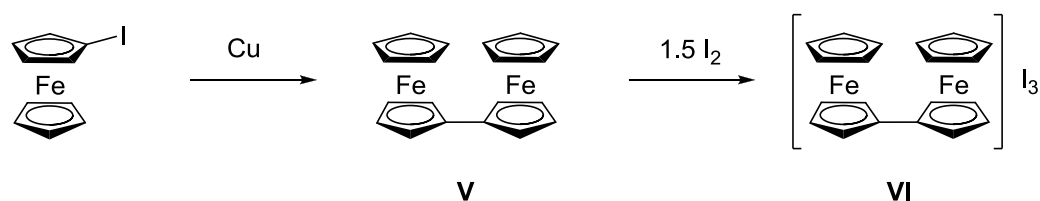


Abbildung 11: Darstellung des gemischt-valenten Biferrocen-Triiodids **VI**.

Andere diferrocenbasierende Verbindungen besitzen eine Brücke zwischen den Cp-Einheiten. Es gibt eine Vielzahl von Studien über verbrückte Diferrocene. Einige Beispiele sind in Abbildung 12 dargestellt. Für viele Verbindungen mit kurzem Spacer und zwei Ferroceneinheiten konnte eine Kommunikation zwischen den Eisenzentren beobachtet werden. Die Oxidation des ersten Eisenzentrums erschwert die Oxidation des zweiten, sodass in cyclovoltammetrischen oder square-wave-voltammetrischen Studien zwei getrennte, reversible Redoxprozesse beobachtet werden. Sowohl die Art der Brücke, als auch die formale Hybridisierung und die Anzahl der Brückenatome haben Einfluss auf die Interaktion der Eisenzentren. In Gegenwart einer zur Konjugation befähigten, kurzen organischen Brückeneinheit, wie z.B. Vinylen^[88] oder Ethinylen,^[89, 90] wird eine Redoxseparierung von 170 mV bzw. 135 mV beobachtet. Besteht die Brücke dagegen aus nicht zur Konjugation befähigten, einatomigen Brückenatomen wie C, Si, Ge, P, S oder Se,^[91-95] werden unterschiedlich stark ausgeprägte Interaktionen zwischen den Eisen-Redoxzentren beobachtet, wobei diese

teils sogar geringer ausfallen können, als in den Systemen mit zweiatomigen, zur Konjugation befähigten Brückenliganden. Zudem wird ein Größeneffekt bei homologen Brückenatomen einer Gruppe beobachtet.^[92] Dagegen nehmen borylenverbrückte (BR, R = Rest) Diferrocenverbindungen eine Sonderstellung ein, da das Bor-Atom des Spacers ein unbesetztes p-Orbital besitzt, das in Konjugation mit den π -Systemen der Cp-Ringe treten kann, wodurch eine starke elektronische Wechselwirkung der Eisenzentren zu erwarten ist und auch beobachtet wird. Wagners Verbindung **VIII** mit einatomiger BMes-Brücke (Mes = Mesityl, Abbildung 15) zeigt eine Potentialseparierung von 266 mV bei Verwendung des Leitsalzes $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ in Dichlormethan. Das harnstoffverbrückte Diferrocen **VI** von Kraatz mit dreiatomiger Brücke (Abbildung 12) zeigt einen Potentialunterschied von 137 mV^[96] unter vergleichbaren Bedingungen und zählt somit zur Robin und Day Klasse II. Die Untersuchung verschiedener zweiatomig amidverknüpfter Diferrocene **VII** ergab im Mittel eine Separierung von 123 mV.^[60]

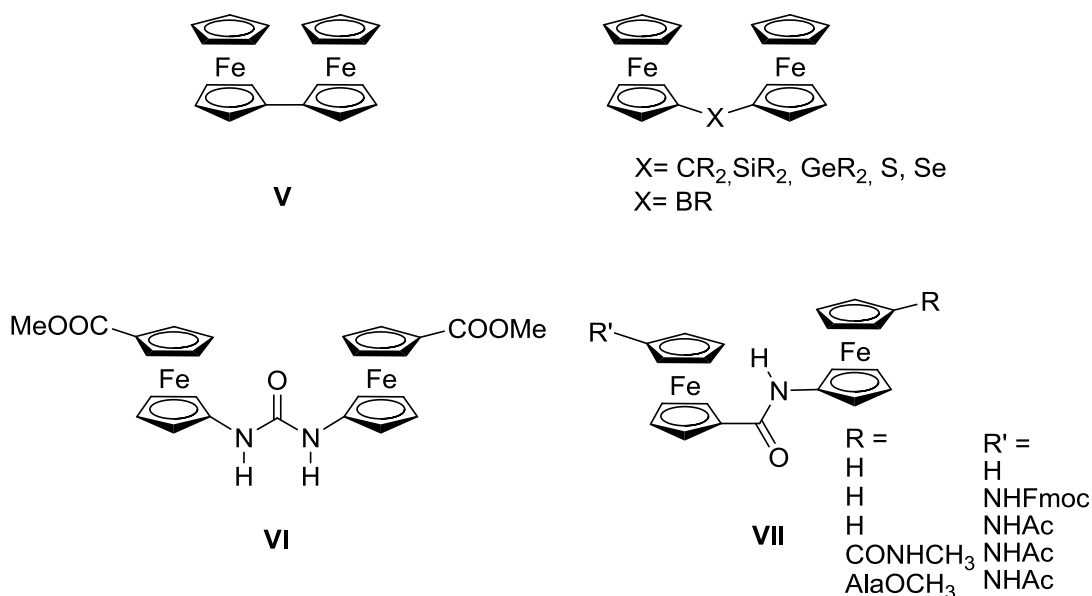


Abbildung 12: verschiedene überbrückte Di(ferrocenylene).

Neben der Art des Brückenliganden wurde auch die Auswirkung der Kettenlänge des Brückenliganden auf die Redox Eigenschaften in Diferrocenderivaten detailliert untersucht. Im Gegensatz zu Diferrocenylmethan (Abbildung 13 links, $n = 1$) zeigt Diferrocenylethan^[97] ($n = 2$) keine Redoxseparierung, weshalb ein Elektronentransfer über die nicht zur Konjugation befähigte Brücke auszuschließen ist.^[93]

Launay und Spangler zeigten durch Untersuchungen an Diferrocenylvinylenen, dass sich mit steigender Länge der π -verbrückenden Einheiten ($n = 1-6$) die Separierung der Redoxsignale verringert und damit entsprechend der Einfluss der Redoxzentren aufeinander (Abbildung 13 Mitte).^[88] Die π -Brückenliganden sind durch Konjugation in der Lage, Ladung von einem zum anderen Metallzentrum zu transferieren. Ab vier Doppelbindungen fallen die beiden Oxidationspotentiale zusammen. In diesen Verbindungen sind mehrere Konformationen, der Brücke und der Ferroceneinheiten denkbar. Bezüglich der Polyenkette wird eine all-*E*-Konformation angenommen, jedoch sind noch *syn*- und *anti*-Konformationen der Ferrocensubstituenten relativ zur Ebene der Brücke möglich. Diese Orientierung hat einen Einfluss auf den Metall-Metall-Abstand und damit möglicherweise auf den Elektronentransfer. (Poly)acetylen-verbrückte Diferrocenderivate weisen ebenfalls eine Interaktion der beteiligten Metallzentren auf, wenn auch etwas geringer ausgeprägt (Abbildung 13 rechts).^[89] Sie bilden rigide, lineare Komplexe, wodurch sie sich als starre molekulare Drähte eignen.

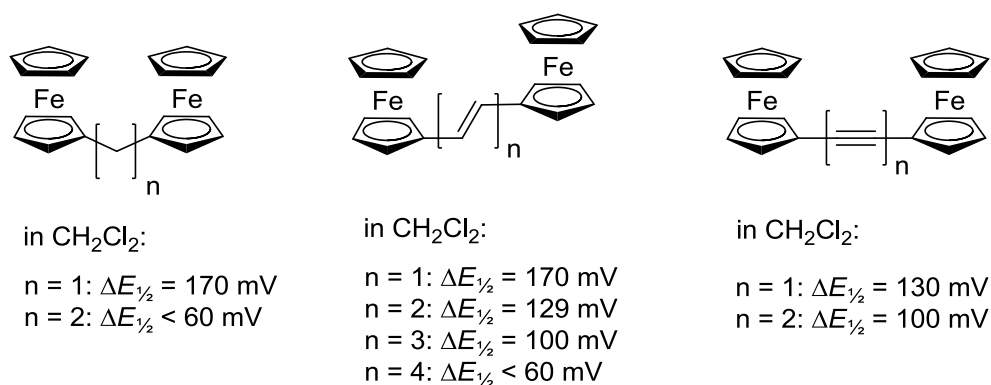


Abbildung 13: Auswirkung der Brückenlänge auf die elektronische Kommunikation in Di(ferrocenyl)en.

Ferrocenoligomere und -polymere sind im Gegensatz zu entsprechenden Diferrocensystemen etwas weniger gut elektrochemisch untersucht, aufgrund der teils geringen Löslichkeit der Verbindungen und der Schwierigkeiten bei der Synthese einheitlicher Verbindungen. Von besonderem Interesse sind die elektronischen Eigenschaften von Polymeren mit Ferrocen in der Hauptkette.^[98] Je nach Aufbau des Polymers können sich die Metallzentren mehr oder weniger gegenseitig beeinflussen. Kommen sich die Metalle nah genug, kann eine Wechselwirkung durch den Raum

erfolgen. In der Regel wird die Wechselwirkung jedoch, wie beschrieben, über einen (konjugierten) Brückenliganden vermittelt.^[94, 99]

Bis in die 1990er Jahre wurden Kohlenstoff-, Silicium-, Phosphor- und Zinn-verbrückte Poly(ferrocenyl)en durch Polykondensationsreaktion hergestellt.^[100] Erst 1992 gelang es der Arbeitsgruppe um Manners Si(CH₃)₂-verbrückte hochmolekulare Poly(ferrocenyl)en durch Ring-Öffnungs-Polymerisation (ROP) von [1]-Dimethyl-Silaferrocenophan zu synthetisieren (Abbildung 14).^[101, 102]

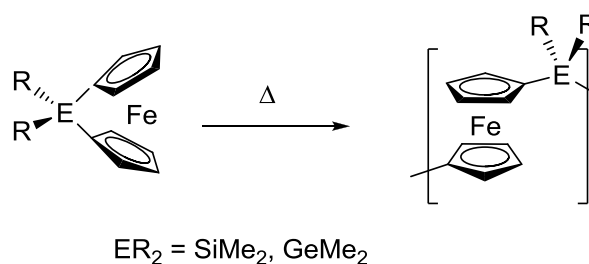
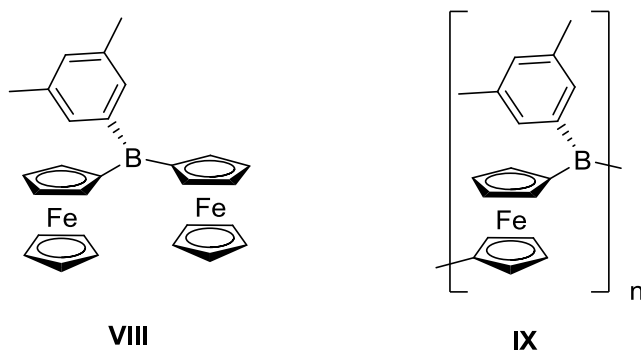


Abbildung 14: ROP-Synthese von Poly(ferrocenyl)en.

Im Laufe der Zeit konnten auch andere [1]Ferrocenophane mit Gruppe 13- (B), Gruppe 14- (C, Si, Sn), Gruppe 15- (P) und Gruppe 16-Elementen (S, Se) zu den entsprechenden Poly(ferrocenyl)en umgesetzt werden.^[19, 100, 103] Die ROP kann dabei thermisch, anionisch oder mittels Katalysator gestartet werden, und ist auch mit weniger stark gespannten Ferrocenophanen möglich. Besonders BR-verbrückte Poly(ferrocenyl)en sind interessante Verbindungen, da das Bor-Atom des Spacers ein unbesetztes p-Orbital besitzt, das in Konjugation mit den π -Systemen der Cp-Ringe treten kann, wodurch eine starke elektronische Wechselwirkung der Eisenzentren zu erwarten ist (siehe vorne). Die ROP von [1]Ferrocenophanen mit BR-Substituenten ist bisher auf Verbindungen mit Aminosubstituenten der Borbrücke beschränkt, außerdem erwiesen sich die polymeren Produkte als wenig löslich in organischen Lösungsmitteln.^[104, 105] Eine neue Methode zur Synthese löslicher BR-substituierter Poly(ferrocenyl)en wurde 2006 von Wagner eingeführt.^[106, 107] Die polymere Verbindung **IX** (Abbildung 15) zeigt zwei Redoxsignale unter Verwendung des Leitsalzes [*n*-Bu₄N][B(C₆F₅)₄] in Dichlormethan, mit einer Separierung von $\Delta E_{1/2} = 705$ mV. Diese Daten weisen auf eine erhebliche Kommunikation und damit auf eine starke Ladungsdelokalisation in den gemischt-valenten Spezies hin, wodurch sich die

2. Kenntnisstand

Verbindungen für den Elektronentransfer entlang der Polymerkette eignen. Die dreifach koordinierten Lewis-aciden Borzentren bieten die Möglichkeit der Koordination von Elektronenpaar-Donorverbindungen unter Ausbildung von Lewis-Säure-Base-Addukten, die die Eigenschaften des Polymers verändern können. Zudem wurden BR₂-verknüpfte Poly(ferrocenylen)e synthetisiert.^[108]



$$\Delta E_{1/2}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 422 \text{ mV}$$

$$\Delta E_{1/2}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 705 \text{ mV}$$

Leitsalz: $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{C}_6\text{F}_5]_4$

Abbildung 15: Bor-verbrücktes Di- bzw. Poly(ferrocenylen) **VIII** und **IX**.

Für Si(CH₃)₂-verbrückte Poly(ferrocenylen)e mit zwei bis neun Ferroceneinheiten wurden die elektrochemischen Daten in Abhängigkeit der Anzahl der Ferroceneinheiten untersucht (Abbildung 16).^[94, 109] So zeigen die Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl an Ferroceneinheiten zwei Redoxwellen mit unterschiedlicher Intensität. Bei der dreikernigen Verbindung werden die endständigen Ferroceneinheiten im ersten Schritt oxidiert, gefolgt von der zentralen Ferroceneinheit im zweiten Schritt. Daher weist das erste Oxidationsignal im elektrochemischen Experiment die 1,5-fache Intensität des zweiten Oxidationssignals auf. Bei größeren, ungeradzahligen Systemen werden im ersten Schritt die terminalen Ferroceneinheiten und alternierend jedes zweite Ferrocenzentrum oxidiert. Im zweiten Schritt findet die Oxidation der restlichen Einheiten statt. Daher gleichen sich mit zunehmender Länge des Polymers die Intensitäten der beiden Redoxwellen im SWV einem 1:1 Verhältnis an. Bei einer geraden Anzahl an Ferroceneinheiten werden drei Redoxereignisse beobachtet. Zuerst wird alternierend jede zweite Ferroceneinheit oxidiert, gefolgt von einer Einelektronenoxidation eines terminalen Ferrocens und anschließend die aller übrigen

Ferroceneinheiten. Ab einer Anzahl von ca. acht Ferroceneinheiten werden aufgrund der geringen Intensität des Einelektronenprozesses nur noch zwei Oxidationssignale beobachtet. Die elektrochemischen Untersuchungen an den von Manners dargestellten silandiylverbrückten Poly(ferrocenyl)en zeigen somit, dass die Ferroceneinheiten über die Siliziumbrücke hinweg miteinander in Wechselwirkung treten. Darüber hinaus kann durch partielle Oxidation, beispielsweise mit Iod, Elektronenlochleitfähigkeit entlang des Polymerrückgrates induziert werden, wohingegen die neutralen Polymere isolierend wirken.^[100]

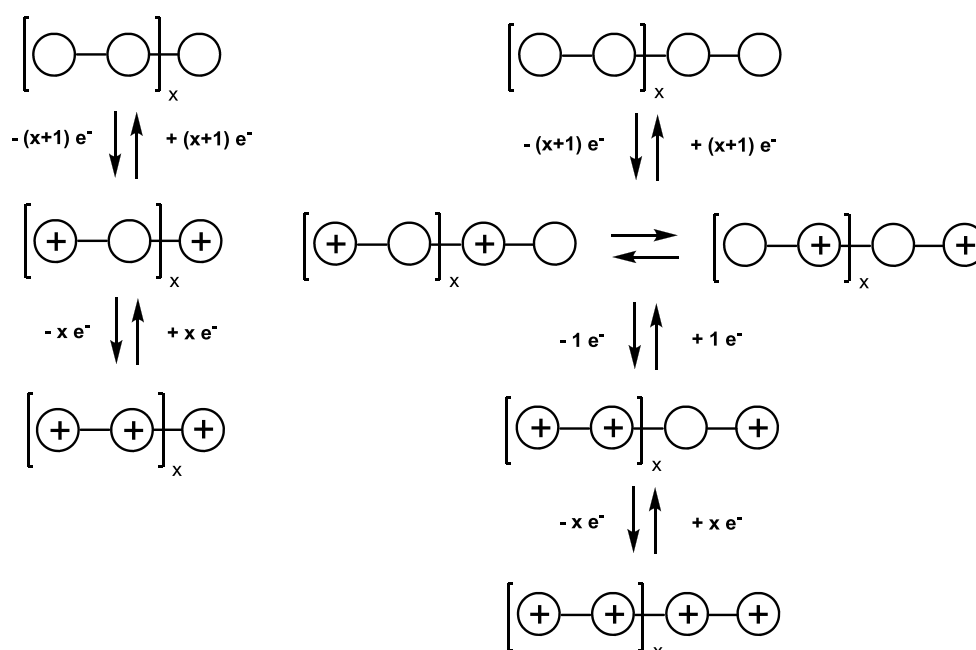


Abbildung 16: Schema der Oxidation in $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -verbrückten Poly(ferrocenyl)en mit ungerader bzw. gerader Anzahl an Ferroceneinheiten.

2.6. Ferrocenderivate als Anionensensoren

In den letzten Jahren wurden große Anstrengungen im Bereich der molekularen Erkennung bezüglich der Entwicklung von Verbindungen unternommen, die empfindliche und selektive Wirte für neutrale und anionische Gäste darstellen.^[110-119] Anionisch geladene Moleküle spielen in biologischen und chemischen Prozessen eine entscheidende Rolle. Die meisten Enzymsubstrate sind anionischer Natur, genau wie der Energieträger ATP (Adenosintriphosphat), und selbst die Erbinformation (DNA)

wird von einem polyanionischen Ribose-Phosphat-Gerüst getragen. Auch spielen Anionen und deren selektive Erkennung im Organismus in Ionenkanälen (z. B. Chlorid-Kanäle) eine wichtige Rolle. In der Umwelt kommt es aufgrund der Überdüngung der Felder zudem zu einer hohen Phosphat- oder Nitratkonzentration in Gewässern, die zur Eutrophierung führen kann. Eine häufig eingesetzte Methode im Design künstlicher Anionensensoren ist die Verwendung einer Bindungstasche in Kombination mit einer signalgebenden Untereinheit. Die Bindungstasche zeichnet sich üblicherweise durch eine präorganisierte Struktur aus, die die Aufnahme des zu detektierenden Anions als Gast ermöglicht. Amide, die als gute Wasserstoffbrücken-Donoren und -Akzeptoren gelten, sind als vielseitige Bausteine zur Detektion von Anionen bekannt.^[120, 121] Die signalgebende Untereinheit besteht aus einer redoxaktiven, chromophoren oder fluorophoren Gruppe, die an den Rezeptor gebunden ist und die Anionenerkennung mittels elektrochemischer, kolorimetrischer oder fluorimetrischer Methoden ermöglicht. Eine gewisse Sonderstellung im Bereich der Anionenerkennung haben Verbindungen, die auf Ferrocen als robuste und redoxaktive Einheit beruhen.^[23] Die elektrochemische Detektion basiert auf der kathodischen Verschiebung der Redoxwellen der Ferroceneinheit im Wirt-Gast-Komplex, wie bereits von mehreren Gruppen gezeigt werden konnte.^[59, 122-126] Meist handelt es sich bei den Ferrocenrezeptoren um monosubstituierte Ferrocene oder symmetrisch 1,1'-disubstituierte Ferrocenderivate. Einige Beispiele sind in Abbildung 17 gezeigt.

Die vor allem von Molina weiterentwickelten Ferrocensensoren (Abbildung 18) beinhalten zusätzlich eine fluorophore Gruppe, da optische Messmethoden empfindlicher als elektrochemische Methoden sind. In Abwesenheit des Anions löscht die Ferroceneinheit größtenteils die Emission des Fluorophors durch photoinduzierten Elektronentransfer (PET) oder Energietransfer.^[127] Die Gruppen um Beer und Molina konnten zeigen, dass durch die Ausbildung des Wirt-Gast-Komplexes die Fluoreszenzemission teilweise wiederhergestellt werden kann.^[128-134] Dieses optische „an“-Signal kann somit zur Detektion von Anionen (oder Kationen) genutzt werden. Normalerweise wird nur ein einfaches Signal (an/aus) oder eine ratiometrische Signaländerung (ein Signal an, ein Signal aus) für einen spezifischen Analyten detektiert. Daher ist die Diskriminierung verschiedener Anionen ähnlicher Struktur mit einem einzelnen Rezeptor schwer zu realisieren.

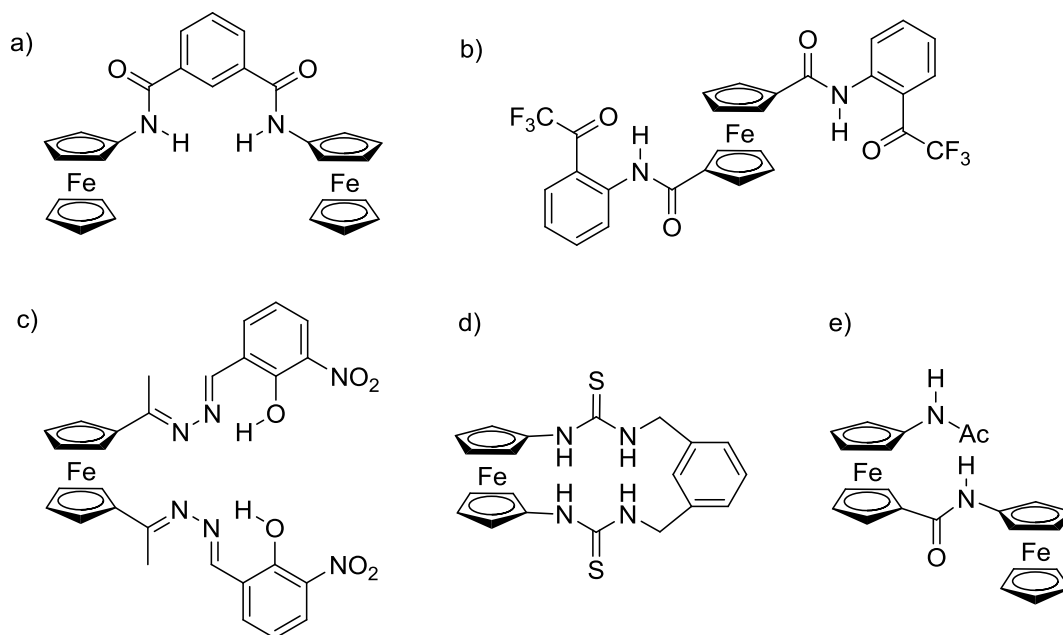


Abbildung 17: verschiedene Ferrocen-Anionenrezeptoren a) ^[135], b) ^[136], c) ^[137], d) ^[138], e) ^[59].

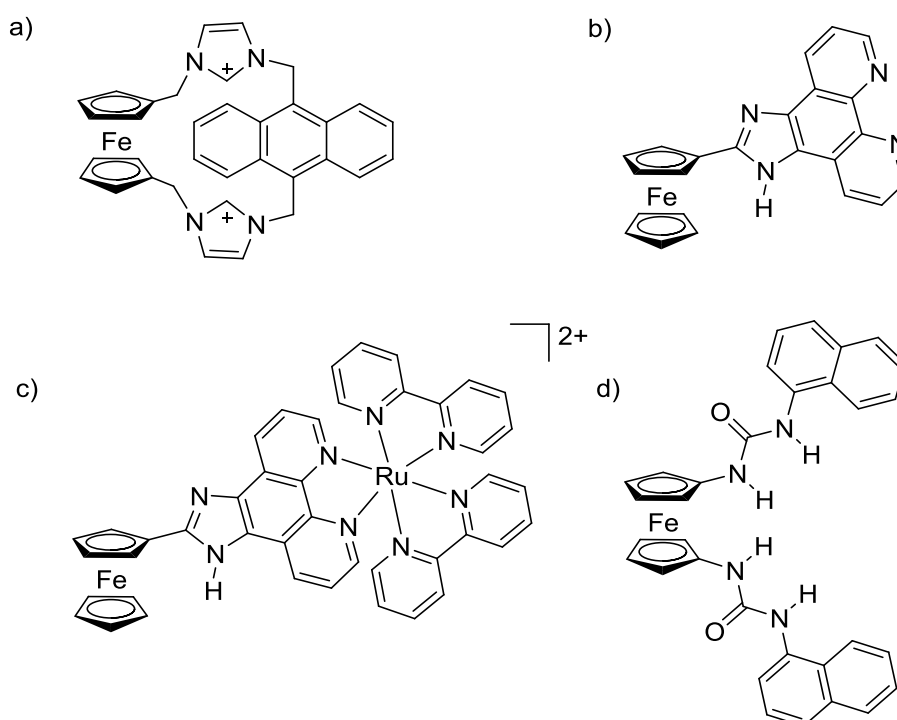


Abbildung 18: verschiedene Ferrocen-Fluorophor-Anionenrezeptoren a) ^[132], b) ^[133], d) ^[131].

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Synthesewege der Fca und Optimierung bekannter Synthesewege

Ziel ist zunächst die *N*-geschützte Fca zu gewinnen, die als essentieller Synthesebaustein für Oligoferrocene und Ferrocenpeptide dienen soll.

Erstmals wurde die Ferrocenaminosäure **II** (Fca) durch Butler und Quale im Jahre 1998 synthetisiert^[139]. Jedoch erwies sich die Syntheseroute ausgehend von 1,1'-Dibromferrocen Br-Fn-Br^[140] (Fn = 1,1'-Ferrocenylen) als ungünstig, da viele Nebenprodukte bei der Synthese entstanden, welche zudem nicht leicht abgetrennt werden konnten. Im gleichen Jahr publizierte Nakamura einen alternativen Syntheseweg ausgehend von *N*-Acetylaminoferrocen **XV** unter Bildung des Ammoniumhydrochlorids der Fca **XVIII**.^[141] Diese Syntheseroute wurde 2005 durch Heinze und Schlenker weiter optimiert und zudem die Fmoc-geschützte Fca (Fmoc-Fca-OH) **XIX** ausgehend von dem Ammoniumsalz **XVIII** durch Reaktion mit 9-(Fluorenylmethyl)chloroformat (Fmoc-Cl) in Dioxan hergestellt.^[58] Der Syntheseweg ist in Abbildung 19 dargestellt. 2002 stellte Rapić eine elegante Syntheseroute der *tert*-Butoxycarbonyl-geschützten Fca (Boc-Fca-OH) **XXIV** ausgehend von Ferrocen vor.^[142] Beide Synthesemethoden wurden in der vorliegenden Arbeit optimiert und eine weitere alternative Synthesemethode entwickelt, um den essentiellen Synthesebaustein Fca in guten Ausbeuten und in wenigen Schritten zu erhalten.

3.1.1. Optimierung der Syntheseroute zu Fmoc-Fca-OH

Den Schlüsselschritt dieser Syntheseroute stellt die Einführung der Aminofunktion dar. Direkte Wege zur Einführung der Aminofunktion sind bekannt. Diese haben aber meist den Nachteil geringer Ausbeuten, einer Vielzahl an Nebenreaktionen, teurer Reagenzien oder zusätzlicher Synthesestufen für die eingesetzten Reagenzien. So erwies sich die elektrophile Aminierung vom Monolithioferrocen **XI** mit *O*-Benzylhydroxylamin als

3. Ergebnisse und Diskussion

teure Syntheseroute, die zudem nur max. 26 % des Produkts Aminoferrocen **XIV** lieferte.^[143, 144] Monolithioferrocen **XI** kann zudem mit α -Azidostyrol in ca. 50 % zu **XIV** umgesetzt werden. Das Azid muss jedoch erst in einer zweistufigen Synthese hergestellt werden und ist zudem nicht lange lagerbar.^[145, 146] Heinze und Schlenker führten dagegen die Aminofunktion über einen Zwischenschritt ein, der die Synthese eines Ferrocenylhalogenids (Iodferrocen **XII**) als Präkursor voraussetzte. Sie wählten die Gabriel-Synthese über *N*-Phthalimidoferrocen^[147] **XIII** und konnten die Zwischenverbindung *N*-Acetylaminoferrocen **XV** in guter Ausbeute isolieren. Daher erscheint der Umweg über **XII** gerechtfertigt.

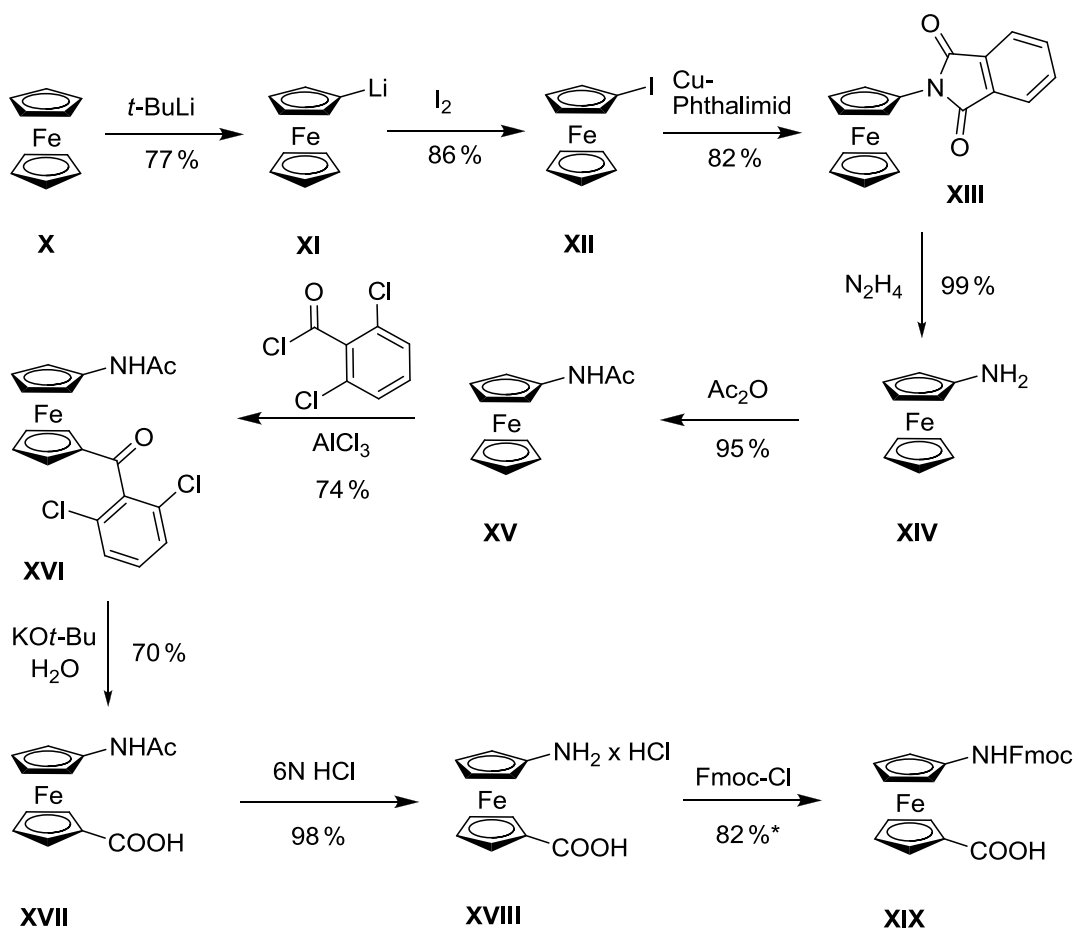


Abbildung 19: Syntheseroute der Fmoc-Fca-OH **XIX** nach Heinze und Schlenker,^[58] * nicht reproduzierbar Ausbeute.

Zur Optimierung der Syntheseroute von Heinze und Schlenker, wurden die notwendigen Syntheseschritte zur Darstellung des Iodferrocens **XII** und des *N*-Acetylferrocens **XV** ausgehend von Ferrocen reduziert. Zuerst wurde die Syntheseroute

von Bildstein zur Darstellung des Iodferrocens **XII** optimiert, da stets Gemische an **X**, **XII** und 1,1'-Diiodferrocen im Reaktionsprodukt vorhanden waren.^[147] Zudem erwies sich die Isolierung des pyrophoren Lithioferrocens **XI** als aufwendig.

Es konnte schlussendlich in einer Eintopfsynthese ausgehend von Ferrocen **X** selektiv Iodferrocen **XII** ohne Isolierung von Lithioferrocen **XI** hergestellt werden. Dabei wurde auf die Synthesemethode von Müller-Westerhoff zurückgegriffen, der 2004 die selektive Monolithiierung von Ferrocen untersuchte.^[148] Entgegen den Bedingungen von Bildstein bzw. Kagan, die die Lithiierung mit *t*-BuLi bei 0°C durchführten,^[147, 149] konnte durch Anwesenheit substöchiometrischer Mengen der Schlosserbase KO*t*-Bu die Lithiierung mit *t*-BuLi bei -78°C und unter starker Verdünnung in THF durchgeführt werden. Dadurch konnte eine nahezu selektive Monolithiierung gewährleistet und die Dilithiierung fast vollständig zurückgedrängt werden. Durch Quenchen der Reaktion nach 1 h bei -78°C mit Iod, wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung selektiv Iodferrocen **XII** in 70 % Ausbeute isoliert (Abbildung 20).

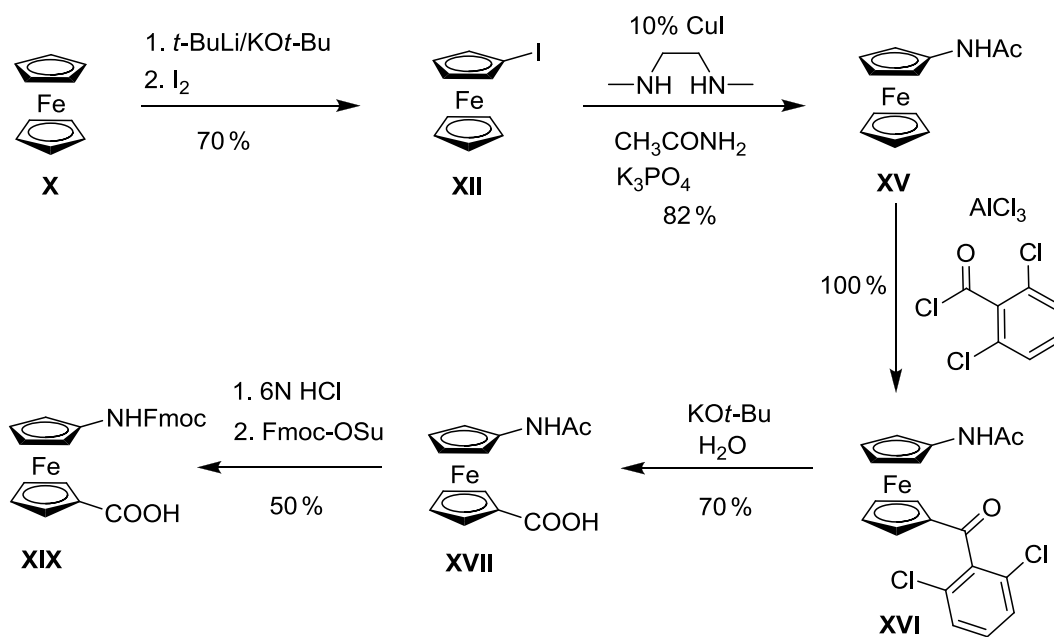


Abbildung 20: optimierte Syntheseroute der Fmoc-Fca-OH **XIX**.

Weiterhin wurde die aufwendige Syntheseroute zur Herstellung des *N*-Acetylaminoferrocen **XV** über **XIV**, die anschließende Umsetzung mit Ac₂O und die daran anknüpfende aufwendige Aufarbeitung umgangen,^[58] indem eine direkte Synthese von *N*-Acetylaminoferrocen **XV** ausgehend von Iodferrocen **XII** etabliert

wurde. 2007 publizierte Bolm die Synthese von **XV** ausgehend von Iodferrocen **XII** mittels stöchiometrischer Mengen CuI.^[150] Das Lösungsmittel DMSO erschwerte jedoch die Synthese in großem Maßstab, da die Aufreinigung und das Abtrennen des Lösungsmittels ein großes Problem darstellte. Daher wurden die Reaktionsbedingungen von Buchwald als Startbedingungen gewählt, der 2002 die katalytische Goldbergreaktion zur Synthese von Biphenylen vorstellte,^[151] und diese weiter optimiert. Durch die Anwesenheit des Liganden *N,N'*-Dimethylethylendiamin konnte die Reaktion von **XII** mit Acetamid, 10 % CuI und Kaliumphosphat als Base in Dioxan bei 105°C über 18 h durchgeführt werden, und **XV** nach der säulenchromatographischen Aufreinigung in bis zu 82 % Ausbeute isoliert werden. Stickstoffatomfreie Ligandensysteme wie Cyclohexanon-2-carbonsäureethylester, die ebenfalls in der Literatur beschrieben wurden,^[152] lieferten dagegen nur einen geringen Umsatz.

Die Einführung der Carboxylgruppe gelang über die Friedel-Crafts-Acylierung mit AlCl₃ und 2,6-Dichlorbenzoylchlorid in Dichlormethan.^[58, 141] Durch die Verlängerung der Reaktionszeit der Friedel-Crafts-Reaktion von 3 h auf 18 h konnte ein nahezu quantitativer Umsatz zum gewünschten Keton **XVI** erreicht werden. Die anschließende Hydrolyse zur 1'-(*N*-Acetyl)ferrocen-1-carbonsäure **XVII** (Ac-Fca-OH) in Dioxan statt Dimethoxyethan^[58, 141] als Lösungsmittel ermöglichte einen schnelleren Umsatz zum gewünschten Produkt, aufgrund der um ca. 20°C höheren Reaktionstemperaturen in Dioxan.

Des Weiteren führte eine neue Methode zur Einführung der Fmoc-Schutzgruppe unter den gewählten Bedingungen zu reproduzierbaren Ergebnissen. Der Einsatz von Fmoc-Cl in Dioxan/Phosphatpuffer pH 7.2 ergab nach Literaturvorschrift stets uneinheitliche Ergebnisse, wobei die Ausbeute an Fmoc-Fca-OH **XIX** (Abbildung 20) großen Schwankungen unterworfen war.^[58] Dies könnte an der Beschaffenheit des Eduktes, an der unterschiedlichen Salzkonzentration oder auch an der Lösungsmittelkonzentration liegen. Bekanntermaßen kann unter Verwendung von Fmoc-Cl eine Zweifachschützung der Aminosäure an der Amino- und der Carbonsäurefunktion beobachtet werden.^[153] Der Austausch von Fmoc-Cl gegen den Succinimidylester *N*-(9-Fluorenylmethoxy-carbonyloxy)succinimid (Fmoc-OSu), bei dem keine Zweifachschützung beobachtet wurde, und der Wechsel des Lösungsmittels

zu Acetonitril, lieferte reproduzierbare Ausbeuten an Fmoc-Fca-OH **XIX** im Bereich von 45-50 % über 2 Stufen. Insgesamt konnte die Gesamtausbeute an Ac-Fca-OH **XVII** von 26 % auf 40 % ausgehend von Ferrocen gesteigert werden und die Syntheseroute von sieben auf vier Stufen verkürzt werden (Abbildung 20).

Aus Ac-Fca-OH kann neben **XIX** auch die analoge Boc-geschützte Fca **XXIV** mit Di-*tert*-butylcarbonat (Boc_2O) hergestellt werden,^[141] jedoch ist diese einfacher nach der Methode von Rapić zugänglich, die im Folgenden beschrieben wird.

3.1.2. Optimierung der Syntheseroute zu Boc-Fca-OH

In Abbildung 21 ist der optimierte Syntheseweg zu Boc-Fca-OH **XXIV** dargestellt.^[142] Rapić stellte 1,1'-Ferrocendicarbonsäure **I** durch Diacetylierung von Ferrocen und anschließender Oxidation mit alkalischer Bromlösung her. Die Ausbeute über zwei Stufen betrug ca. 50 %.^[142] Dilithiierung von Ferrocen mit *n*-BuLi/TMEDA (*N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin) in Diethylether und quenchen mit CO_2 -Gas führte dagegen direkt zur Dicarbonsäure^[154] in 96 % Ausbeute. Die anschließende säurekatalysierte Veresterung mit H_2SO_4 in MeOH zum Dimethylester erfolgte zu 82 %.^[155]

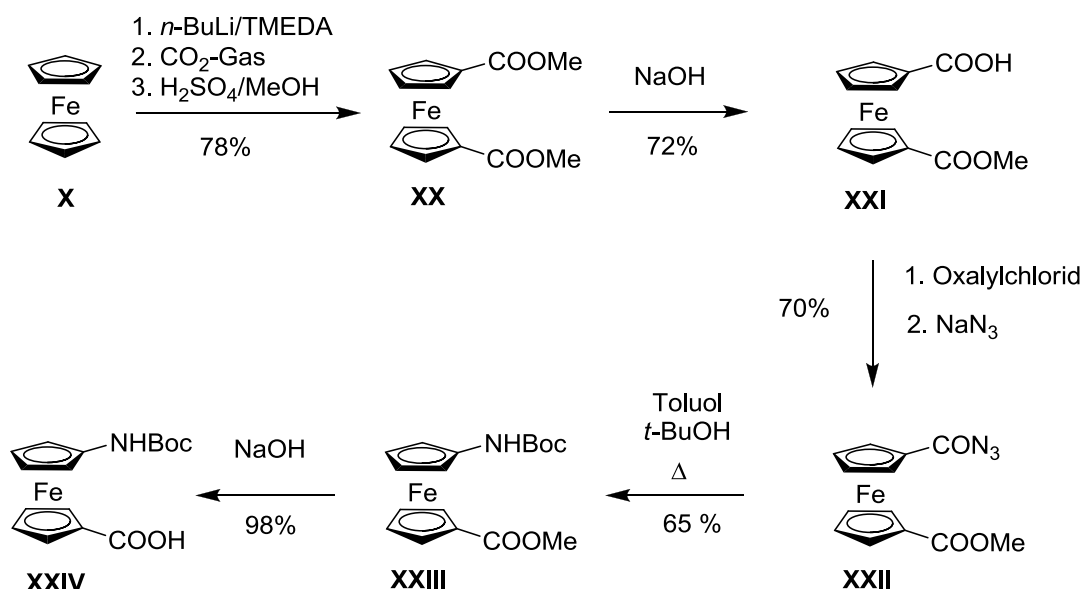


Abbildung 21: optimierte Synthese der Boc-Fca-OH nach Rapić.

3. Ergebnisse und Diskussion

Eine noch einfachere Synthese stellte der Umsatz der dilithiierten Spezies mit Chlorameisensäuremethylester bei -78°C dar. Die Reagenzienzugabe entschied dabei über Erfolg oder Misserfolg der Reaktion. Das Überkanulieren der dilithiierten Spezies zu Methylchloroformat in THF im Überschuss lieferte das gewünschte Produkt **XX** in über 65 % Ausbeute, wohingegen bei Zugabe des Methylchloroformats zur dilithiierten Spezies vorwiegend CO-verbrückte Ferrocenderivate (Diferrocenylketone) gebildet wurden.^[156] Partielle Hydrolyse des Diesters **XX** zur Monocarbonsäure **XXI** mit einer stöchiometrischen Menge NaOH in Aceton,^[142, 157] Umsetzung mit Oxalylchlorid in Dichlormethan und anschließende Umsetzung mit NaN_3 in THF lieferte das Azid **XXII**,^[158] welches durch Curtius-Umlagerung in Toluol/*t*-BuOH zum Carbamat **XXIII** umgesetzt wurde. Anschließende Hydrolyse mit 20 Äquivalenten NaOH in MeOH lieferte die Boc-geschützte Fca **XXIV**. Insgesamt konnte die Syntheseroute ausgehend von Ferrocen von sieben auf sechs Schritte reduziert und die Ausbeute von 14 % auf 25 % gesteigert werden.

3.1.3. Alternative Syntheseroute zu Fmoc-Fca-OH / Boc-Fca-OH

In einer weiteren Synthesemethode sollte die katalytische Goldberg-Reaktion (siehe Abschnitt 3.1.1.) zur Einführung der Aminofunktion verwendet werden. Dabei wird ein Halogensubstituent durch den stickstoffhaltigen Substituenten ersetzt. Da die Bindungsstärke der Kohlenstoff-Halogen-Bindung in der Reihenfolge $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ abnimmt, reagieren Iodverbindungen schneller und unter milderer Bedingungen. Im Gegensatz zur Umsetzung von Iodferrocen **XII** mit Acetamid zu *N*-Acetylaminoferrocen **XV** fand jedoch keine Reaktion von 1,1'-Diiodferrocen zum 1-Iod-1'-(*N*-Acetyl)aminoferrocen oder 1,1'-Di-(*N*-Acetyl)aminoferrocen statt. Bolm beobachtete ebenfalls keine Reaktion des 1,1'-Diiodferrocens zu verschiedenen *N*-substituierten Ferrocenderivaten.^[150] Die Reaktion von I-Fn-COOMe **XXVII** zu AcHN-Fn-COOMe **XXVIII** erfolgte dagegen zu 40 % nach 18 h. **XXVIII** konnte durch Kochen in HCl und Umsatz mit Fmoc-OSu oder Boc_2O zu Fmoc-Fca-OH bzw. Boc-Fca-OH umgesetzt werden. I-Fn-COOMe wurde im Gegensatz zum analogen Bromderivat Br-Fn-COOMe nicht selektiv durch Lithium/Halogen-Austausch und Quenchen mit Methylchloroformat erhalten.^[159, 160] Im Gegensatz zum Bromderivat

scheint die monolithiierte Iodspezies bezüglich einer zweiten Lithiierung aktiviert zu sein, denn auch eine substöchiometrische Zugabe an *n*-BuLi in starker Verdünnung führte bei -78°C zum Dimethylester **XX** als Hauptprodukt in 50 % Ausbeute. Das gewünschte Produkt **XXVIII** wurde, genau wie das Edukt **XXVI**, in ca. 25 % Ausbeute erhalten bzw. rückgewonnen. Dagegen entstand ausgehend von Br-Fn-Br auf analoge Weise Br-Fn-COOMe in 70 % Ausbeute. Deshalb scheint 1,1'-Diiodferrocen (I-Fn-I) **XXVI** nicht für die selektive Desymmetrisierung der Cp-Ringe geeignet zu sein, auch wenn **XXVI** einfach in 48-50 % isolierter Ausbeute ausgehend von **X** hergestellt werden konnte.^[161] Als Präkursor für I-Fn-COOMe **XXVII** kann auch Bu₃Sn-Fn-COOMe **1** dienen, das in über 90 % Ausbeute durch Reaktion mit einer stöchiometrischen Menge Iod in **XXVII** überführt wurde, analog zu einer Vorschrift von Kagan.^[149] Die Syntheseroute ist in Abbildung 22 dargestellt. Die Umsetzung von Ac-Fca-OMe zur Fmoc- oder Boc-geschützten Aminosäure ist analog der Umsetzung für Ac-Fca-OH **XVII**, welche bereits in Abschnitt 3.1.1 beschrieben wurde.

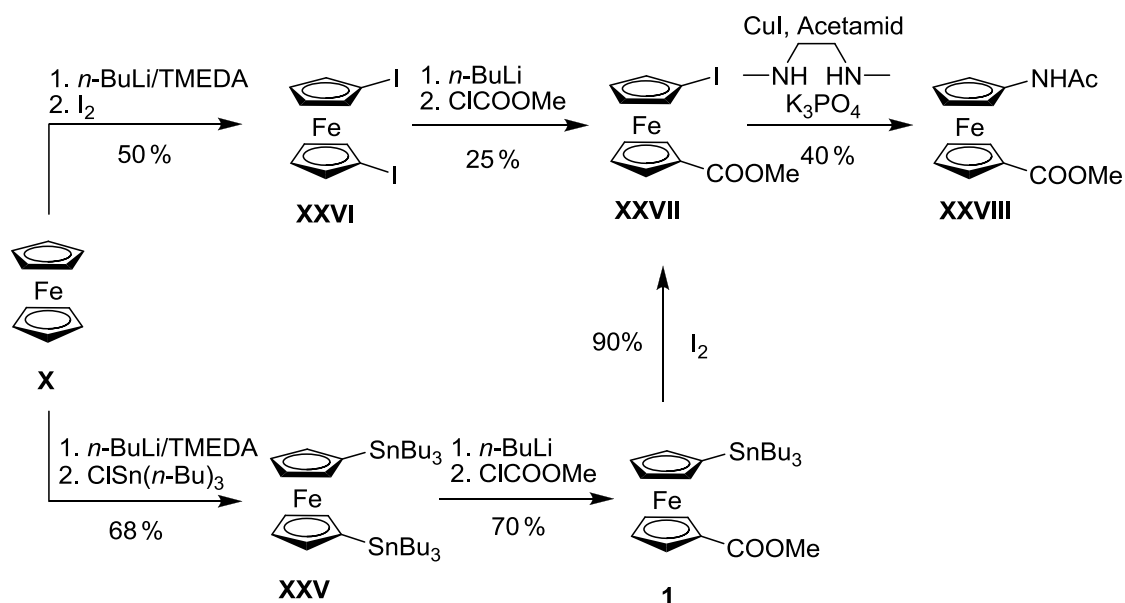


Abbildung 22: alternative Synthese von Ac-Fca-OMe **XXVIII**.

3.2. *Synthese fluorogener Ferrocenrezeptoren zur Anionenerkennung*

Im Folgenden wird das Konzept eines neuen molekularen „Multi-Wellenlängen“-Anionensensors auf Fca-Basis mit möglicher chiraler Diskriminierung vorgestellt. Um mehrere Wellenlängen zur Erkennung nutzen zu können, werden zwei Fluorophoreinheiten mit verschiedenen Anregungs- und Emissionswellenlängen verwendet. Vor der Analytbindung sollte die Fluoreszenz der Farbstoffe weitestgehend gelöscht sein und durch die Bildung des Wirt-Gast-Komplexes wiederhergestellt werden, weshalb als Fluoreszenzlöcher Ferrocen als Baustein eingesetzt wird.^[127] Die Bindungstasche sollte möglichst flexibel sein, um die Erkennung von Anionen verschiedener Größe und Form zu ermöglichen. Daher ist Ferrocen aufgrund der freien Drehbarkeit der Cp-Ringe gegeneinander ideal.^[59] Die Wahl des Ferrocenbausteins Fca ermöglicht die stufenweise Anbindung zweier verschiedener Substituenten an die beiden Cp-Ringe. Der Einsatz chiraler Elemente aus dem Chiral-Pool sollte zudem eine enantioselektive Diskriminierung chiraler Anionen ermöglichen, auch wenn dies nicht Hauptaugenmerk der Studie ist.

Im Ferrocenpeptid **3** finden sich alle Bausteine in Form zweier komplementärer Fluoreszenzfarbstoffe, einer Fluoreszenz-Löschereinheit, eines flexiblen Gelenks und zweier chiraler Arme mit Wasserstoffbrücken-Donoren. Zur Synthese von **3** wurde die *N*-Boc-geschützte Ferrocenaminosäure^[58, 142] an ihrem C-Terminus mit dem chiralen *N*-(1-Naphthylmethyl)alanyl-Chromophor NP-Ala und am *N*-Terminus mit dem *N*-(Dansyl)alanyl-Chromophor DN-Ala funktionalisiert, wodurch DN-Ala-Fca-Ala-NP **3** erhalten wurde. Die Zwischenverbindung Boc-Fca-Ala-NP **2** ohne den DN-Ala-Substituenten dient als Vergleichsverbindung (Abbildung 23).

Das Dansyl/Naphthyl-Fluoreszenzpaar wurde kürzlich in gemischten Sensoren zur Konzentrationsbestimmung von Zn^{2+} -Ionen mittels Kombination von FRET- (Förster-Resonanz-Energie-Transfer) und PET-Kommunikationspfaden (photoinduzierter Elektronentransfer) untersucht,^[162] und sowohl erfolgreich zur Umsatzverfolgung einer Zuckerumwandlungsreaktion (Naphthyl: $\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 340 \text{ nm}$; Dansyl: $\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 540 \text{ nm}$) als auch bei einer basenkatalysierten Hydrolysereaktion eingesetzt (Naphthyl: $\lambda_{\text{exc}} = 285 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 338 \text{ nm}$; Dansyl: $\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 500$

nm).^[163, 164] Das kovalent gebundene Dansyl/Naphthyl-Paar in **3** könnte ebenfalls direkt durch den Raum mittels FRET kommunizieren, da der Abstand der Chromophore zueinander weitaus geringer als der Förster-Radius von 40 Å ist. Es ist auch denkbar, dass die Fluoreszenzeigenschaften durch die verbindende Ferroceneinheit beeinflusst werden.

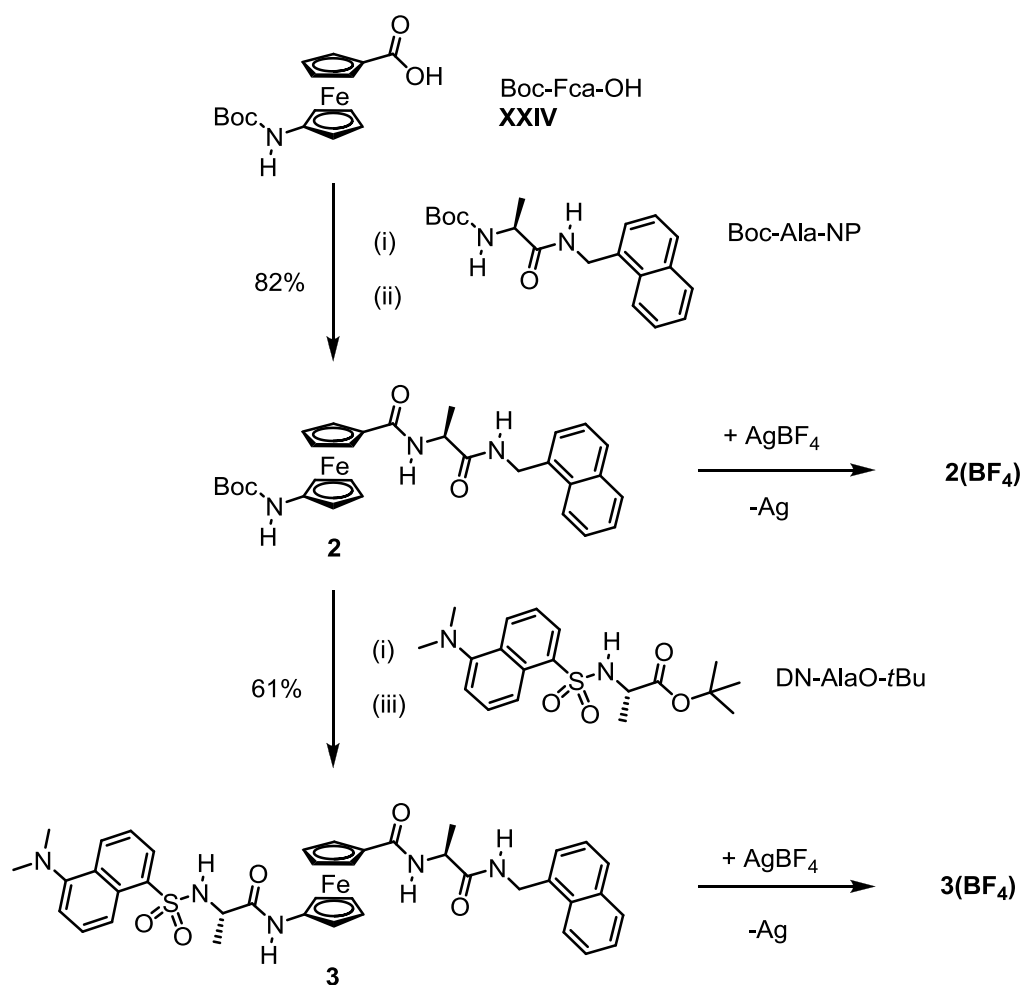


Abbildung 23: Synthese der Rezeptoren, (i) TFA, CH₂Cl₂, (ii) HOBt, HBTU, NEt₃, CH₂Cl₂, (iii) HOBt, DCC, CH₂Cl₂.

Bekanntermaßen löschen Ferrocenderivate die Fluoreszenz angebundener Farbstoffe mittels PET oder Energietransfer von Ferrocen zum angeregten Farbstoff, weshalb eine schwache Emission der Verbindungen **2** und **3** erwartet wurde. Bei der Anregung von **2** bei 284 nm, zeigt das Naphthyl-Derivat eine schwache Emission bei 335 nm bei Raumtemperatur in Dichlormethan, die auf die Naphthalin-Monomer-Emission zurückzuführen ist (Quantenausbeute $\Phi = 1.4\%$ relativ zu Boc-Ala-NP). Ebenso ist die

3. Ergebnisse und Diskussion

Dansyl-Emissions-Quantenausbeute von **3** auf $\Phi = 6.6\%$ relativ zu der von DN-Ala-Ot-Bu reduziert. Beim Bestrahlen von **3** bei 284 nm kommt es zu einer Emission der Naphthalin- und der Dansyl-Einheit, was sowohl durch die direkte Anregung von Dansyl bei 284 nm, durch FRET von Naphthyl auf Dansyl, als auch durch eine Kombination beider Mechanismen erklärt werden kann.^[127] Eine 1:1 Mischung von Boc-Ala-NP/DN-Ala-Ot-Bu in Dichlormethan, die bei $\lambda_{\text{exc}} = 284$ nm angeregt wurde, zeigt eine strukturierte Emission von Naphthyl bei $\lambda_{\text{em}} = 326$ und 337 nm und von Dansyl bei $\lambda_{\text{em}} = 500$ nm mit einem Intensitätsverhältnis von 1: 2.4. In **3** ist das entsprechende Verhältnis 1: 4.2, was durch FRET von Naphthalin auf Dansyl erklärt werden kann. Eine weitere Möglichkeit sind verschiedene Löscheffizienzen der Naphthyl- und Dansyl-Chromophore, welche durch die verbindende Ferroceneinheit zustande kommen. Unabhängig von dem zu Grunde liegenden Mechanismus zeigt **3** sowohl Emission der Naphthyl- als auch der Dansyl-Einheit.

Die Vorzugskonformation des „Zwei-Arm“-Rezeptors **3** wurde mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse (Abbildung 24), theoretischer Berechnungen (DFT, Abbildung 25) und NMR-Untersuchungen in CD_2Cl_2 aufgeklärt. Alle Untersuchungsmethoden deuten auf das Vorliegen eines Strukturmotives, das durch zwei intramolekulare Wasserstoffbrücken (neun-/elfgliedrige Ringstrukturen, siehe Abschnitt 2.1.) von den NH-Gruppen der angrenzenden Ferroceneinheit zu den CO- bzw. SO-Gruppen der Peripherie bestimmt wird.

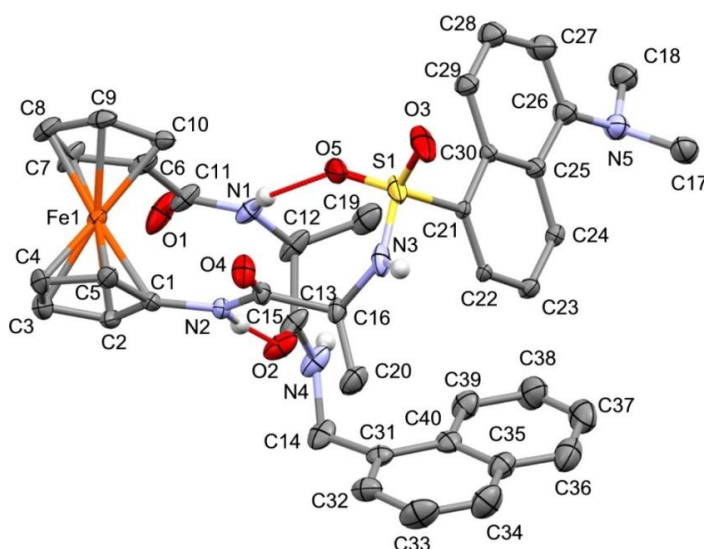


Abbildung 24: Molekülstruktur im Kristall ($P2_12_12_1$)-**3** (CH-Wasserstoffatome nicht dargestellt).

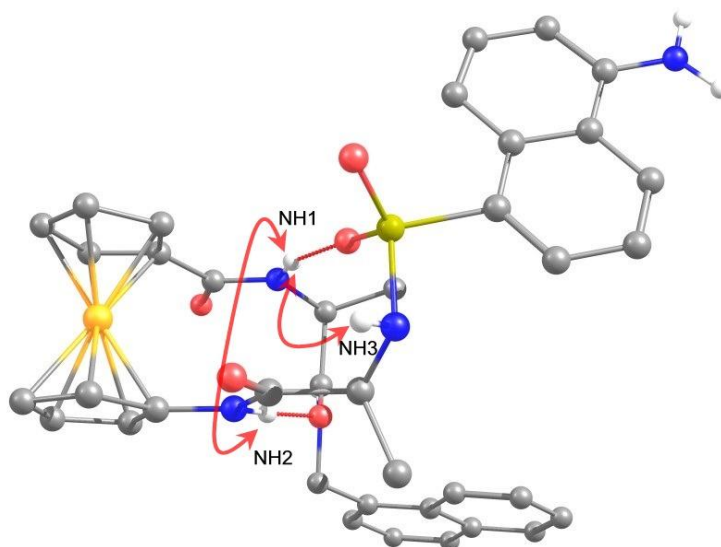


Abbildung 25: DFT-optimierte Geometrie des Rezeptors **3**. Rote Pfeile zeigen NOESY-Kontakte der NH-Protonen.

Zwei pseudo polymorphe Kristalle (orthorhombisch $P2_12_12_1$ und orthorhombisch $P2_12_12$) von **3** konnten aus einer Dichlormethan/Diethylether-Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Kristallstrukturen unterscheiden sich durch die Menge und Art des eingebauten Lösungsmittels und die Orientierung der aromatischen Ringe der chromophoren Einheiten (siehe Abbildung 145 und Abbildung 146 im Anhang). Die Orientierung wird dabei durch die verschiedenen Torsionswinkel N4-C14-C31-C32 für Naphthyl und N3-S1-C21-C22 für Dansyl beschrieben, was auf eine gewisse Flexibilität in diesem Teil des Moleküls hindeutet. Das zugrunde liegende Wasserstoffbrückenmuster mit zwei intramolekularen und zwei intermolekularen Wasserstoffbrücken $\text{NH}\cdots\text{O}$ ist in beiden Fällen identisch, was für eine stabile Anordnung in diesem Teil des Moleküls spricht (Abbildung 24). Die $\text{N1H}\cdots\text{O5S1}$ -Wasserstoffbrücke ist mit 3.18 bzw. 3.30 Å länger als die $\text{N2H}\cdots\text{O2C13}$ -Brücke mit 2.73 bzw. 2.84 Å, was auch DFT-Rechnungen widerspiegeln.

Verschiedene Konformationen von **3** wurden mittels DFT (B3LYP / LanL2DZ) optimiert, wobei die Methyleinheiten der Dimethylaminogruppe des Dansyl-Substituenten durch Wasserstoffatome ersetzt wurden. Analoge Konformationen wurden für AA-Fca-AA-Konjugate (AA = α -Aminosäure) gefunden, denen die aromatischen Chromophore fehlen.^[47-50, 57, 165] Der Dansyl/Naphthyl-Abstand kann (als $\text{C21}\cdots\text{C31}$ angegeben), im zugrunde liegenden Modell mit zwei intramolekularen Wasserstoffbrücken zwischen den Substituenten, durch Rotationen um

3. Ergebnisse und Diskussion

Einfachbindungen zwischen 6 Å und 10 Å variieren. Modelle ohne Doppelwasserstoffbrücke führen durch die Rotation der Cp-Ringe gegeneinander zu einem maximalen Abstand von 16 Å zwischen den Farbstoffen. All diese Entfernungen liegen weit unterhalb des Förster-Radius des Chromophorpaars von ca. 40 Å, somit kann FRET zwischen den Chromophoren in jeder denkbaren Konformation stattfinden.^[166]

Die beiden Konformere mit der geringsten Energie bilden zwei intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den beiden Substituenten und unterscheiden sich nur in der Stereochemie am Schwefel-Atom und energetisch um $\approx 5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die intramolekulare N1H $\cdots$ O5S1-Wasserstoffbrücke ist mit 2.87 bzw. 3.00 Å länger als die N2H $\cdots$ O2C13-Wasserstoffbrücke mit 2.85 bzw. 2.82 Å. Die Konformation von **3** mit nur einer Wasserstoffbrücke zwischen den beiden Substituenten und einer weiteren innerhalb eines Substituenten liegt energetisch um 16 kJ mol^{-1} höher. Alle berechneten Konformere mit zwei Wasserstoffbrücken innerhalb eines Substituenten sind sogar um über 30 kJ mol^{-1} destabilisiert.^[167] Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen sind somit den Ergebnissen der Einkristallröntgenstrukturanalyse analog.

Die Zuordnung der NH-Resonanzen von **3** wurde mittels NOESY- und H,H-COSY NMR-Experimenten durchgeführt. Konzentrationsabhängige ^1H -NMR Messreihen von **3** in CD_2Cl_2 ($c = 1\text{-}65 \text{ mM}$) zeigen, dass die NH-Protonen an der Ferroceneinheit (NH1, NH2, Abbildung 25) in intramolekularen Wasserstoffbrücken gebunden sind, da die Resonanzen eine geringe Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung aufweisen. Dagegen bilden die NH-Gruppen in der Peripherie (NH3 und NH4) nur bei höherer Konzentration intermolekulare Wasserstoffbrücken aus, wodurch sich die in Abbildung 26 gezeigte stärkere Konzentrationsabhängigkeit erklären lässt.

Das NOESY Spektrum zeigt eine Kreuzkorrelation von NH1 mit NH2 und NH3 (Abbildung 27). Die räumliche Nähe dieser Amidprotonen zueinander wird auch durch DFT-Rechnungen und die Kristallstruktur von **3** belegt (Abbildung 24 und Abbildung 25).

Bei Anionenbindung an **3** sollte die gefaltete Struktur aufbrechen, gefolgt von der erneuten Faltung des Ferrocenpeptids um das Gast-Molekül. Diese Änderung der Konformation sollte die Energie- und Elektronentransferpfade in einem gewissen Ausmaß beeinflussen, wodurch andere optische Signalintensitäten der

Chromophoreinheiten erhalten werden sollten.^[59] Um dies zu überprüfen, wurden Anionen X^- unterschiedlicher Größe und Geometrie (sphärisch, tetraedrisch, trigonal planar: F^- , Cl^- , Br^- , HSO_4^- , NO_3^- , $H_2PO_4^-$, L/D-Ac-Ala- O^-) in Form ihrer Tetra-*n*-butylammoniumsalze zu **2** und **3** in Dichlormethan gegeben.

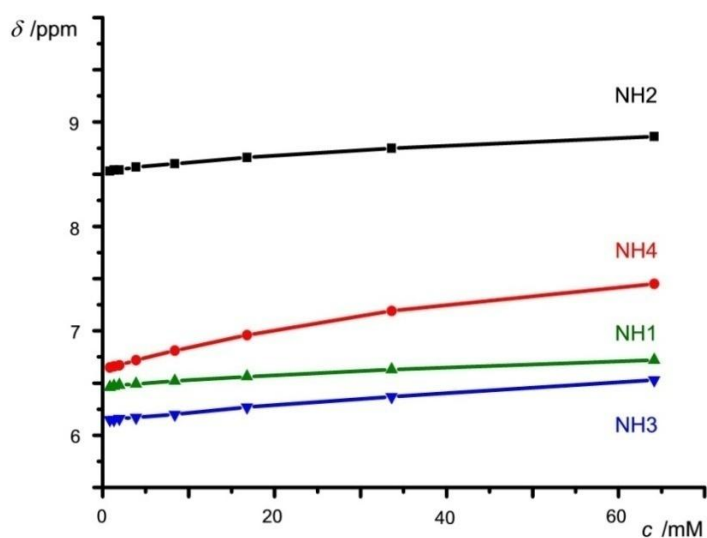


Abbildung 26: chemische Verschiebung δ der NH-Protonen von **3** bei variabler Konzentration in CD_2Cl_2 (VC- 1H -NMR).

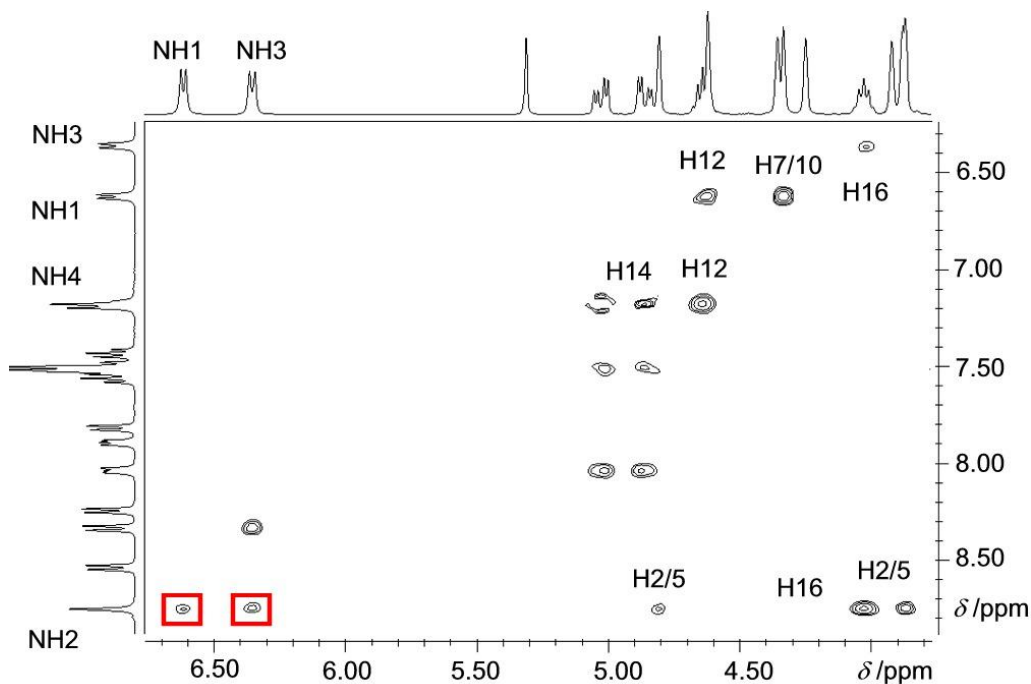


Abbildung 27: NOESY-Spektrum von Rezeptor **3** in CD_2Cl_2 .

3. Ergebnisse und Diskussion

Massenspektrometrische Experimente (ESI-negativ) zeigen tatsächlich, dass die Anionen X^- an die Rezeptoren **2** und **3** koordinieren, da die entsprechenden $[2+X]^-$ und $[3+X]^-$ -Ionen bei den erwarteten m/z -Werten zu finden sind: beispielsweise $m/z = 652$ $[2+H_2PO_4]^-$, 685 $[2+Ac-Ala-O]^-$, 794 $[3+Cl]^-$, 838 $[3+Br]^-$ und 821 $[3+NO_3]^-$. Entsprechende ESI-negativ-Spektren sind der Abbildung 144 im Anhang zu entnehmen.^[57, 168]

In Gegenwart von Anionen erhöht sich die Emissionsintensität von **2** bei $\lambda_{em} = 335$ nm nach Anregung bei $\lambda_{exc} = 284$ nm deutlich um das 4.8-fache für Fluorid und unbedeutend für die anderen Ionen (0.8 bis 1.8, Abbildung 28). Für F^- , $H_2PO_4^-$ und HSO_4^- wird eine breite Excimeren-Emission bei ca. 480 nm^[169] beobachtet, was den Schluss zulässt, dass mindestens zwei Moleküle **2** durch diese Anionen assoziiert vorliegen, wodurch zwei Naphthalin-Einheiten in engen Kontakt zueinander gebracht werden. Tatsächlich belegen Job-Plot-Experimente einen 2:1 Komplex für **2** und $H_2PO_4^-$, für **2** und Cl^- dagegen einen 1:1 Komplex (siehe Abbildung 143 im Anhang). Interessanterweise wird ein 1:2 Komplex für **2** und F^- beobachtet. Dies ist möglicherweise auf die Deprotonierung der Amidprotonen aufgrund der hohen Basizität des Fluorid-Anions zurückzuführen, wie schon früher bei ähnlichen Systemen beobachtet werden konnte.^[130, 131, 169]

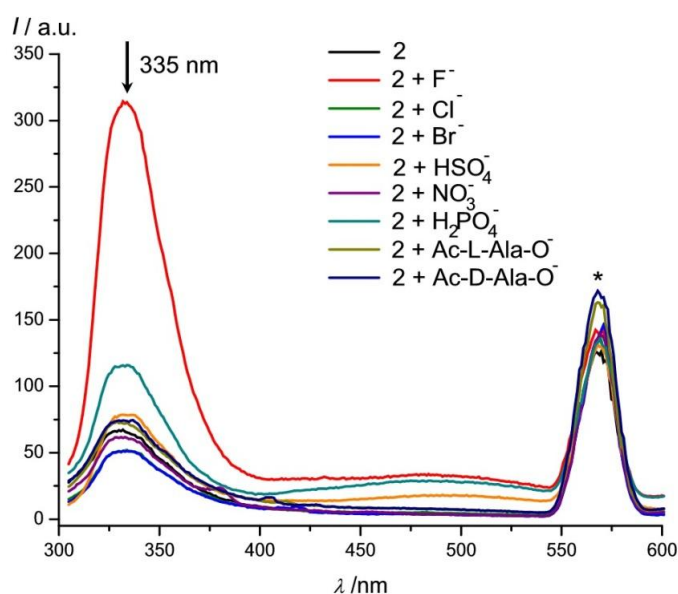


Abbildung 28: Emissionsspektren von Rezeptor **2** in CH_2Cl_2 ($\lambda_{exc} = 284$ nm) in Gegenwart von Anionen X^- , * kennzeichnet $2\lambda_{exc}$.

Im Vergleich zu **2** zeigt **3** deutlich höhere Fluoreszenz-Verstärkungsfaktoren bei der Beobachtungswellenlänge $\lambda_{\text{em}} = 335 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 284 \text{ nm}$) in Gegenwart der Anionen X^- (7.4 für H_2PO_4^- und 5.6/5.2 für L/D-Ac-Ala- O^-). Dies könnte an den zusätzlichen Wasserstoffbrücken-Donor- und -Akzeptor-Gruppen in **3** liegen. Jedoch ist keine Diskriminierung der Anionen auf Basis eines einzelnen optischen Signals möglich. Da **3** zwei Emissionsbanden bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{exc}} = 284 \text{ nm}$ zeigt, wurde auch die Fluoreszenz des Dansyl-Chromophors bei $\lambda_{\text{em}} = 506 \text{ nm}$ beobachtet, wobei Verstärkungsfaktoren von 1.0-23.0 ermittelt wurden (Abbildung 29, oben).

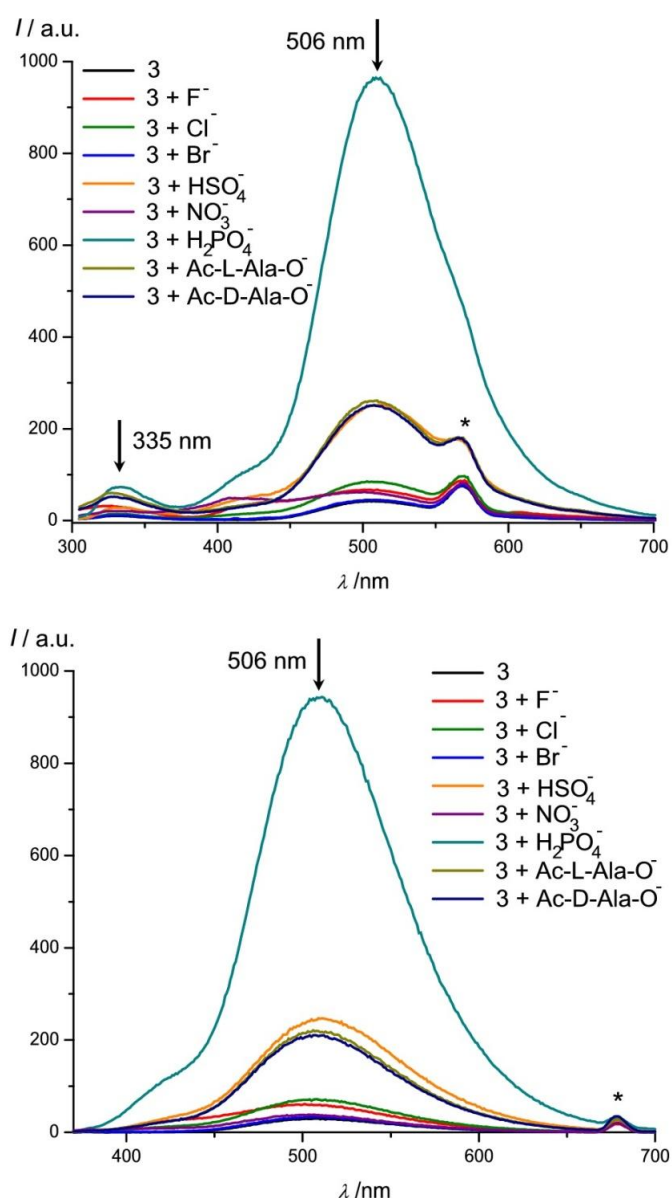


Abbildung 29: Emissionsspektren von **3** in Gegenwart der Anionen X^- bei $\lambda_{\text{exc}} = 284 \text{ nm}$ (oben) und $\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$ (unten) in CH_2Cl_2 , * kennzeichnet $2\lambda_{\text{exc}}$.

3. Ergebnisse und Diskussion

Das Dansyl-Chromophor kann zudem auch selektiv bei $\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$ angeregt werden und zeigt hohe Verstärkungsfaktoren für H_2PO_4^- (31.8), HSO_4^- (8.2) und L/D-Ac-Ala- O^- (7.5/7.3) bei $\lambda_{\text{em}} = 506 \text{ nm}$ (Abbildung 29, unten).

Job-Plot-Experimente (Abbildung 149 im Anhang) deuten auf einen 1:1 Komplex zwischen **3** und Cl^- bzw. H_2PO_4^- . Die Auswertung der Job-Plot-Experimente im Fall von **3** mit Fluorid ist aufgrund konkurrierender Deprotonierung nicht eindeutig.^[130, 131, 169] Die Chlorid-Bindungsaffinität des Rezeptors **3** wurde exemplarisch mittels ^1H -NMR-Spektroskopie durch Titrationsexperimente mit $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Cl}]$ in CD_2Cl_2 bestimmt (Abbildung 30).

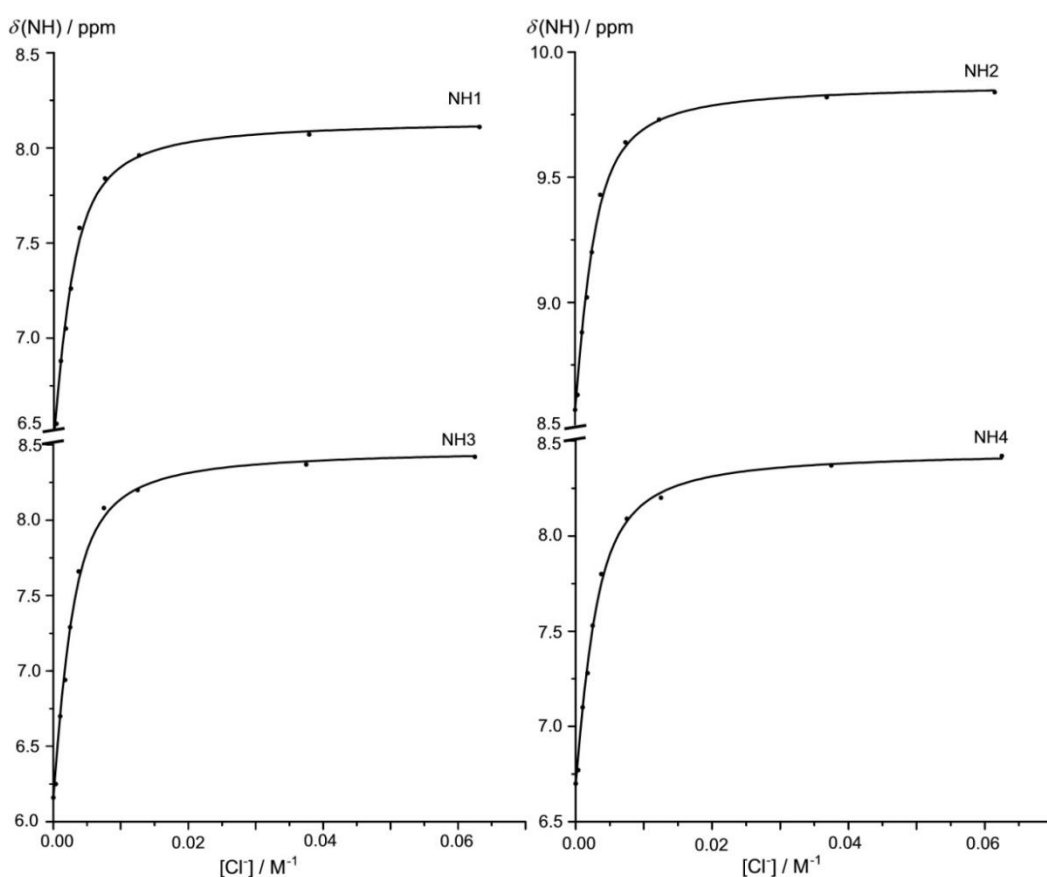


Abbildung 30: ^1H -NMR-Titrationskurven des Rezeptors **3** mit $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Cl}]$ in CD_2Cl_2 , Kurvenanpassung mit einem 1:1-Bindungsmodell.

Die Stabilitätskonstanten wurden anhand aller vier Amidprotonen von **3** durch nicht lineare Kurvenanpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Die 1:1 Bindungskonstante von **3** und Chlorid ist mit $K = 730 \text{ M}^{-1}$ bei 25°C in CD_2Cl_2 (NH1: $K = 738(87) \text{ M}^{-1}$; NH2: $K = 765(83) \text{ M}^{-1}$; NH3: $K = 749(89) \text{ M}^{-1}$; NH4: $K =$

670(68) M^{-1} ; mit $R^2 > 0.995$) sehr ähnlich den Werten anderer starrer oligoamid-basierender Anionenrezeptoren.^[59, 128-134]

Die Bindung von H_2PO_4^- an einen Ruthenium(II)-bipyridyl-bis-(amidoferrocen)-Rezeptor vermindert die intramolekulare Lumineszenzlöschung des Ru-Chromophors durch Ferrocen und verstärkt die $^3\text{MLCT}$ -Emission des Ru(II)-polypyridyl Chromophors.^[128] Ein ähnlicher Fall liegt offenbar auch im Konjugat $3[\text{X}]^-$ vor. Zusammenfassend kann somit durch drei relative Intensitätsverhältnisse bei verschiedenen Anregungs- und Emissionswellenlängen ein „Fingerabdruck“ für jedes Anion dargestellt werden ($\lambda_{\text{exc}}/\lambda_{\text{em}} = 284/335 \text{ nm}$, $284/506 \text{ nm}$, $340/506 \text{ nm}$). Dieses Zahlentripel unterscheidet sich grundsätzlich bei allen untersuchten Anionen, wie in Abbildung 31 links gezeigt ist. Besonders leicht können H_2PO_4^- , HSO_4^- und L,D-Ac-Ala- O^- von den Halogenid-Anionen und Nitrat abgegrenzt werden.

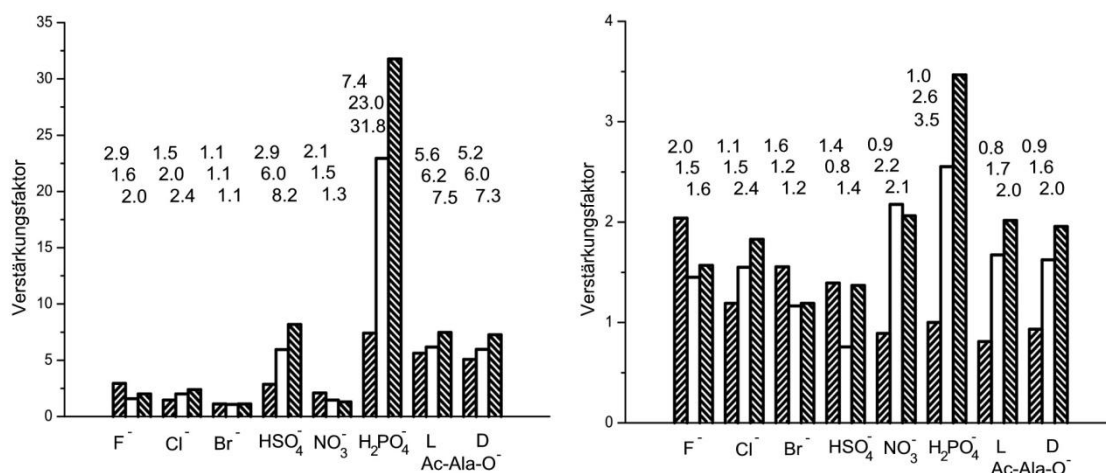


Abbildung 31: Emissions-Verstärkungsfaktoren der Rezeptoren $3/[3]^+$ in Anwesenheit verschiedener $[\text{n-Bu}_4\text{N}]$ -Anionen.

Beide Rezeptoren **2** und **3** können reversibel zu den korrespondierenden Ferrocinium-Konjugaten $[2]^+$ und $[3]^+$ bei $E_{1/2} = 50 \text{ mV}$ ($2/[2]^+$) und $E_{1/2} = 105 \text{ mV}$ ($3/[3]^+$) gegen das Ferrocen-/Ferrociniumpaar ($\text{FcH}/[\text{FcH}]^+$) oxidiert werden (Abbildung 32). Die Dimethylamino-Gruppe des Dansyl-Substituenten von **3** wird irreversibel bei $E_{1/2} = 510 \text{ mV}$ oxidiert. Durch Oxidation der Rezeptoren sollte sowohl die Anionenbindungsaffinität aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen erhöht werden, als auch die Fluoreszenzeigenschaften der Farbstoffe beeinflusst werden. Tatsächlich wurde eine partielle Fluoreszenzverstärkung bereits zuvor bei der Oxidation von

3. Ergebnisse und Diskussion

Ferroceneinheiten in Ferrocen-Naphthalimid-Derivaten (3.8) und Ferrocen-Porphyrin-Derivaten (1.65) beobachtet.^[170, 171] Dieser Effekt wird auf die Blockierung von Elektronen- und Energietransfer-Prozessen zurückgeführt. Jedoch sind Ferrociniumionen starke Elektronenakzeptoren, weshalb ein Elektronentransfer des angeregten Farbstoffs zum Ferrociniumion möglich wäre. Dieser PET sollte aber nicht bevorzugt sein, da er sehr stark exergon ist und daher kinetisch gehindert sein sollte (Markus-invertierter Bereich).^[171]

Die präparative Oxidation von **2** zu **2(BF₄)** (= **[2]⁺**) und **3** zu **3(BF₄)** (= **[3]⁺**) wurde durch die Zugabe von Silber(I)tetrafluoroborat zu einer Lösung von **2** bzw. **3** in CH₂Cl₂ erreicht. Wie erwartet zeigen die grünen Lösungen die charakteristische Ferrociniumabsorption bei $\lambda_{\text{max}}(\text{[2]}^+) = 825 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max}}(\text{[3]}^+) = 800 \text{ nm}$. Die Quantenausbeuten der Kationen sind um den Faktor 7.7 (**2**/[**2**]⁺) bzw. 1.6 (**3**/[**3**]⁺) relativ zu denen der neutralen Spezies erhöht. In Gegenwart der verschiedenen Anionen zeigt der Rezeptor [**2**]⁺ keine außergewöhnliche Fluoreszenzverstärkung (1.1× bis 2.0×). Der Multi-Wellenlängen-Sensor [**2**]⁺ ergibt mit den Anionen X⁻ wiederum Zahlentripel, die auf den Emissionswerten der beteiligten Farbstoffe Naphthalin und Dansyl beruhen ($\lambda_{\text{exc}}/\lambda_{\text{em}} = 284/335 \text{ nm}$, 284/506 nm, 340/506 nm). Die Tripel des Rezeptors [**3**]⁺ zeigen stärker variierende Werte als die einzelnen Verstärkungsfaktoren von [**2**]⁺ (0.8 bis 3.5, Abbildung 31, rechts).

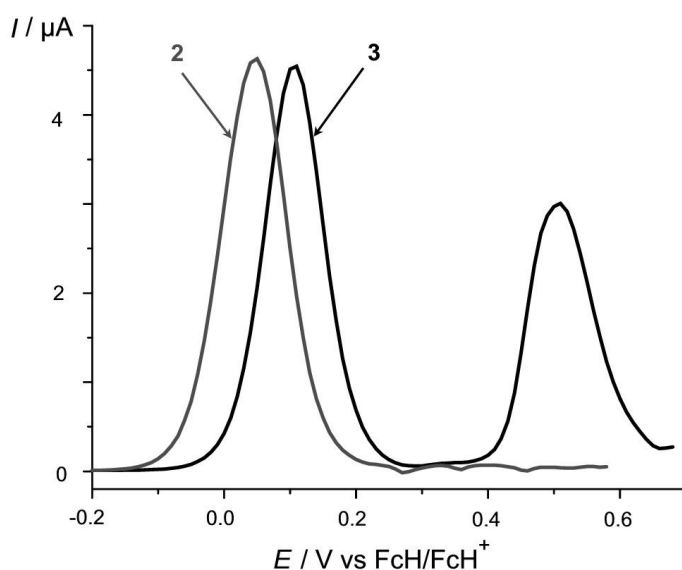


Abbildung 32: SWV der Rezeptoren **2** und **3** in CH₂Cl₂ gegen FcH/[FcH]⁺.

Somit können sechs Intensitätswerte für jedes Anion mittels der Rezeptoren **3** und **[3]⁺** bei unterschiedlichen Anregungs- und Beobachtungswellenlängen ermittelt werden ($\lambda_{\text{exc}} = 284, 340 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 335, 506 \text{ nm}$). Das Intensitätsmuster ist für jedes untersuchte Anion hinreichend verschieden, um zwischen den verschiedenen Anionen unterscheiden zu können: z. B. Chlorid und Fluorid, sowie H_2PO_4^- und HSO_4^- . Nur die enantioselektive Unterscheidung zwischen L- und D-Ac-Ala-O⁻ ist bisher nicht möglich. Mit den Rezeptoren **3**/**[3]⁺** und sechs relativen Fluoreszenzintensitäten können alle sieben untersuchten Anionen diskriminiert werden.

Der exakte Bindungsmodus der Anionen und der Mechanismus der Fluoreszenzmodulation sind nicht bekannt und für die verschiedenen Anionen offenbar unterschiedlich, wie die Job-Plot-Experimente zeigen. Jedoch ist gesichert, dass die Anionenbindung die FRET- und PET-Pfade im Ferrocenpeptid **3** bzw. **[3]⁺** in verschiedener Weise beeinflussen, wodurch es möglich ist, sieben Anionen optisch zu unterscheiden.

3.3. Synthese amidverknüpfter Oligoferrocene in Lösung

3.3.1. Synthese

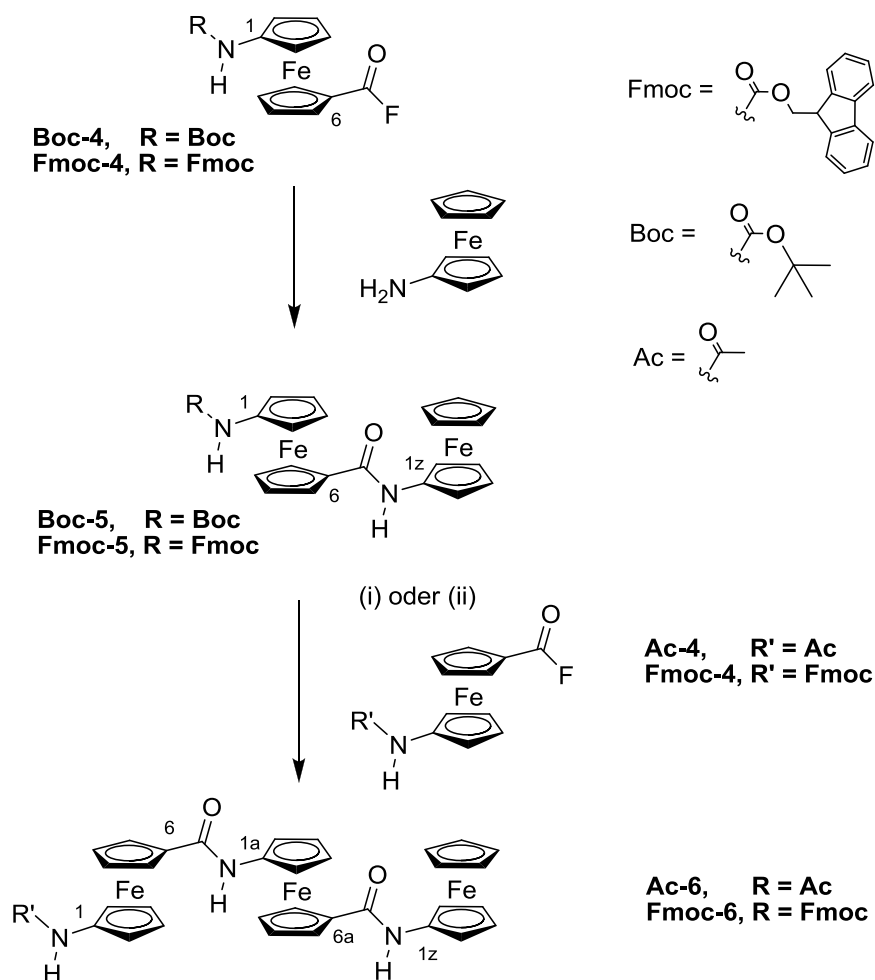


Abbildung 33: Syntheseroute von **Ac-6** und **Fmoc-6**; (i) 50 % TFA/CH₂Cl₂; (ii) 20 % Piperidin/DMF.

Säurefluoride der *N*-geschützten Fca sind geeignete Ausgangsstoffe für die Darstellung mehrkerniger Ferrocenamide.^[60] Dreikernige Ferrocene wurden ausgehend von Boc-Fca-F (**Boc-4-F**) oder Fmoc-Fca-F (**Fmoc-4-F**)^[60] hergestellt, wie Abbildung 33 zu entnehmen ist. Für eine Peptidsynthese in Lösung ist die Boc-Schutzgruppe besser geeignet als die Fmoc-Gruppe, da es bei der Abspaltung der Fmoc-Gruppe mit dem Entschützungsreagenz 20 % Piperidin in DMF zur Bildung einer Emulsion kommt.^[172] Diese Emulsion entsteht bei der Aufarbeitung aufgrund der Bildung von Polymeren der

abgespaltenen Fulvengruppe, wodurch die Extraktion des freien Amins erschwert wird. Daher wurde das Säurefluorid **Boc-4-F** analog der Synthese der bekannten Verbindungen **Ac-4-F** und **Fmoc-4-F** hergestellt.^[60] **Boc-4-F** acylierte Aminoferrocen **XIV** problemlos unter Bildung der zweikernigen Verbindung **Boc-5** in über 80 % isolierter Ausbeute. Die Anwesenheit einer Base bzw. eines HF-Abfangreagenzes wie Zn-Pulver war nicht notwendig, verringerte jedoch die notwendige Reaktionszeit. Die Entschützung von **Boc-5** erfolgte mit 60 % Trifluoressigsäure in CH₂Cl₂ über 2 h. Nach Entfernen der überschüssigen Trifluoressigsäure durch azeotrope Destillation, konnte das freie Amin H-Fca-HN-Fc durch wässrige Extraktion, oder in situ aus dem TFA-Addukt durch den Einsatz eines Überschusses an Base gewonnen werden. Durch Reaktion des Amins H-Fca-HN-Fc mit dem Säurefluorid **Ac-4-F** bzw. **Fmoc-4-F** wurden die entsprechenden dreikernigen Derivate **Ac-6** bzw. **Fmoc-6** isoliert (Abbildung 33). Diese Reaktion lief erst bei höheren Reaktionstemperaturen und -zeiten zufriedenstellend ab. Die säulenchromatographische Aufreinigung der dreikernigen Verbindungen war langwierig, da die polare Wechselwirkung der Verbindungen mit dem verwendeten Kieselgel die vollständige Eluierung der Produkte erschwerte. Der Einsatz von C18-funktionalisiertem Kieselgel (reverse phase^[173, 174]) sollte dagegen eine Aufreinigung erleichtern. Die Verbindungen wurden NMR- (¹H, ¹³C, 2D), UV/Vis-, IR-spektroskopisch, mittels Massenspektrometrie (FD) und elektrochemisch untersucht. In einigen Fällen konnten Einkristalle erhalten werden.

3.3.2. Strukturelle und spektroskopische Charakterisierung im Festkörper

Das Säurefluorid **Boc-4-F** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ aus einer Petrolether 40-60°C / Diethylether Lösung bei 4°C als orange-rote Plättchen. In der Elementarzelle sind zwei symmetrieunabhängige Moleküle **Boc-4-F(A)** und **Boc-4-F(B)** vorhanden. Die Substituenten in beiden Molekülen sind laut Einkristallröntgenstrukturanalyse in einer 1,1'-Konformation angeordnet. Die Moleküle sind mittels NH $\cdots$ OC-Wasserstoffbrücken alternierend zwischen den Carbamatgruppen der Moleküle **Boc-4-F(A)** und **Boc-4-F(B)** zu einer kettenartigen Struktur mit einem Wiederholungsabstand von 10.5 Å verknüpft (Abbildung 34). Die N $\cdots$ O-Abstände betragen 3.03 und 3.11 Å. Dieses Strukturmotiv findet sich auch in den analogen

3. Ergebnisse und Diskussion

Derivaten **Fmoc-4-F**^[60], **Ac-4-F**^[60] und in AcHN-Fc **XV**.^[58, 175] 2005 berichtete Nakamura von einem effektiven Elektronentransferweg in solchen NH $\cdots$ CO-verknüpften *N*-Acyl-Ferrocenen im Festkörper.^[175] Verbindungen mit NH $\cdots$ CO-Wasserstoffbrücken im Festkörper zeigten eine erheblich höhere Stromstärke im cyclovoltammetrischen Experiment als Verbindungen ohne NH $\cdots$ CO-Wasserstoffbrücken. Dies wurde auf einen schnellen Elektronentransfer über die Wasserstoffbrücken innerhalb der Ferroceneinheiten zurückgeführt.

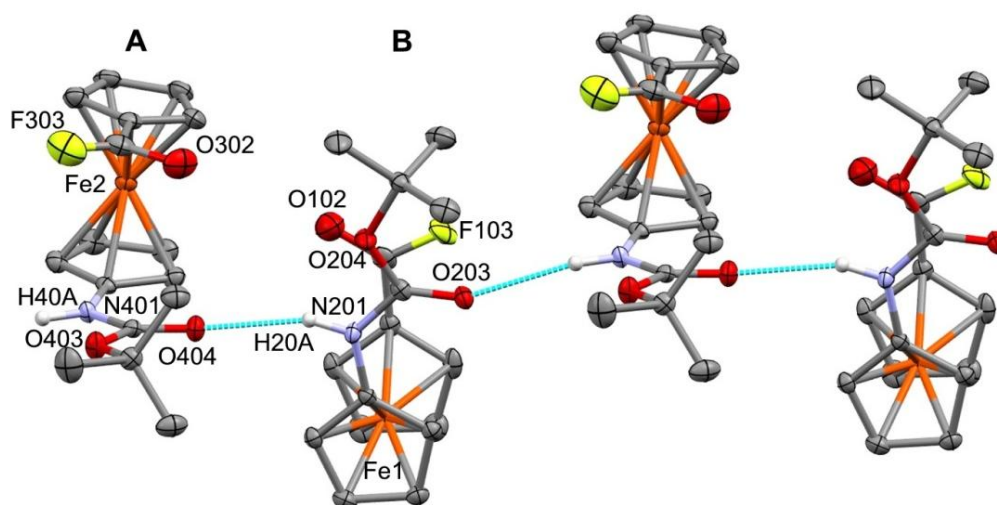


Abbildung 34: Molekülstruktur von **Boc-4-F** im Kristall mit intermolekularer Verknüpfung und ohne CH-Wasserstoffatome.

Alle NH-Gruppen von **Boc-4-F** sind in intermolekularen Wasserstoffbrücken gebunden, wie auch anhand der im IR-Spektrum beobachteten NH-Streckschwingung belegt werden kann. Im Festkörper wird die NH-Streckschwingung bei 3348 cm^{-1} beobachtet, was für das Vorliegen einer intermolekularen Wasserstoffbrücke zur Carbonylgruppe des Carbamat-Substituenten spricht ($\tilde{\nu}(\text{CO}_{\text{Carbamat}}) = 1697\text{ cm}^{-1}$). In Dichlormethan sind diese Schwingungsbanden hingegen zu höheren Energien verschoben ($\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3431\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}(\text{CO}_{\text{Carbamat}}) = 1728\text{ cm}^{-1}$). Dies spricht für ein Aufbrechen der intermolekularen Wasserstoffbrücken in Lösung. Die Säurefluorid-Gruppe (O/F-geordnet) ist dagegen nicht an der Ausbildung von Wasserstoffbrücken beteiligt (IR(CsI): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1805\text{ cm}^{-1}$, IR(CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1798\text{ cm}^{-1}$), wie dies auch in den Säurefluoriden **Fmoc-4-F** und **Ac-4-F** beobachtet wurde.^[60]

Die zweikernige Verbindung **Boc-5** zeigt im Festkörper-IR-Spektrum zwei verschiedene NH-Banden bei $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3346$ und 3370 cm^{-1} , was für das Vorliegen einer stärkeren und einer schwächeren Wasserstoffbrücke spricht. Die Absorption der $\text{CO}_{\text{Carbamat}}$ -Bande findet sich bei $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1699\text{ cm}^{-1}$ und spricht dafür, dass diese Gruppe genau wie die CO_{Amid} -Gruppe ($\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1640\text{ cm}^{-1}$) als Wasserstoffakzeptoren fungieren. In Dichlormethan sind die beiden NH-Banden zu $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3431\text{ cm}^{-1}$ und 3316 cm^{-1} verschoben, wobei die Werte für eine freie und eine gebundene NH-Gruppe sprechen. Die Energie der $\text{CO}_{\text{Carbamat}}$ -Streckschwingung ändert sich nur geringfügig ($\tilde{\nu}(\text{CO}_{\text{Carbamat}}) = 1707\text{ cm}^{-1}$), wohingegen die CO_{Amid} -Gruppe eine um mehr als 20 cm^{-1} verschobene Bande zeigt ($\tilde{\nu}(\text{CO}_{\text{Amid}}) = 1661\text{ cm}^{-1}$), was darauf hindeutet, dass in Lösung nur eine Wasserstoffbrücke $\text{NH}\cdots\text{CO}_{\text{Carbamat}}$ bestehen bleibt.

Diese Interpretation wird von DFT-Berechnungen (B3LYP, LanL2DZ) gestützt. Hierbei wurde im Modellkomplex die *t*-Butyl-Gruppe gegen eine Methyl-Gruppe ersetzt. Die Konformation mit der geringsten relativen Energie weist tatsächlich eine $\text{NH}\cdots\text{CO}_{\text{Carbamat}}$ -Wasserstoffbrücke auf.^[60] Zudem zeigt die Festkörperstruktur von **Boc-5** das Vorliegen dieses Bindungsmotivs bei einem Teil der Moleküle (Abbildung 35).

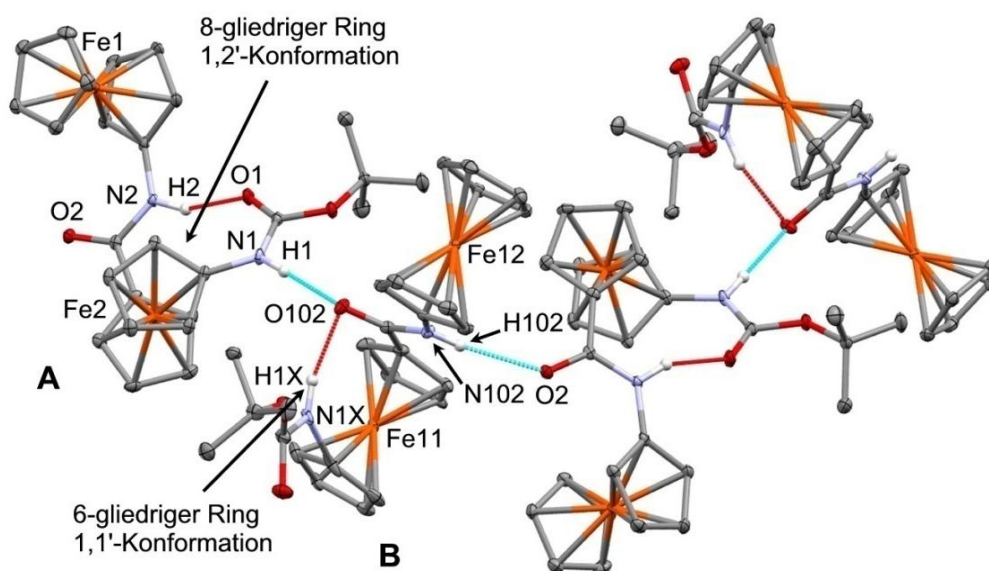


Abbildung 35: Molekülstruktur von **Boc-5** im Kristall mit intermolekularer Verknüpfung und ohne CH-Wasserstoffatome.

Boc-5 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ aus Essigsäureethylester durch langsames Verdampfen bei 4°C . Im Kristall sind zwei unabhängige Moleküle **Boc-5(A)** ($1,2'$ -

3. Ergebnisse und Diskussion

Konformation) und **Boc-5(B)** (1,1'-Konformation) in der Elementarzelle zu finden. In **Boc-5(A)** liegt eine intramolekulare H-Brücke N2H2...O1 vor, wie sie bereits im DFT-Modell gefunden wurde.^[60] Dabei ist der NH_{Boc}-Substituent nahezu coplanar zum Cp-Ring ausgerichtet (Torsionswinkel H101-N101-C101-C102 = 24°). In **Boc-5(B)** ist der NH_{Boc}-Substituent fehlgeordnet und NH1X zu 20 % in Wasserstoffbrücken zu O102 involviert und zu 80 % ungebunden. Dadurch ist der NH_{Boc}-Substituent fast senkrecht zum angrenzenden Cp-Ring ausgerichtet (Torsionswinkel H1X-N1X-C101-C105 = -70°). Die Moleküle **Boc-5(A)** und **Boc-5(B)** bilden acht- bzw. sechsgliedrige Ringmotive mit 1,2'-Konformation bzw. 1,1'-Konformation (Abbildung 35).

Die Moleküle **Boc-5(A)** und **Boc-5(B)** sind alternierend über intermolekulare Wasserstoffbrücken N102-H102...O2 bzw. N1-H1...O102 entlang der kristallographischen b-Achse verknüpft. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der H-Brücken in den Verbindungen **Boc-4-F**, **Boc-5** und **Ac-6** sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Verbindungen **Boc-4-F**, **Boc-5** und **Ac-6**.

N-H	d(N-H)	d(H...O)	$\alpha(\text{NH}\cdots\text{O})$	d(N...O)	O	[Symmetrioperation]
Boc-4-F						
N401-H404A	0.880	2.273	159.2	3.111	O203	[-x+2, -y+1, -z]
N201-H20A	0.880	2.195	158.1	3.030	O404	[-x+1, -y+2, -z]
Boc-5						
N1X-H1X	0.880	1.948	165.2	2.808	O102	
N1-H1	0.880	1.988	176.9	2.867	O102	[-x, y-1/2, -z+1/2]
N2-H2	0.880	2.069	149.9	2.864	O1	
N102-H102	0.880	2.191	164.7	3.048	O2	
Ac-6						
N1-H31	0.737	2.163	164.2	2.878	O3	[x, y+1, z]
N2-H32	0.726	2.236	164.9	2.943	O1	
N3-H33	0.841	2.186	170.1	3.018	O2	

Ac-6 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ aus THF bei -18°C mit einem Solvensmolekül THF im Kristallgitter (Abbildung 36). Das THF-Molekül ist nicht an Wasserstoffbrücken beteiligt, dagegen sind alle NH-Protonen von **Ac-6** in intra- oder intermolekularen NH...CO-Wasserstoffbrücken gebunden, wodurch eine kettenartige Struktur aufgebaut wird. Die NH-Protonen H32 und H33 sind in intramolekulare Wasserstoffbrücken involviert und bilden achtegliedrige Ringstrukturen aus, ähnlich wie

Boc-5(A), während H31 in intermolekulare Brücken zu den Nachbarmolekülen gebunden ist. Der sterische Anspruch der Amidbindung bestimmt den intra- bzw. intermolekularen Fe $\cdots$ Fe-Abstand in **Ac-6** zwischen 5.92-6.82 Å (Fe1 $\cdots$ Fe2: 5.92 Å, Fe2 $\cdots$ Fe3: 6.64 Å, Fe1 $\cdots$ Fe3 (intra-/intermolekular): 6.82/6.41 Å).

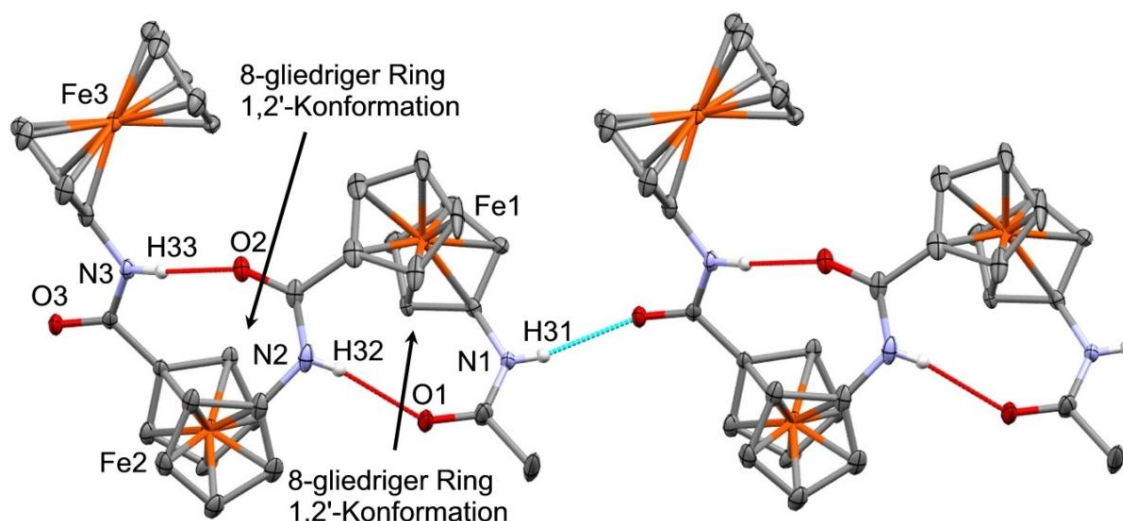


Abbildung 36: Molekülstruktur von **Ac-6** im Kristall mit intermolekularer Verknüpfung, ohne CH-Wasserstoffatome und ohne kokristallisiertes THF.

Das Festkörper-IR-Spektrum belegt die Beteiligung aller Amidprotonen an Wasserstoffbrücken (CsI: $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3281 \text{ cm}^{-1}$). Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung in Dichlormethan, konnte kein IR-Spektrum in Lösung aufgenommen werden. Daher wurden DFT-Rechnungen und NMR-Studien durchgeführt, um auf die Konformation in Lösung schließen zu können.

Die Kristallstruktur von **Ac-6** zeichnet sich zudem durch Kanäle entlang der kristallographischen c-Achse aus und bildet damit eine poröse Struktur (Abbildung 37).^[176] Diese Kanäle sind mit je einem Molekül THF pro Molekül **Ac-6** besetzt. Nach Entfernen der Lösungsmittelmoleküle wäre es denkbar, andere kleine Moleküle z.B. zur Ionenleitung einzubauen. Daher wurden die Kristalle mittels Thermogravimetrie (TG) und dynamischer Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) untersucht (Abbildung 38, links). Im TG zeigt sich bei 160°C ein Massenverlust von 9.6 %, was dem Verlust von einem Molekül THF entspricht. Es handelt sich um einen endothermen Vorgang mit $\Delta H \approx 35 \text{ kJ mol}^{-1}$, welcher gut mit dem experimentell bestimmten Wert der Verdampfungsenthalpie von THF mit

3. Ergebnisse und Diskussion

$\Delta_v H^0 \approx 30 \text{ kJ mol}^{-1}$ übereinstimmt.^[177] Bei 240°C zeigt sich ein weiterer endothermer Prozess im DSC mit $\Delta H \approx 62 \text{ kJ mol}^{-1}$, der als Schmelzvorgang beschrieben werden kann, da die wiederholte Messung der gleichen Probe zwar den endothermen Prozess bei 240°C zeigte, nicht jedoch den bei 160°C. Zum Vergleich besitzt das nächst niedrigere Homologe **Ac-5**^[58] eine Schmelztemperatur von 196°C und eine Schmelzenthalpie $\Delta H \approx 25 \text{ kJ mol}^{-1}$.^[178] Der deutlich höhere Wert im Fall von **Ac-6** lässt sich auf das Vorliegen von zusätzlichen intramolekularen Wasserstoffbrücken zurückführen.

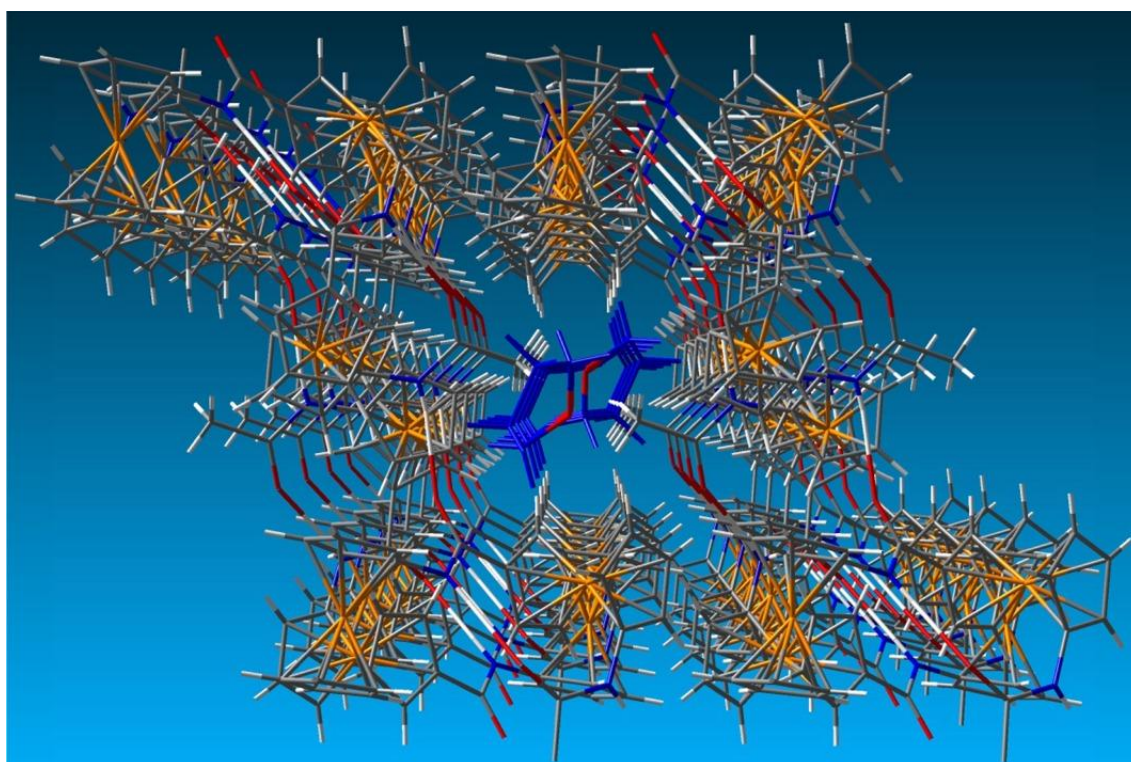


Abbildung 37: Kanal innerhalb der Molekülstruktur von **Ac-6** im Kristall, der mit einem Molekül THF pro Molekül **Ac-6** besetzt ist.

Es wurde versucht, durch langsames Erhitzen der Verbindung **Ac-6** und unter Anlegen von Vakuum, das Lösungsmittel aus den Kanälen unter Erhalt der Kristallinität der Probe zu entfernen. Die Prozedur führte jedoch zu Rissen in den Kristallen, weshalb diese nicht mehr mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten. Daher wurde ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Verbindung vor und nach dem Heizen der Probe auf 180°C aufgenommen (Abbildung 38, rechts). Es zeigte sich, dass

die Kristallinität der Probe zwar erhalten blieb, sich die Elementarzelle jedoch möglicherweise durch Änderung einer Kristallachse bzw. eines Winkels geändert hat.

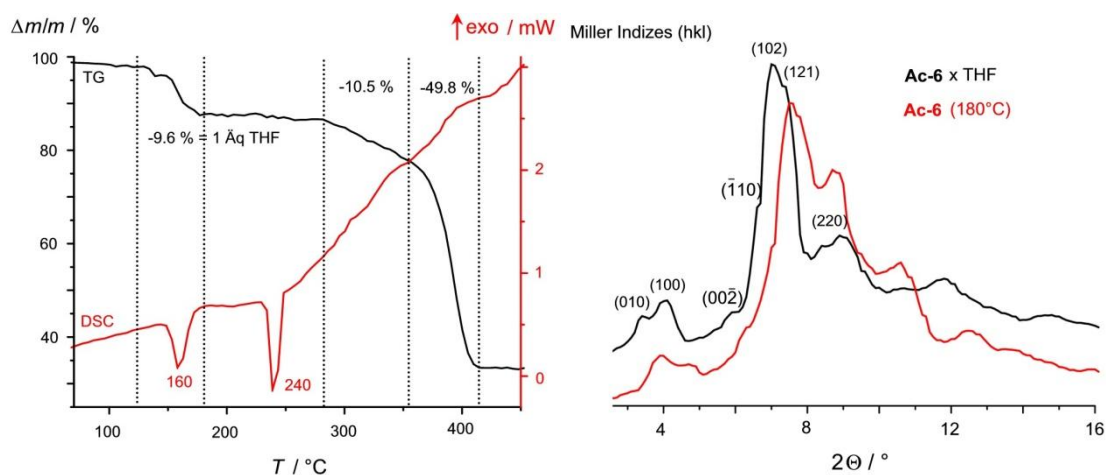


Abbildung 38: TG/DSC (links) und Röntgen-Pulverdiffraktogramm* (rechts) von **Ac-6**.

3.3.3. Konformationsanalyse in Lösung

Im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt das Säurefluorid **Boc-4-F** ähnliche chemische Verschiebungen wie die bekannten Verbindungen **Ac-4-F** und **Fmoc-4-F**.^[60] Die ^1H -NMR chemischen Verschiebungen von **Boc-4-F** sind in Tabelle 2 aufgeführt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die zu erwarteten Kopplungen zum ^{19}F -Kern zu sehen, wodurch die Zuordnung aller Kohlenstoffatome möglich wird. Die große Kopplungskonstante $^1J_{(\text{CF})} = 334 \text{ Hz}$ wurde dem partiellen π -Bindungscharakter zwischen dem Kohlenstoff- und dem Fluoratom zugeschrieben.^[60] Sowohl die 1J -Kopplungskonstante, als auch die 2J -, 3J - und die 4J -Kopplungskonstanten entsprechen ungefähr den Werten der bekannten analogen Verbindungen **Ac-4-F** und **Fmoc-4-F**. Die chemische Verschiebung des NH-Protons mit $\delta = 5.77 \text{ ppm}$ in CDCl_3 spricht gegen die Anwesenheit von Wasserstoffbrücken in Lösung.

Die NMR-spektroskopische Analyse von **Fmoc-5** belegt das Vorliegen einer 1,2'-Konformation mit einer intramolekularen Wasserstoffbrücke (achtgliedriger Ring) in $[\text{D}]_8\text{-THF}$ -Lösung.^[60] Dieses Strukturmotiv wird auch im Festkörper von **Boc-5(A)** gefunden (Abbildung 35). In analoger Weise findet sich für **Boc-5** in $[\text{D}]_8\text{-THF}$ -Lösung

* Die Miller'schen Indizes wurden aus den Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse mit dem Programm Mercury in der Version 2.3 generiert.

3. Ergebnisse und Diskussion

im NOESY-Spektrum eine Kreuzkorrelation zwischen NHz und H2/5 der angrenzenden Ferroceneinheit (Abbildung 39). Dies ist nur in einer Konformation möglich, bei der eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen NHz und CO_{Carbamat} gebildet wird, wie sie analog bei **Fmoc-5** gefunden wurde.^[60] Dadurch wird in Lösung ein achtegliedriges Strukturmotiv ausgebildet mit einer NHz $\cdots$ CO_{Carbamat}-Wasserstoffbrücke. Das Signal des NHz-Protons erscheint im ¹H-NMR-Spektrum bei $\delta = 8.70$ ppm, das des Carbamatprotons dagegen bei $\delta = 7.98$ ppm.

Tabelle 2: ¹H-NMR-Daten (in ppm) von **Boc-4-F**, **Boc-5 Fmoc-6** und **Ac-6**.

	Boc-4-F ^[a]	Boc-5 ^[b]	Fmoc-6 ^[b]	Ac-6 ^[b]
H2/5	4.62 (s, 2H)	4.43 (s, 2H)	4.52 (s, 2H)	4.55 (s, 2H)
H3/4	4.09 (s, 2H)	4.00 (s, 2H)	4.09 (s, 2H)	4.15 (s, 2H)
H7/10	4.86 (s, 2H)	4.61 (s, 2H)	4.74 (s, 2H)	4.76 (s, 2H)
H8/9	4.58 (s, 2H)	4.29 (s, 2H)	4.35 (s, 2H)	4.40 (s, 2H)
H2a/5a	–	–	4.68 (s, 2H)	4.76 (s, 2H)
H3a/4a	–	–	4.12 (s, 2H)	4.13 (s, 2H)
H7a/10a	–	–	4.62 (s, 2H)	4.60 (s, 2H)
H8a/9a	–	–	4.34 (s, 2H)	4.34 (s, 2H)
H2z/5z	–	4.82 (s, 2H)	4.94 (br. s, 2H)	4.93 (s, 2H)
H3z/4z	–	3.92 (s, 2H)	3.94 (s, 2H)	3.93 (s, 2H)
Cp	–	4.12	4.15 (s, 5H)	4.15 (s, 5H)
NH	5.77 (s, 1H)	7.98 (s, 1H)	8.38 (s, 1H)	8.82 (s, 1H)
NHa	–	–	8.90 (s, 1H)	9.38 (s, 1H)
NHz	–	8.70 (s, 1H)	9.38 (s, 1H)	9.40 (s, 1H)
H ^{Fmoc}	–	–	4.57 (d, 2H, ³ J = 6.2 Hz)	–
	–	–	4.26 (t, 1H, ³ J = 6.2 Hz)	–
	–	–	7.68 (d, 2H, ³ J = 6.5 Hz)	–
	–	–	7.29 (t, 2H, ³ J = 7.4 Hz)	–
	–	–	7.37 (t, 2H, ³ J = 7.4 Hz)	–
	–	–	7.81 (d, 2H, ³ J = 6.9 Hz)	–
CH ₃	–	–	–	2.02 (s, 3H)
(CH ₃) ₃	1.52 (s, 9H)	1.54 (s, 9H)	–	–

^[a] in CDCl₃; ^[b] in [D]₈-THF

DFT-Berechnungen anhand des Methylcarbamat-Modells von **Boc-5**, bei dem die *t*-Butyl-Gruppe gegen eine Methylgruppe ersetzt wurde, weisen das Konformer mit 1,2'-Konformation und achtegliedrigem Wasserstoffbrücken-Strukturelement tatsächlich als das energetisch günstigste aus.^[60] Somit wurde diese Sekundärstruktur für **Boc-5** sowohl in der Gasphase, in Lösung als auch im Festkörper gefunden.

Die dreikernigen Verbindungen **Ac-6** und **Fmoc-6** zeigen im ¹H-NMR-Spektrum (Tabelle 2) in [D]₈-THF drei stark tieffeldverschobene NH-Resonanzen bei $\delta = 9.40$, 9.38 und 8.82 ppm für **Ac-6** und $\delta = 9.38$, 8.90 und 8.38 ppm für **Fmoc-6**, was für das

Vorliegen von mindestens zwei Wasserstoffbrücken in Lösung spricht. Im NOESY-Spektrum sind Kreuzkorrelationen der Protonen NHa und NHz zu jeweils drei verschiedenen Cp-Protonen zu sehen (**Fmoc-6** siehe Abbildung 40, **Ac-6** siehe Abbildung 150 im Anhang).

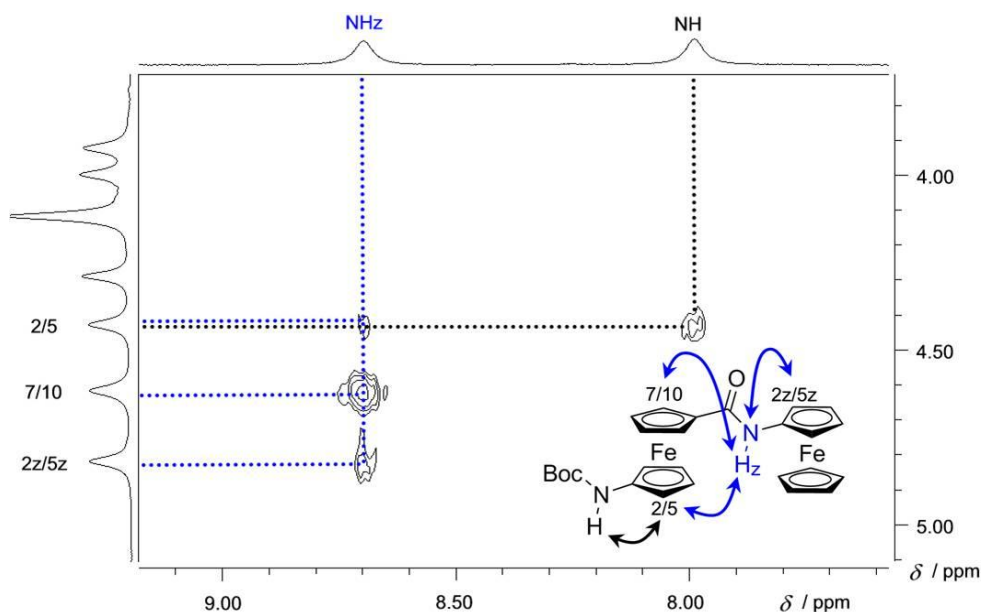


Abbildung 39: NOESY-Spektrum von **Boc-5** in $[D]_8$ -THF.

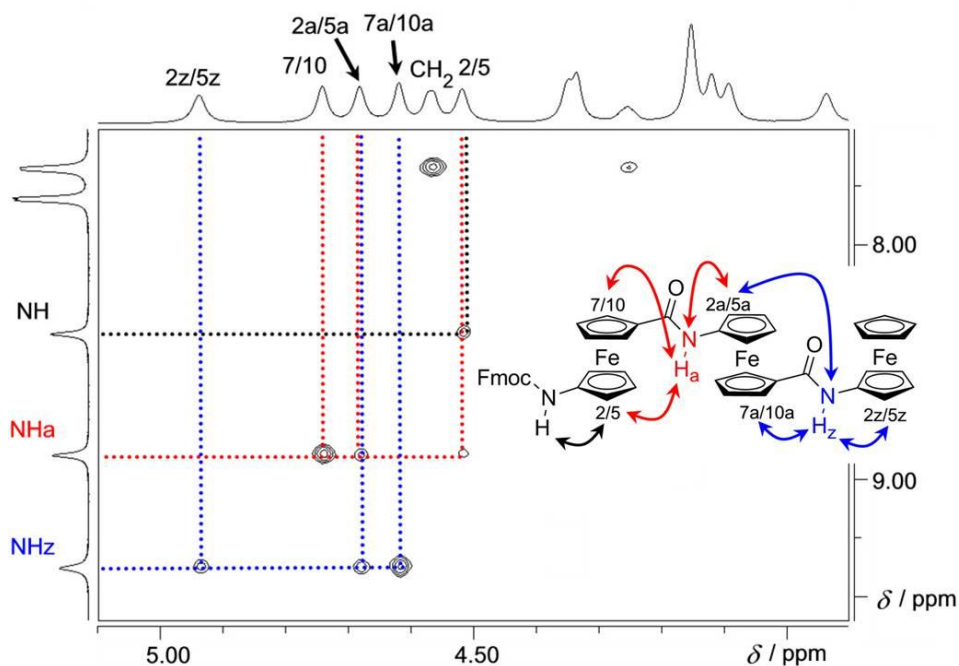


Abbildung 40: NOESY-Spektrum von **Fmoc-6** in $[D]_8$ -THF.

3. Ergebnisse und Diskussion

Dies spricht für das Vorliegen einer Vorzugskonformation in $[D]_8$ -THF mit zwei intramolekularen Wasserstoffbrücken. Das NH-Proton zeigt dagegen nur eine Kreuzkorrelation zu einem Cp-Protonenpaar in Lösung. Daher scheint diese NH-Gruppe nicht an intramolekularen Wasserstoffbrücken beteiligt zu sein. Das VC- 1H -NMR-Experiment zeigt bei der Verdünnung von **Ac-6** in $[D]_8$ -THF von 30 bis 2 mM keine Resonanzverschiebung der Amidprotonen NHa und NHz, wohingegen das Proton NH geringfügig eine Hochfeldverschiebung zeigt (Abbildung 151 im Anhang). Weiterhin ist bei Zugabe von $[D]_6$ -DMSO zu einer $[D]_8$ -THF-Lösung eine dramatische Tieffeldverschiebung des NH-Protons zu beobachten, wohingegen die Amidprotonen NHa und NHz erst bei höherer $[D]_6$ -DMSO Konzentration eine Resonanzverschiebung zeigen (Abbildung 41). Diese Experimente stützen die Annahme, dass NHa und NHz in intramolekularen Wasserstoffbrücken gebunden sind, NH dagegen in intermolekulare Wasserstoffbrücken zu den Lösungsmitteln THF und DMSO oder zu Nachbarmolekülen.

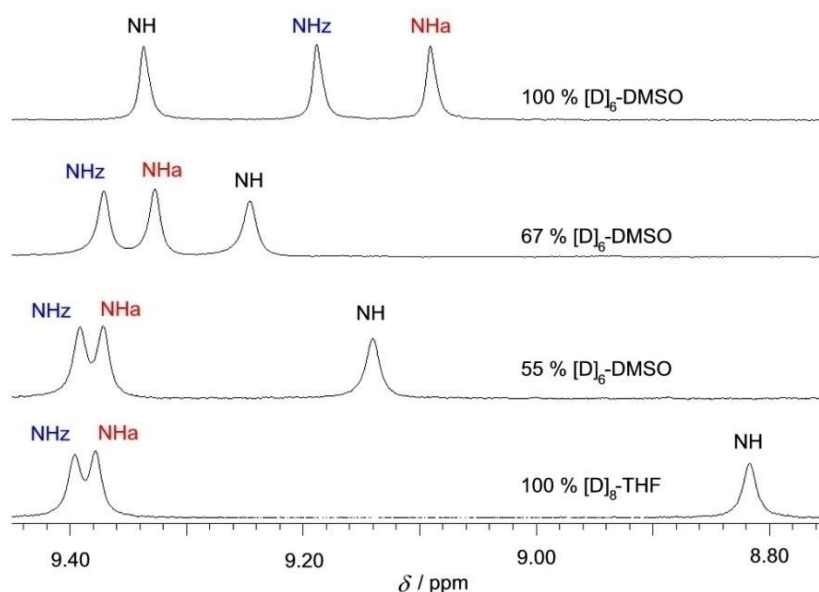


Abbildung 41: 1H -NMR Spektren von **Ac-6** in $[D]_8$ -THF, in $[D]_6$ -DMSO und in THF/DMSO-Gemischen.

Aufgrund der besseren Löslichkeit von **Fmoc-6** im Vergleich zu **Ac-6** in Dichlormethan, konnte von **Fmoc-6** ein IR-Spektrum in Lösung aufgenommen werden. Die NH-Banden werden bei $\tilde{\nu}(NH) = 3424$ und 3281 cm^{-1} beobachtet, was für das Vorliegen von freien und gebundenen Amidprotonen spricht. Dies stimmt mit der postulierten Konformation in Lösung für **Fmoc-6** überein. Im Festkörper sind wie

erwartet alle NH-Protonen des Fmoc-Derivats in Wasserstoffbrücken gebunden ($\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3344, 3264 \text{ (sh)} \text{ cm}^{-1}$).

Nach DFT-Berechnungen (B3LYP, LanL2DZ, Abbildung 42) bilden die beiden Konformere mit der niedrigsten relativen Energie auf der Potentialhyperfläche zwei intramolekulare Wasserstoffbrücken aus. Sie unterscheiden sich nur um 4 kJ mol^{-1} in ihrer Energie und in der Stereochemie der Helizität der Ferroceneinheiten. Die homochirale Verbindung $\text{Ac-(M)Fca-(M)Fca-HN-Fc}$ ist geringfügig gegenüber der heterochiralen Verbindung $\text{Ac-(M)Fca-(P)Fca-HN-Fc}$ stabilisiert. Die anderen berechneten Konformere, ebenfalls mit zwei intramolekularen Wasserstoffbrücken, sind um 16, 18, 29 kJ mol^{-1} und die offene Konformation um 37 kJ mol^{-1} destabilisiert.

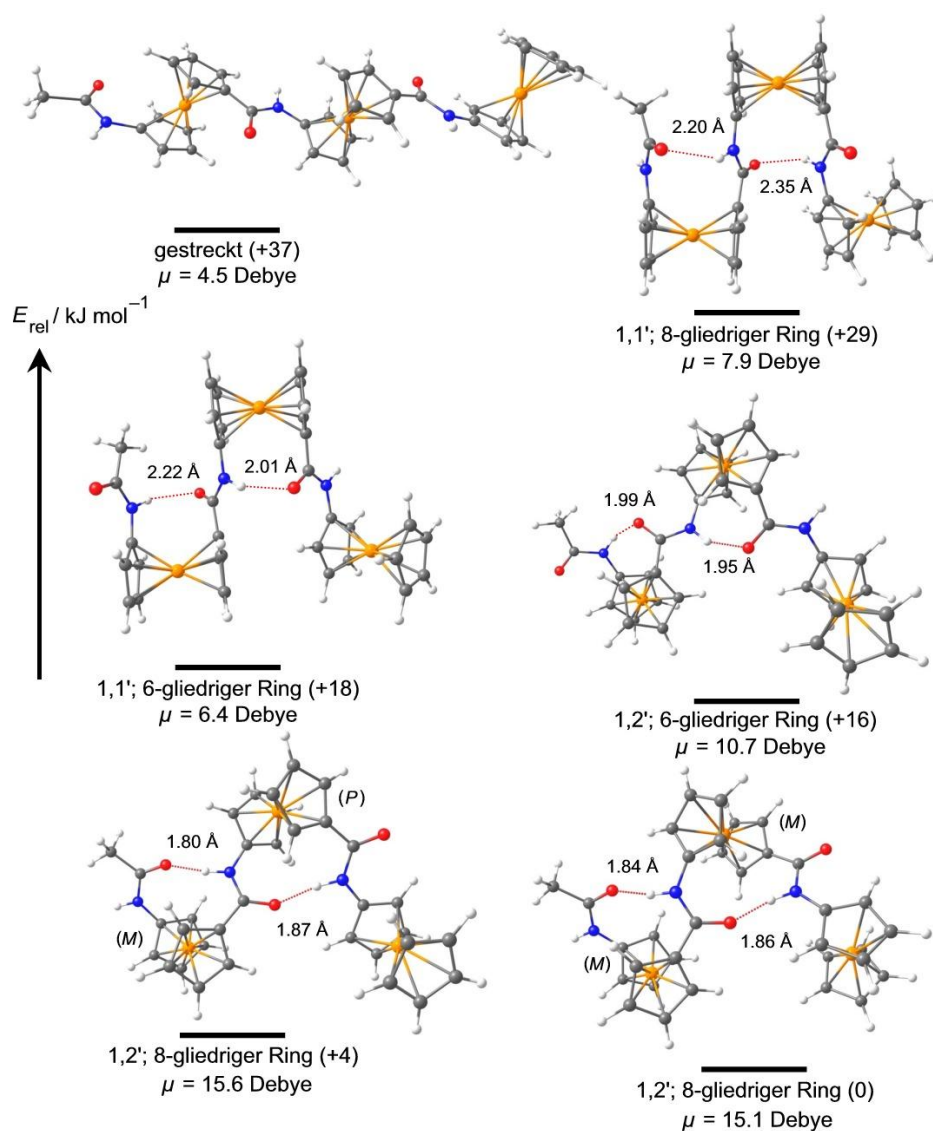


Abbildung 42: DFT-optimierte Geometrie (B3LYP, LanL2DZ) verschiedener Konformere von **Ac-6**.

3. Ergebnisse und Diskussion

Tatsächlich stimmt die durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmte Konformation von **Ac-6** im Festkörper mit der modellierten Struktur in der Gasphase $\text{Ac-(M)Fca-(M)Fca-HN-Fc}$ in allen wesentlichen Punkten überein. Diese Beobachtung erlaubt es nun, die Sekundärstruktur von Di- und Triferrocenamiden zu extrapolieren. Das Vorliegen von Ketten und intramolekularen Wasserstoffbrücken mit achthgliedrigen Ringen, sowie einer 1,2'-Konformation der Ferrocene scheint ein bedeutendes Strukturmotiv in Oligoferrocenamiden zu sein. Damit löst das gefundene „Zick-Zack“-Modell das ursprüngliche vorgeschlagene Strukturmodell von Ferrocenstapeln ab (Abbildung 43).^[141]

Interessanterweise zeigt das neue „Zick-Zack“-Modell auch Verwandtschaft zum Wasserstoffbrücken-Bindungsmotiv der Festkörperstruktur des einfachen *N*-Acetylaminoferrocens **AcHN-Fc XV** (Abbildung 43).^[58, 175]

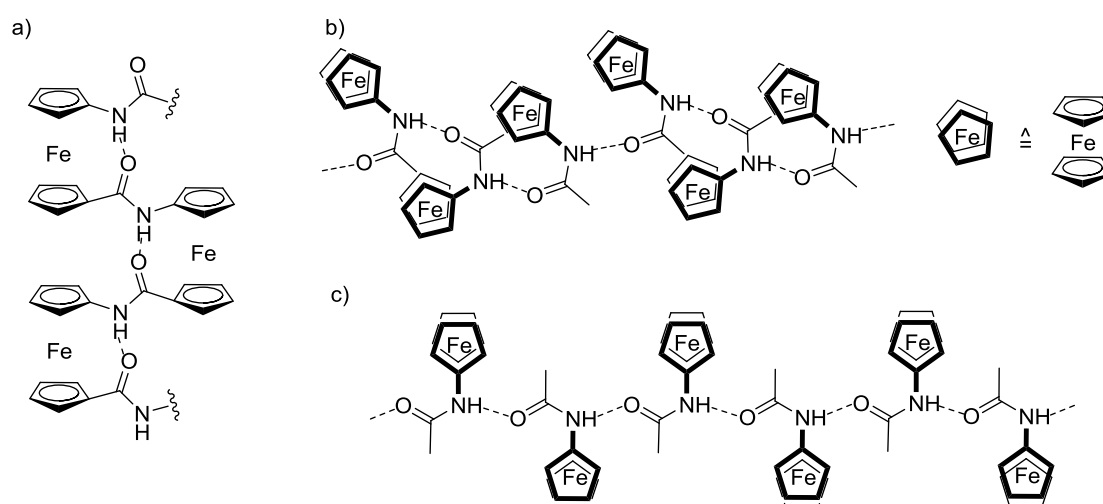


Abbildung 43: schematische Darstellung a) der Ferrocenstapel, b) des „Zick-Zack“-Musters in **Ac-6**, c) der Struktur von **AcHN-Fc XV** im Festkörper.

Nach DFT-Rechnungen und $^1\text{H-NMR}$ spektroskopischen Untersuchungen ordnen sich die Ferrocenamide **Boc-5**, **Ac-6** und **Fmoc-6** in einem „Zick-Zack“-Muster an, mit paralleler Ausrichtung der individuellen Amid-Dipolmomente unter Ausbildung eines permanenten Makrodipols. Dadurch entstehen eine effektive positive Ladung am Aminoende und eine effektive negative Ladung am Carboxylende der Verbindungen. DFT-Rechnungen in der Gasphase für die geometrieoptimierten Minimumkonformationen von **AcHN-Fc XV**, **Boc-5**, **Fmoc-6** und **Ac-6** ergaben die

Dipolmomente $\mu = 3.8$ D, 7.5 D, 13.6 D und 15.2 D, wobei für **Boc-5** und **Fmoc-6** die entsprechenden Methylcarbamate als Modelle in den DFT-Rechnungen dienten.

Zum Vergleich wurden 3.5 D pro Aminosäure in α -helikalen Peptiden abgeschätzt, die aus natürlichen α -Aminosäuren aufgebaut sind.^[179] Das induzierte elektrische Feld spielt eine entscheidende Rolle in der Struktur und Funktion von Proteinen. Die permanenten Dipole α -helikaler Peptide (Abbildung 44, links) induzieren ein elektrisches Feld, das Einfluss auf die Elektronentransferrate in Peptiden (ohne Relay-Aminosäurefunktionen) nimmt.^[179-184]

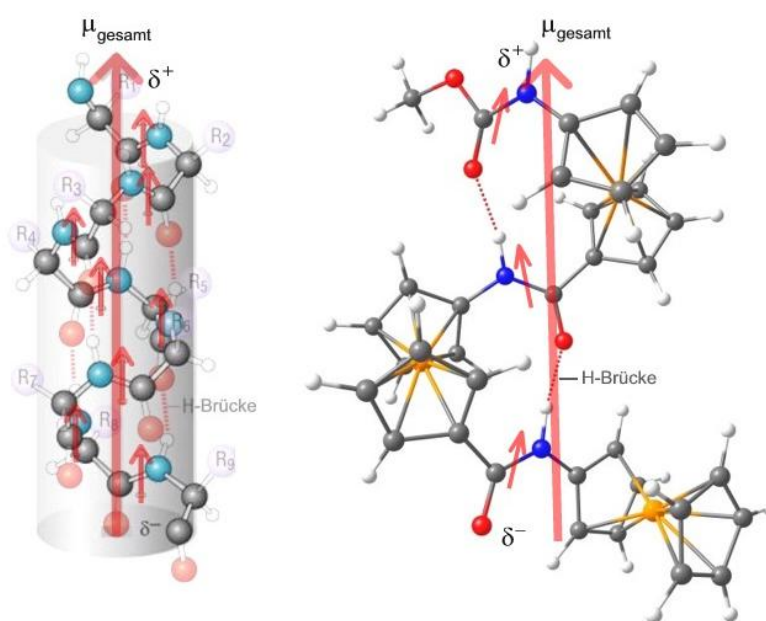


Abbildung 44: schematische Darstellung des Gesamtdipolmoments μ_{gesamt} in α -helikalen Peptiden (links[†]) und in Ferrocenamiden mit „Zick-Zack“-Struktur (rechts).

Dipolmessungen der Verbindungen AcHN-Fc **XV**, **Boc-5** und **Fmoc-6** in Dioxan ergaben experimentelle Werte von $\mu = 3.8 \pm 0.1$ D, 5.3 ± 0.4 D und 11.5 ± 1.0 D. Aufgrund der geringen Löslichkeit von **Fmoc-6** in Dioxan können nur Werte in starker Verdünnung gemessen werden, weshalb der Fehler der Messung eine Größenordnung höher ausfällt als für das gut lösliche AcHN-Fc **XV**. Das Dipolmoment von **Ac-6** konnte nicht bestimmt werden, da die Löslichkeit der Verbindung in Dioxan zu gering ist. Bei einer statistischen Ausrichtung der Dipole aller Amidfunktionen in den Verbindungen in Lösung, wird als Vektorsumme ungefähr das Dipolmoment des N-

[†] Das zu Grunde liegende Bild wurde der Homepage <http://themedicalbiochemistrypage.org/protein-structure.html> (Stand: 07/2010) entnommen und bearbeitet.

3. Ergebnisse und Diskussion

Acetylaminoferrocens **XV** mit ca. 3.8 D erwartet. Wenn jedoch in Lösung aufgrund der Ausbildung von Wasserstoffbrücken gerichtete Amidbindungen stabilisiert werden, wird ein sehr viel höheres Gesamtdipolmoment erwartet. Sowohl im Fall von **Boc-5**, aber noch viel deutlicher für **Fmoc-6**, spricht der experimentell gefundene Wert für das Vorliegen von Konformationen, die zu einem hohen Gesamtdipolmoment führen. Für **Fmoc-6** besitzen gemäß DFT-Rechnungen nur die beiden Konformere mit der geringsten Energie auf der Potentialhyperfläche ein höheres Dipolmoment als das experimentell ermittelte, weshalb diese als Hauptkonformere in Lösung angesehen werden müssen (Abbildung 45). Diese beiden Konformere unterscheiden sich nur in der Stereochemie der Ferroceneinheiten und geringfügig in ihrer Energie.

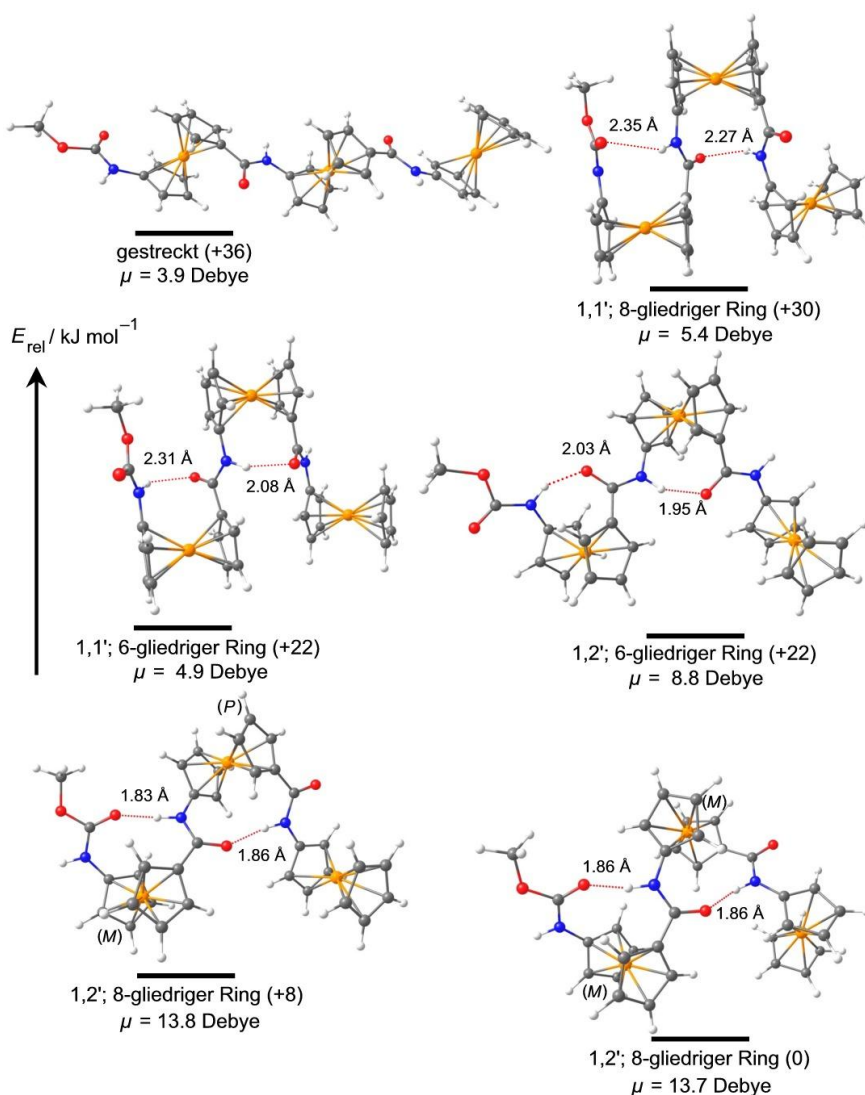


Abbildung 45: DFT-optimierte Konformationen von **Fmoc-6** (Fluorenyl-CH₂- gegen Methyl ausgetauscht) und deren Dipolmomente und relative Energien.

Im Vergleich zu **Ac-6** sind alle weiteren wasserstoffbrücken-gebundenen Konformere von **Fmoc-6** stärker destabilisiert, und zwar um 22, 22, 30 kJ mol⁻¹ und die gestreckte Konformation ohne Wasserstoffbrücke sogar um 36 kJ mol⁻¹. Somit stützen die experimentellen Dipolmomente die postulierende „Zick-Zack“-Struktur in Lösung.

Die Möglichkeit des Elektronentransfers in diesen zwei- und dreikernigen Ferrocenamiden wird in den nächsten Abschnitten näher beschrieben.

3.3.4. Elektrochemie und Spektroelektrochemie

Die Verbindungen **Boc-5**, **Fmoc-5**, **Ac-6** und **Fmoc-6** wurden unter ähnlichen Bedingungen (CH₂Cl₂, [*n*-Bu₄N][PF₆]) square-wave-voltammetrisch untersucht. Wie erwartet wird **Boc-5** in zwei Schritten oxidiert. Zuerst wird die NH-monosubstituierte Ferroceneinheit und anschließend die disubstituierte Fca-Einheit oxidiert. Die Potentialdifferenz von $\Delta E_{1/2} = 320$ mV für **Fmoc-5** und 290 mV für **Boc-5** (295 mV für **Ac-5**^[58]) sind größtenteils auf Substituenteneffekte und zu einem gewissen Anteil (ca. 125 mV) auf die elektronische und elektrostatische Wechselwirkung der beiden Redoxzentren zurückzuführen.^[60, 185]

Fmoc-6 und **Ac-6** weisen ein sehr ähnliches Redoxverhalten auf. Es sind drei reversible Redoxprozesse bei $E_{1/2} = -160$ mV, 100 mV und 245 mV für **Ac-6** und bei $E_{1/2} = -155$ mV, 110 mV und 245 mV für **Fmoc-6** zu beobachten (Abbildung 46).

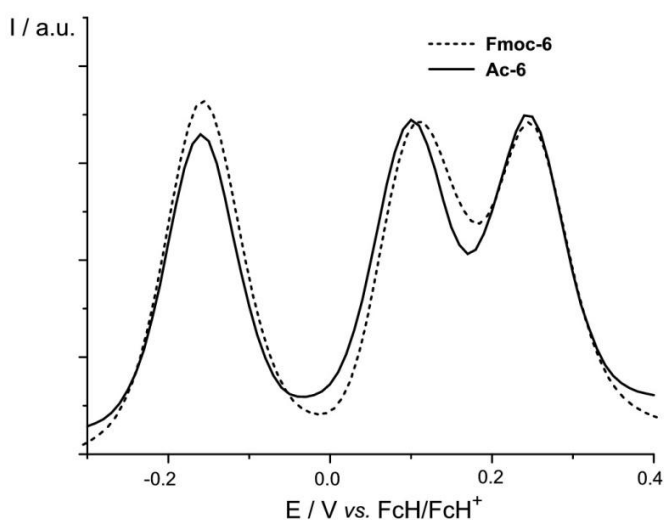


Abbildung 46: SWV von **Ac-6** und **Fmoc-6** in Dichlormethan.

3. Ergebnisse und Diskussion

Zuerst wird das terminale NH-substituierte Ferrocen oxidiert, bevor schrittweise die beiden Fca-Einheiten oxidiert werden. Die Potentialdifferenz der ersten beiden Redoxprozesse von $\Delta E_{1/2} = 260 \text{ mV}$ (**Ac-6**) und 265 mV (**Fmoc-6**) sind auf Substituenteneffekte und elektronische Kommunikation zurückzuführen. Die Oxidation zum Di- und Triktion benötigt jeweils weitere 135-145 mV, was mit der erwarteten elektronischen und elektrostatischen Wechselwirkung zwischen ähnlich substituierten amidverbrückten Ferrocenen übereinstimmt.^[60] Aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen sollte im zweiten Schritt das terminale Fe^{II} oxidiert werden und im dritten Schritt schließlich die zentrale Fe^{II} -Einheit (Abbildung 47).

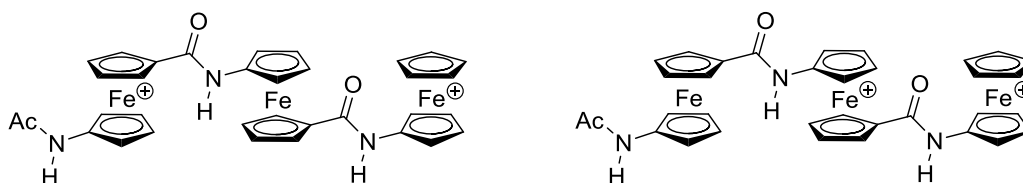


Abbildung 47: Mögliche Ladungsverteilungen im Dikation **[Ac-6]²⁺**.

Kraatz beschrieb die Synthese symmetrischer dreikerniger Verbindungen durch Kondensationsreaktion von 1,1'-Diaminoferrocen **III** und 1,1'-Ferrocendicarbonsäure **I** via Säurechloridmethode.^[186] So zeigen die Verbindungen $\text{MeOOC-Fn-CONH-Fn-NHCO-Fn-COOMe}$ und $\text{BocNH-Fn-CONH-Fn-NHCO-Fn-NHBoc}$ im CV bzw. SWV nur zwei Redoxereignisse, was auf die sehr verschiedenen Redoxpotentiale der zugrunde liegenden sehr unterschiedlichen Ferroceneinheiten zurückgeführt wurde, wodurch keine elektronischen Wechselwirkungen der Eisenzentren zu beobachten waren.

Spektroelektrochemische Experimente wurden in Kooperation mit Prof. Dr.

sowohl an Fc-CONH-Fc **7**^[60, 187] als auch an **Fmoc-5**^[60] und **Ac-6** durchgeführt. Das unsubstituierte Diferrocen **7** und dessen oxidierte Spezies $[\mathbf{7}]^+ / [\mathbf{7}]^{2+}$ weisen eine geringe Löslichkeit in THF auf. Dennoch konnte die Neutralverbindung kontrolliert zum Monokation $[\mathbf{7}]^+$ umgesetzt werden, was sich im Auftreten der Ferrocinium-Bande bei 786 nm und einer IVCT-Bande bei 1047 nm zeigte. Letztere konnte dem Intervallenz-Übergang der C-terminalen Fe^{II} -Einheit zur N-substituierten oxidierten Fe^{III} -Einheit in $[\mathbf{7}]^+$ zugeordnet werden. Die geringe Intensität der Bande, zusammen mit der geringen Löslichkeit, lies nur eine Abschätzung der elektronischen

Wechselwirkung durch Hush-Analyse zu. Zudem machte die geringe Löslichkeit die Oxidation zum Dikation $[7]^{2+}$ und dessen Analyse unmöglich. **Fmoc-5** ist dagegen gut in THF löslich und konnte gezielt sowohl zum Monokation $[\text{Fmoc-5}]^+$, als auch zum Dikation $[\text{Fmoc-5}]^{2+}$ oxidiert und UV/Vis/NIR-spektroskopisch untersucht werden (Abbildung 48 und Abbildung 49).

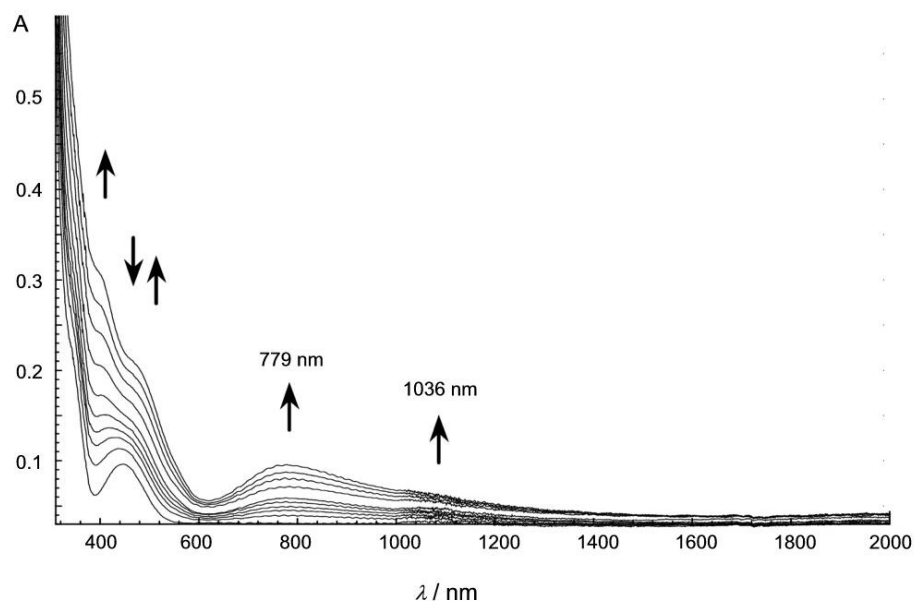


Abbildung 48: UV/Vis/NIR-Spektren der spektroelektrochemischen Oxidation von **Fmoc-5** zu $[\text{Fmoc-5}]^+$ in THF.

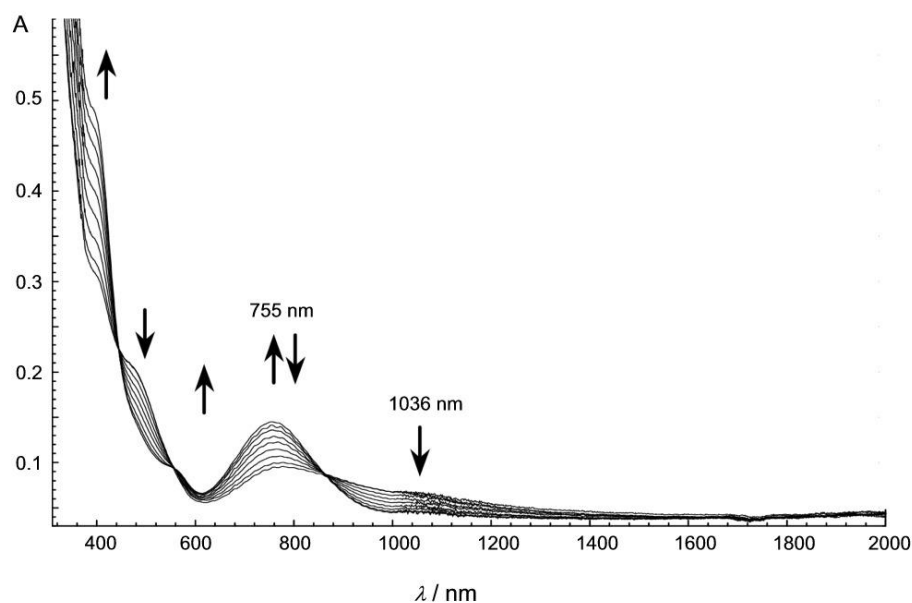


Abbildung 49: UV/Vis/NIR-Spektren der spektroelektrochemischen Oxidation von $[\text{Fmoc-5}]^+$ zu $[\text{Fmoc-5}]^{2+}$ in THF.

3. Ergebnisse und Diskussion

Auch hier entsteht bei der Oxidation zu **[Fmoc-5]⁺** eine Ferrociniumbande bei 779 nm und eine IVCT-Bande bei 1036 nm. Nach der vollständigen Oxidation zum Dikation ist die IVCT-Bande verschwunden und die Intensität der Ferrociniumbande bei 755 nm erreicht ihr Maximum. Im Experiment ist es möglich, die dioxidierte Spezies **[Fmoc-5]²⁺** zur ungeladenen Ausgangsverbindung **Fmoc-5** zu reduzieren, was die Reversibilität aller Oxidationen und die Stabilität aller kationischen Spezies belegt. Bei der Oxidation von **[Fmoc-5]⁺** zu **[Fmoc-5]²⁺** sind isosbestische Punkte bei 447, 554, und 870 nm zu beobachten (Abbildung 49).

Die dreikernige Verbindung **Ac-6** ist gut genug in THF löslich, um die kontrollierte Oxidation zu **[Ac-6]⁺**, **[Ac-6]²⁺** und **[Ac-6]³⁺** zu untersuchen (Abbildung 50).

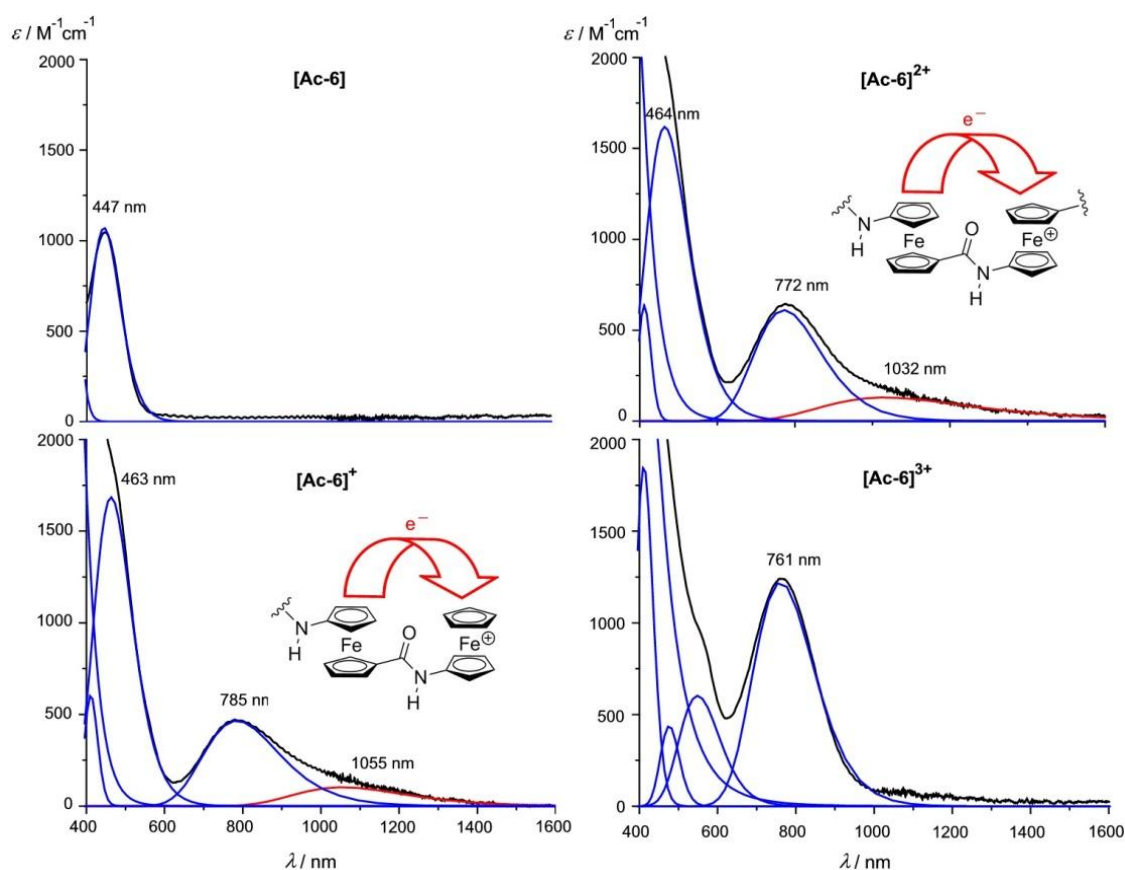


Abbildung 50: UV/Vis/NIR-Spektren der spektroelektrochemischen Oxidation von **Ac-6** zu **[Ac-6]⁺**, **[Ac-6]²⁺**, und **[Ac-6]³⁺** in THF.

Die Oxidation von **Ac-6** zu **[Ac-6]⁺** führt zum Auftreten einer Ferrocinium-Bande bei 785 nm und einer NIR-Bande bei 1055 nm. Letztere kann als IVCT zwischen der zentralen Fca-Einheit und der oxidierten terminalen *N*-substituierten Ferroceneinheit

angesehen werden. Die Banden verschieben sich im Dikation zu 773 nm und 1032 nm, wobei letztere als IVCT zwischen einer neutralen Ferroceneinheit und einem oder beiden oxidierten Ferrocinium-Nachbareinheiten angesehen werden kann, je nachdem welches Eisenzentrum im zweiten Schritt oxidiert wird. Nach der Oxidation zum Triktion ist die IVCT-Bande beinahe verschwunden und die Ferrociniumbande bei 761 nm erreicht ihr Intensitätsmaximum. Für die Hush-Analysen wurden die UV/Vis/NIR-Spektren mittels Gaußkurven entfaltet und der Abstand der Eisenzentren in allen gemischt-valenten Kationen als $7.0 \pm 0.5 \text{ \AA}$ angenommen (Daten der Gaußentfaltung siehe Tabelle 12 im Anhang). Dadurch wurden schwache bis moderate Kopplungen in den Mono- bzw. Dikationen $[\mathbf{7}]^+$, $[\mathbf{Fmoc-5}]^+$, $[\mathbf{Ac-6}]^+$ und $[\mathbf{Ac-6}]^{2+}$ zu $H_{ab} = 140 \pm 15$, 185 ± 20 , 145 ± 15 , $200 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Dies belegt die Zugehörigkeit dieser gemischt-valenten Verbindungen zur Robin-Day Klasse II.

Aufgrund der unterschiedlich substituierten Ferrocene, kann im Fall der Monokationen von einer recht lokalisierten Ladungsverteilung ausgegangen werden, da das monosubstituierte Ferrocen immer der Ort der ersten Oxidation ist. Im Dikation $[\mathbf{Ac-6}]^{2+}$ ist der Ort der zweiten Oxidation dagegen nicht ohne weiteres vorherzusagen. Wenn im ersten und zweiten Schritt jeweils die terminalen Ferrocene oxidiert werden, dann wäre der IVCT aufgrund von Symmetrieüberlegungen auf zwei fast entartete Übergänge zurückzuführen. Wenn dagegen die zentrale Ferroceneinheit Ort der zweiten Oxidation ist, wäre nur ein Übergang zwischen dem *N*-terminalen Ferrocen und der zentralen Ferrocinium-Spezies möglich. Die ähnliche Größenordnung der elektronischen Wechselwirkung in den Mono- und Dikationen lässt tatsächlich die Interpretation benachbarter Oxidationszentren als möglich erscheinen, auch wenn elektrostatische Effekte dem entgegenstehen, zumindest wenn man eine lineare Anordnung der Eisenzentren annimmt. In gefalteten Strukturen könnte dagegen der elektrostatische Effekt bei benachbarten Ferrociniumeinheiten von ähnlicher Größenordnung wie bei terminalen Ferrociniumionen sein (Abbildung 51).



Abbildung 51: Schema der möglichen Ladungsverteilungen im Dikation $[\mathbf{Ac-6}]^{2+}$.

Um dies weiter zu untersuchen, wurden zwei- und dreikernige Verbindungen zu den gemischt-valenten Systemen präparativ oxidiert, sowie DFT-Rechnungen an diesen gemischt-valenten Kationen durchgeführt.

3.3.5. Präparative Oxidation zu gemischt-valenten Systemen

Das unsymmetrische Diferrocen Fc-CONH-Fc **7** wurde in CD₂Cl₂ mit Iod partiell zu [7]⁺ oxidiert und der Fortschritt der Oxidation ¹H-NMR spektroskopisch verfolgt (Abbildung 52). Die Resonanzen der Cp-Protonen der *N*-substituierten Ferroceneinheit werden paramagnetisch verbreitert und stark tieffeldverschoben. Dagegen werden die CpH-Resonanzen der *C*-substituierten Ferroceneinheit kaum verbreitert und nur schwach verschoben. Zudem erfährt das Amidproton eine Hochfeldverschiebung. Dies stützt die These, dass das *N*-substituierte Ferrocen tatsächlich der Ort der ersten Oxidation ist.

Die partielle Oxidation von **Ac-6** und **Fmoc-6** mit Iod in [D]₈-THF lieferte ähnliche Beobachtungen in den ¹H-NMR-Spektren (Abbildung 53 und Abbildung 152 im Anhang). Auch hier sind nur die Resonanzen des *N*-substituierten Ferrocens von der paramagnetischen Verschiebung und Verbreiterung betroffen, während alle anderen Resonanzen nahezu unbeeinflusst sind. Dies stützt die Annahme der Ladungslokalisierung auf der monosubstituierten Einheit in den Verbindungen [7]⁺, [Fmoc-5]⁺, [Ac-6]⁺ und [Fmoc-6]⁺. DFT-Rechnungen von [7]⁺, [Fmoc-5]⁺ und [Ac-6]⁺ belegen dies.

Die Weiteroxidation mit Iod zum Dikation und die ¹H-NMR-Untersuchung gelingt aufgrund des geringen Oxidationspotentials von Iod nicht.^[80] Mit anderen Oxidationsmitteln zeigt sich eine drastische Verbreiterung aller Signale, sodass keine Auswertung möglich ist.

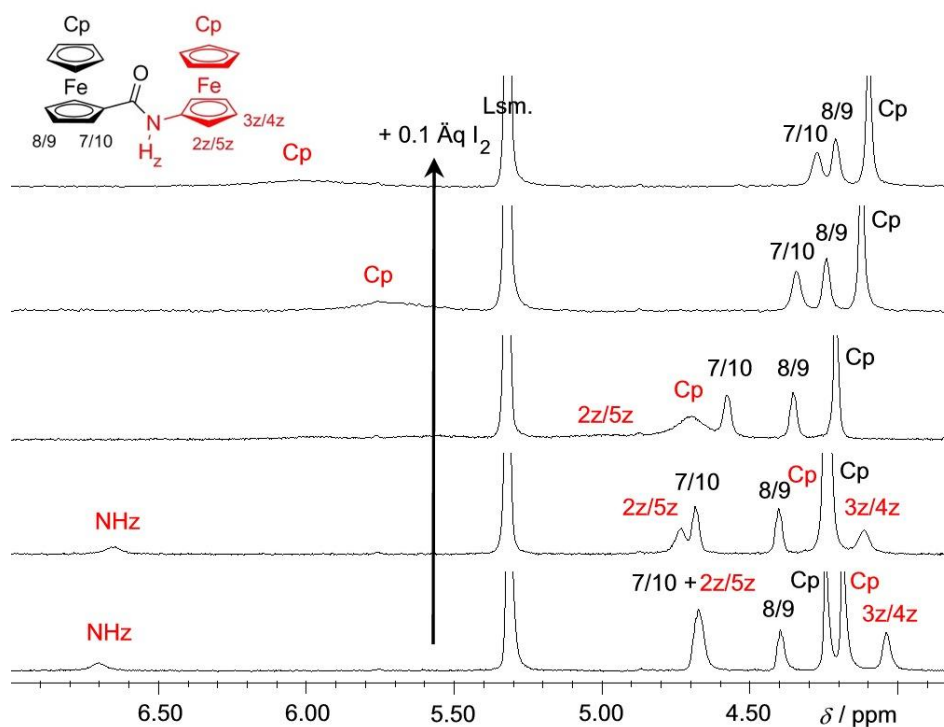


Abbildung 52: ¹H-NMR-Spektren (200 MHz) von 7 während der partiellen Oxidation mit Iod in CD₂Cl₂.

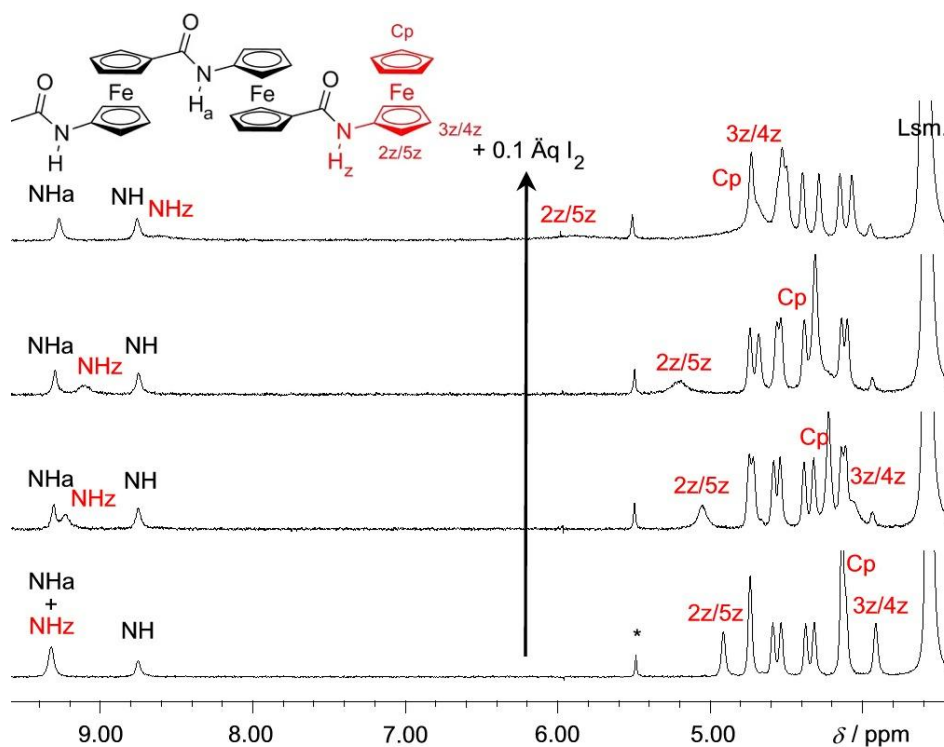


Abbildung 53: ¹H-NMR-Spektren (200 MHz) von Ac-6 während der partiellen Oxidation mit Iod in [D]₆-THF; * kennzeichnet verbliebenes CH₂Cl₂.

3. Ergebnisse und Diskussion

Um die Ladungsverteilung in den Monokationen zu bestimmen, wurden DFT-Berechnungen und NBO-Analysen an den „open-shell“-Kationen durchgeführt. Die Angabe der NBO-Ladungen erfolgt stets vom *N*- zum *C*-terminalen Ende. Als Vergleich dienen die natürlichen Ladungen der Eisenzentren im $\text{FcH}/[\text{FcH}]^+$ -Paar (0.241/0.516) und im $\text{XV}/[\text{XV}]^+$ -Paar (0.235/0.678). Für $\text{Fc-CONH-Fc}/[\text{Fc-CONH-Fc}]^+$ $7/[7]^+$ (0.247/0.236 und 0.242/0.674) wurden, genau wie schon im Experiment gezeigt, lokalisierte Valenzen ermittelt (*N*-substituierte Fe^{III} -Einheit).

Für die DFT-Rechnungen von **Fmoc-5** bzw. **Boc-5** wurde die *t*-Butyl bzw. Fluorenyl- CH_2 -Gruppe durch Methyl ersetzt. Die NBO-Ladungen der Eisenatome der neutralen Verbindung betragen 0.233/0.238, im Kation dagegen 0.232/0.672, was für eine Ladungslokalisation am monosubstituierten Ferrocen spricht. Auch im Kation **[Fmoc-5]**⁺ ist, wie in der neutralen Verbindung, die 1,2'-Konformation mit einem achtegliedrigen Wasserstoffbrücken-Ringmotiv das globale Minimum und um mehr als 24 kJ mol⁻¹ gegenüber der nächst energieärmeren 1,1'-Konformation mit achtegliedrigem Ring stabilisiert.

7 und **Fmoc-5** wurden präparativ in Dichlormethanolösung mit einem Überschuss Iod zu den gemischt-valenten Verbindungen **[7]I₃** und **[Fmoc-5]I₃** umgesetzt ($E_{1/2} = -0.14$ V vs. $\text{FcH}/[\text{FcH}]^{+[\text{80}]}$). Die Stöchiometrie der Verbindungen wurde mittels Elementaranalysen belegt und die magnetischen Momente mittels SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) bestimmt (**[7]I₃**: $\mu = 2.17$ μB ; 10–250 K; **[Fmoc-5]I₃**: $\mu = 2.10$ – 2.20 μB ; 10–250 K). Die in Abbildung 54 gezeigten Mößbauerspektren von **[7]I₃** und **[Fmoc-5]I₃** bei 85 K zeigen die Ladungslokalisierung beider Verbindungen im Festkörper (**[7]I₃**: $\delta(\text{Fe}^{2+}) = 0.522$ mm s⁻¹, $\Delta E_{\text{Q}}(\text{Fe}^{2+}) = 2.233$ mm s⁻¹; $\delta(\text{Fe}^{3+}) = 0.523$ mm s⁻¹, $\Delta E_{\text{Q}}(\text{Fe}^{3+}) = 0.350$ mm s⁻¹, (Intensitätsverhältnis $\approx 1:1$); **[Fmoc-5]I₃**: $\delta(\text{Fe}^{2+}) = 0.529$ mm s⁻¹, $\Delta E_{\text{Q}}(\text{Fe}^{2+}) = 2.325$ mm s⁻¹; $\delta(\text{Fe}^{3+}) = 0.535$ mm s⁻¹, $\Delta E_{\text{Q}}(\text{Fe}^{3+}) = 0.434$ mm s⁻¹, Intensitätsverhältnis $\approx 1:1$).

Das ¹H-NMR-Spektrum von **[Fmoc-5]I₃** weist paramagnetisch verschobene Signale in $[\text{D}]_6$ -Aceton bei $\delta = 42.3$ (4H), 26.1 (5H) und -20.3 ppm (1H) auf, welche den Cp-Protonen und dem Amidproton der monosubstituierten Ferrociniumeinheit zugeordnet werden können. Diese Werte korrelieren mit denen der bekannten Verbindung **(III)(SO₃CF₃)** mit $\delta(\text{CD}_3\text{CN}) = 40.6$ (4H), 22.7 (4H) und -38.6 ppm (4H).^[140]

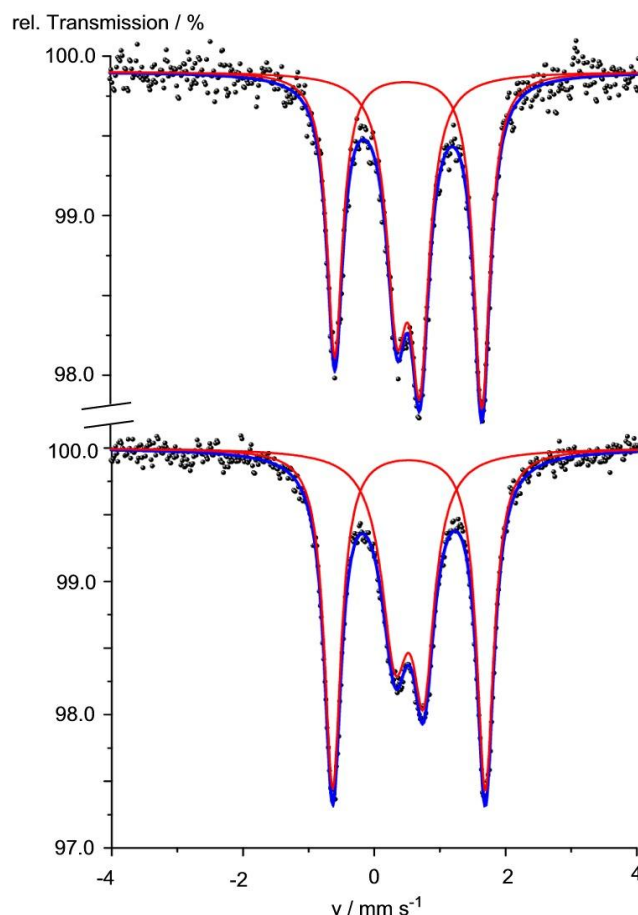


Abbildung 54: Mößbauerspektrum von $[7]I_3$ oben und $[Fmoc-5]I_3$ unten bei 85 K.

Auch für $[Ac-6]^+$ stellt die 1,2'-Konformation mit einem achtgliedrigen Wasserstoffbrücken-Ringmotiv gegenüber anderen Konformationen das globale Minimum dar (Abbildung 55). Diese ist jedoch noch stärker stabilisiert als in der neutralen Verbindung ($> 45 \text{ kJmol}^{-1}$). Die NBO-Ladungen der Eisenzentren vom N- zum C-Terminus betragen für $[Ac-6]^+$ 0.236, 0.233, 0.672 und belegen wieder eine Ladungslokalisierung. Da die selektive Oxidation zum Dikation $[Ac-6]^{2+}$ und die NMR-Analyse durch sehr starke Linienverbreiterung beeinträchtigt wurde, wurde $[Ac-6]^{2+}$ mittels DFT-Methoden untersucht. Die stabilste Konformation stellt nach wie vor die oben beschriebene 1,2'-Konformation dar, wobei der Triplett-Zustand viel stabiler als der Singulett-Zustand ist. Die NBO-Ladungen von $[Ac-6]^{2+}$ im Triplett-Zustand wurden zu 0.242, 0.678, 0.680 berechnet, was die Oxidation des zentralen Eisenatoms im zweiten Oxidationsschritt nahe legt. Aufgrund der Coulomb-Abstoßung sollte das terminale Ferrocen bezüglich der Oxidation bevorzugt sein, jedoch ist in der 1,2'-Konformation der Abstand der Eisenzentren $Fe1 \cdots Fe2$ und $Fe1 \cdots Fe3$ mit 6.6 und 8.5 Å

3. Ergebnisse und Diskussion

nicht sehr verschieden (Abbildung 55). Zudem kann Fe2 positive Ladung über $\text{N2H32} \cdots \text{O1C}$ Wasserstoffbrücken an Fe1 abgeben.

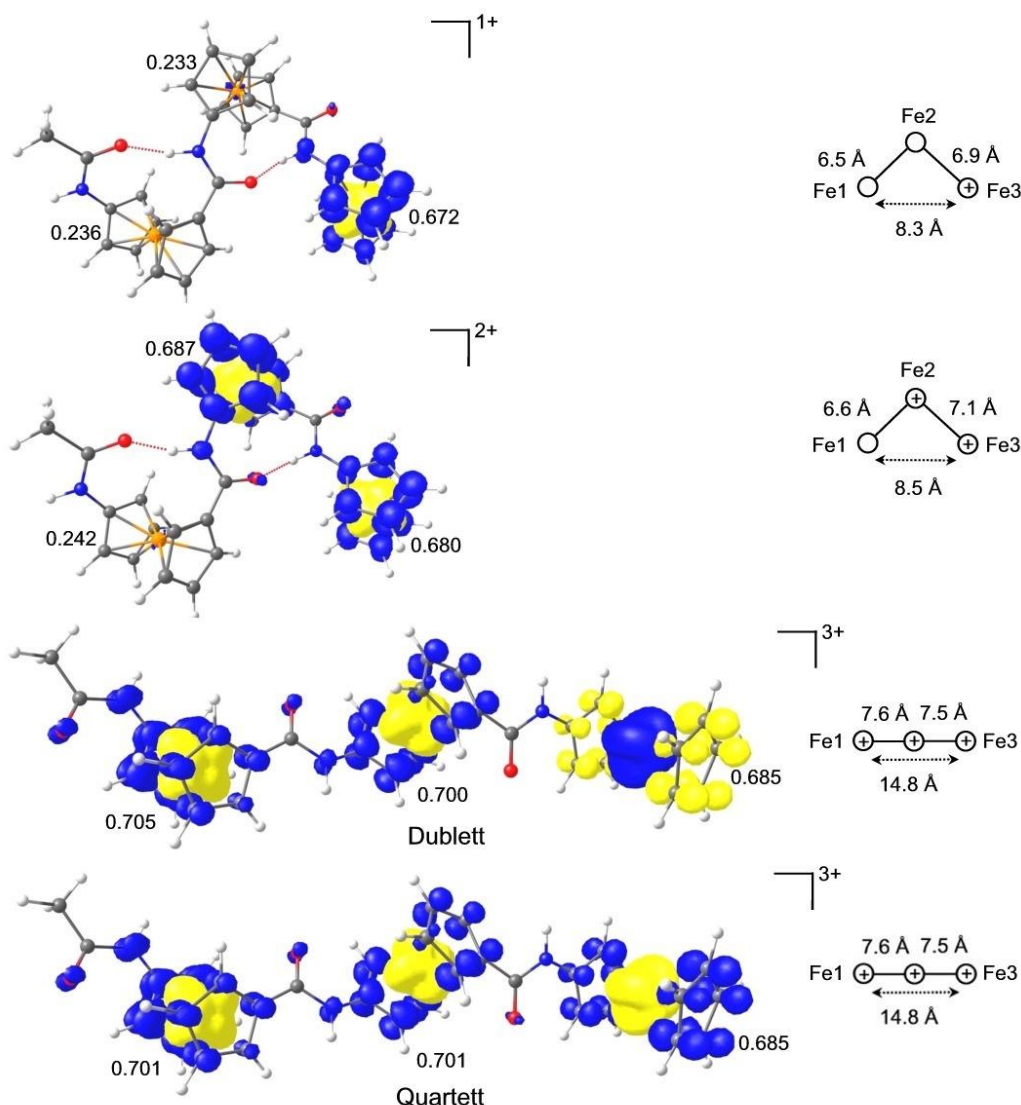


Abbildung 55: SCF-Spindichte der DFT-optimierten Geometrien der Kationen **[Ac-6]⁺** (Dublett), **[Ac-6]²⁺** (Triplet), **[Ac-6]³⁺** (Dublett/Quartett), NBO-Ladungen der Eisenzentren (Konturlevel: 0.002 a.u.) und Fe-Fe-Abstände.

Die Kationen und Dikationen von **Ac-6** bzw. **Fmoc-6** wurden bei $T = 295$ K mittels Mößbauerspektroskopie untersucht (Abbildung 56). **Ac-6** wurde chemisch mit Iod in Dichlormethan zu **[Ac-6]I₃** oxidiert. Das Mößbauerspektrum zeigt zwei Dubletts bei $\delta(\text{Fe}^{2+}) = 0.432 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q(\text{Fe}^{2+}) = 2.369 \text{ mm s}^{-1}$ und $\delta(\text{Fe}^{3+}) = 0.437 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q(\text{Fe}^{3+}) = 0.451 \text{ mm s}^{-1}$ im Intensitätsverhältnis $\approx 2:1$ und belegt damit das Vorliegen lokalisierter Fe^{II} - und Fe^{III} -Zentren.

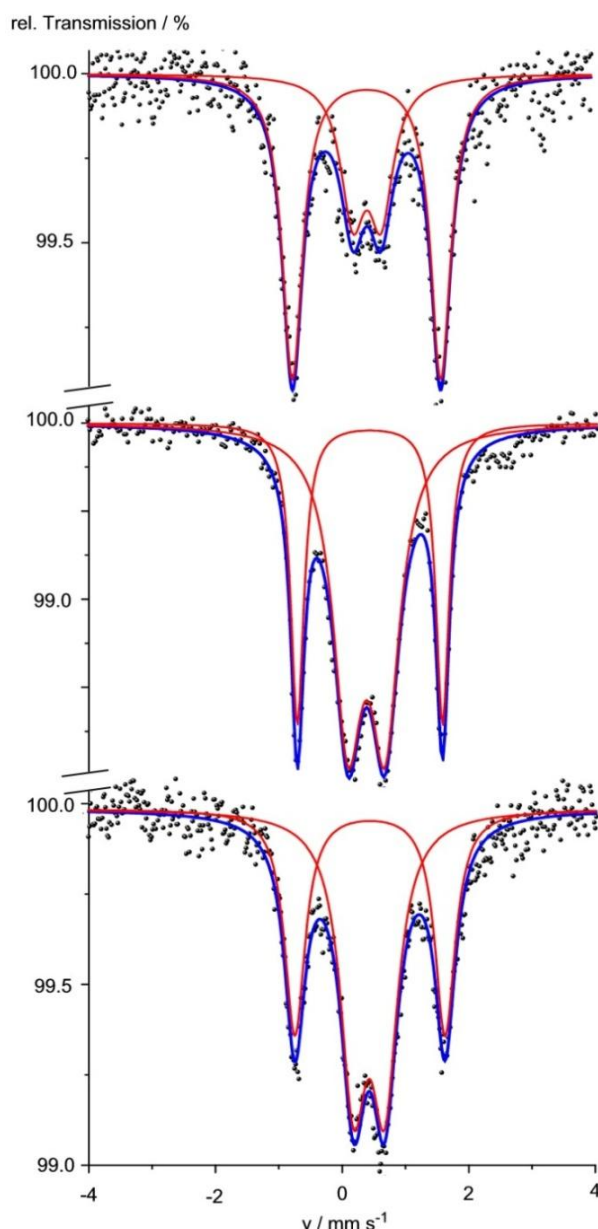


Abbildung 56: Mößbauerspektren von **[Ac-6]**I₃ (oben), **[Fmoc-6]**(BF₄)₂ (mitte) und **[Ac-6]**(SO₃CF₃)₂ (unten) bei 295 K

Ac-6 konnte in einem Gemisch aus Dichlormethan und THF mit Ag[SO₃CF₃] zu **[Ac-6]**(SO₃CF₃)₂ umgesetzt werden. Auch hier ist im Mößbauerspektrum die Signatur der lokalisierten Fe^{II}/Fe^{III}-Einheiten des gemischt-valenten Systems mit $\delta(\text{Fe}^{2+}) = 0.434 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q(\text{Fe}^{2+}) = 2.292 \text{ mm s}^{-1}$ und $\delta(\text{Fe}^{3+}) = 0.380 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q(\text{Fe}^{3+}) = 0.585 \text{ mm s}^{-1}$ im Intensitätsverhältnis $\approx 1:2$ zu sehen. Da **Ac-6** in CH₂Cl₂ nicht gut löslich ist, und das Redoxpotential von Ag⁺-Salzen in THF aufgrund der Solvation im Vergleich zu CH₂Cl₂ geringer ist, wurde das in CH₂Cl₂ gut lösliche **Fmoc-6** mit Ag[BF₄] zum

3. Ergebnisse und Diskussion

Dikation umgesetzt. Das Mößbauerspektrum von **[Fmoc-6](BF₄)₂** zeigt die Signale für lokalisierte Fe^{II}/Fe^{III}-Zentren im Intensitätsverhältnis $\approx 1:2$ mit jeweils einem Dublett für Fe^{II} und Fe^{III} mit $\delta(\text{Fe}^{2+}) = 0.434 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q(\text{Fe}^{2+}) = 2.366 \text{ mm s}^{-1}$ und $\delta(\text{Fe}^{3+}) = 0.423 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q(\text{Fe}^{3+}) = 0.493 \text{ mm s}^{-1}$. Das magnetische Moment wurde zu $\mu = 3.46 \mu\text{B}$ bei $T = 300 \text{ K}$ bestimmt. Somit zeigen alle untersuchten Verbindungen lokalisierte Fe^{II}/Fe^{III}-Zentren im Festkörper.

DFT-Rechnungen des Triaktions **[Ac-6]³⁺** zeigen, dass die stabile Konformation von **[Ac-6]⁺** und **[Ac-6]²⁺** mit intramolekularen Wasserstoffbrücken zu einer gestreckten Konformation ohne Wasserstoffbrücken konvergiert. Das globale Minimum des Mono- und Dikations stellt immer noch ein Minimum für das Triaktion dar, jedoch ist dieses um 12 kJ mol^{-1} energiereicher als die offene Konformation. Zudem ist kein signifikanter Energieunterschied zwischen dem Dublett- und dem Quartett-Zustand des Triaktions auszumachen. Somit beschreibt die DFT-Rechnung **[Ac-6]⁺²⁺** als gefaltete Struktur mit Fe^{II}-Fe-Abständen zwischen 6.5 und 8.5 Å, wohingegen für **[Ac-6]³⁺** aufgrund der Coulomb-Abstoßung der geladenen Zentren, eine gestreckte Konformation mit einem berechneten Abstand der terminalen Fe^{III}-Ionen von 14.8 Å gefunden wird (Abbildung 55).

Im letzten Oxidationsschritt kommt es daher zu einer Konformationsänderung durch das Aufbrechen der Sekundärstruktur von einer gefalteten zu einer gestreckten Struktur. Aus diesem Grund kann man von einer redoxgeschalteten bzw. redoxkontrollierten Konformationsänderung sprechen, wobei sich das „Knäul“ zu einem „Draht“ entfaltet. Wenn das in den zwei- und dreikernigen Systemen gefundene Bindungsmotiv („Zick-Zack“-Struktur) mit einer 1,2'-Konformation und achtegliedrigem Wasserstoffbrücken-Ring auch in höheren Oligoferrocenamiden vorliegt, sollte aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung eine noch größere Abstandsänderung der terminalen Ferroceneinheiten vorzufinden sein, was den Einsatz als redoxkontrollierte Schalter ermöglichen könnte. Der Weg zu solchen höher molekularen Ferrocenamiden wird im nächsten Abschnitt erarbeitet.

3.4. Neue Kupplungsmethode zu amidverknüpften Oligoferrocenen

3.4.1. Synthese

Die Synthese längerkettiger, amidverbrückter Oligomere der Fca ist mittels Säurefluoridaktivierung aufgrund der verringerten Nukleophilie der Aminkomponente mit zusätzlichem elektronenziehenden Carboxylsubstituenten am Ferrocengerüst (Fca-Einheit) schwierig. Die Verschiebung des Redoxpotentials von H-Fca-OMe **H-8-OMe** zu positiveren Werten im SWV im Vergleich zu Aminoferrocen **XIV** zeigt die Abnahme der Elektronendichte der Ferroceneinheit und die damit einhergehende verringerte Reaktivität (Abbildung 57).

Zudem kann der steigende sterische Anspruch der Substituenten Einfluss auf die Reaktivität nehmen. Daher ist es notwendig, eine effizientere Kupplungsmethode zu entwickeln, um längerkettige Oligomere in Lösung oder an einer Festphase zu synthetisieren. Wichtig für eine effektive Kupplung ist die Wahl der Aktivierungsmethode, die eine möglichst schnelle Acylierung der Aminkomponente bewirken soll. Um die besten Kupplungsmethoden und -bedingungen zu finden, wurde die Reaktion von H-Fca-OMe **H-8-OMe** mit Fmoc-Fca-X bzw. Boc-Fca-X (X = F, Cl, OAt; OAt = 1-oxo-7-Aza-benzotriazol), als Benchmarkreaktion untersucht (Tabelle 3).

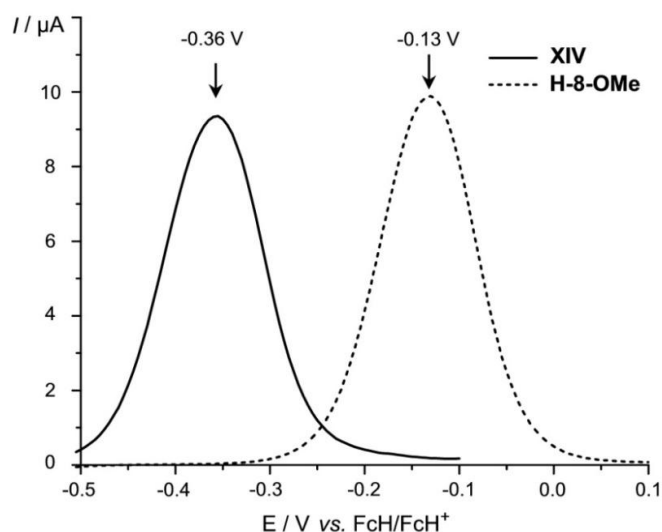


Abbildung 57: SWV der Amine **XIV** und **H-8-OMe** in CH_2Cl_2 .

3. Ergebnisse und Diskussion

H-8-OMe wurde aus Fmoc-Fca-OMe **Fmoc-8-OMe** bzw. Boc-Fca-OMe **Boc-8-OMe** durch Abspaltung der Fmoc- bzw. Boc-Schutzgruppe generiert. **Fmoc-8-OMe** wurde durch Veresterung von **Fmoc-4-F** mit MeOH in Dichlormethan in 94 % Ausbeute nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel erhalten.

Tabelle 3: Benchmarkreaktion von **SG-Fca-X** mit 1.2 Äquivalenten **H-8-OMe**.

Eintrag	SG =	X =	Additiv	Bedingungen	Ausbeute
1	Fmoc	F	2 Äq Zn	MW, 2 h, 80°C	65 %
2	Fmoc	Cl ^[a]	2 Äq Zn	MW, 2 h, 80°C	79 %
3	Fmoc	Cl ^[a]	2 Äq Zn	RT, 18 h	65 %
4	Boc	F	1 Äq DMAP	RT, 42 h	53 %
5	Boc	Cl ^[b]	2 Äq NEt ₃	RT, 20 h	67 %
6	Boc	OAt	3 Äq 2,4,6-Collidin	RT, 20 h	37 %
7	Boc	Cl ^[a]	2 Äq BSA	RT, 18 h	43 %
8	Boc	F	2 Äq 2,4,6-Collidin	MW, 2.25 h, 90°C	56 %
9	Boc	Cl ^[a]	2 Äq BSA	MW, 2 h, 80°C	48 %
10	Boc	Cl ^[a]	2 Äq Zn	MW, 2 h, 80°C	63 %
11	Boc	Cl ^[a]	2 Äq 2,4,6-Collidin	MW, 2 h, 80°C	88 %

^[a] in situ Aktivierung mit 1.1-1.2 Äq Ghosez-Reagenz; ^[b] in situ Aktivierung mit PPh₃ + CBrCl₃.

Verschiedene Aktivierungsmethoden wurden getestet, die mit der Festphasenpeptidsynthese und den verwendeten Schutzgruppen kompatibel sind, und mit der zuvor in Lösung verwendeten Säurefluoridkupplung verglichen.^[60] Die Reaktionen wurden in Dichlormethan durchgeführt, zum einen als Benchmark für die Bedingungen der Festphasensynthese bei Raumtemperatur, zum anderen als mikrowellenassistierte Reaktionen. Es zeigte sich, dass die Aktivierung als Säurechlorid, die höchsten Ausbeuten des Produkts Fmoc-Fca₂-OMe **Fmoc-10-OMe** bzw. Boc-Fca₂-OMe **Boc-10-OMe** erzielte. Zudem wurden verschiedene Reagenzien zum Abfangen der entstehenden HCl verwendet. Die Aktivierung der Fca erfolgte in situ unter nahezu neutralen Bedingungen mit dem Reagenz 1-(Chloro-*N,N*-trimethyl-1-propen-1-amin) (Ghosez-Reagenz^[188]), welches mit allen verwendeten Schutzgruppen kompatibel ist (Abbildung 58). Während **Boc-4-F** problemlos Aminoferrocen **XIV** in über 80 % Ausbeute innerhalb weniger Stunden acylierte, fand der entsprechende Umsatz mit **H-8-OMe** nur zu 53 % nach 42 h statt (Tabelle 3, Eintrag 4). Dies belegt experimentell die geringere Reaktivität von **H-8-OMe** verglichen mit Aminoferrocen **XIV**. Während der Aktivierung und Kupplung der in situ generierten Säurechloride

wurde auch die Bildung der Fca-Anhydride beobachtet, worauf in Kapitel 3.5. weiter eingegangen wird.

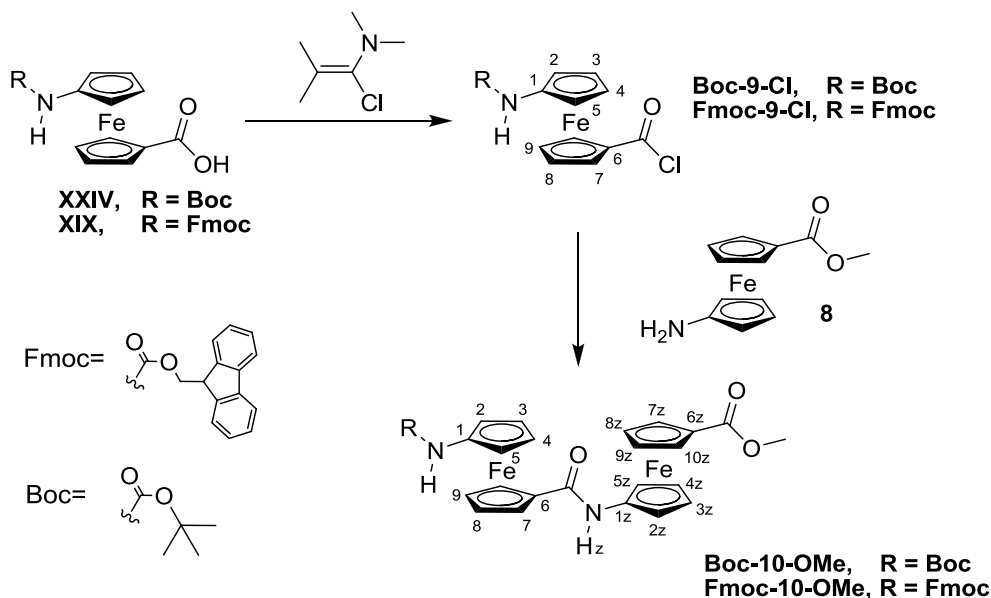


Abbildung 58: Schema der Synthese von **Boc-10-OMe** und **Fmoc-10-OMe**.

Boc-Fca-OH bzw. Fmoc-Fca-OH wurden mit einem leichten Überschuss an Ghosez-Reagenz aktiviert (1.1-1.2 Äq), um die entsprechenden Säurechloride Boc-Fca-Cl **Boc-9-Cl** bzw. Fmoc-Fca-Cl **Fmoc-9-Cl** in situ zu generieren. Um die Bildung des Säurechlorids nachzuweisen, wurde die Reaktion von Ac-Fca-OH **XVII** mit Ghosez-Reagenz in CDCl_3 im NMR-Röhrchen verfolgt. Der quantitative Umsatz zu Ac-Fca-Cl **Ac-9** wurde ^{13}C -NMR-spektroskopisch belegt: sowohl die C6-COOH-Resonanz bei 74.0 ppm und die COOH-Resonanz bei 172.5 ppm des Eduktes Ac-Fca-OH^[58] **XVII** nehmen ab, und es erscheinen die C6-COCl- und die COCl-Resonanzen bei 75.7 ppm bzw. 169.0 ppm. Zudem sind keine Resonanzen des Anhydrids bei 69.9 ppm und 169.4 ppm zu beobachten (siehe Kapitel 3.5.1.).

Die Kupplung zu **Fmoc-10-OMe** lieferte meist bessere Ausbeuten, als die entsprechende zu **Boc-10-OMe** (siehe Tabelle 3). Grund hierfür könnte sein, dass die entstehende HCl nicht effektiv genug neutralisiert wurde. Der Einsatz von 2,4,6-Collidin, als auch von Zink-Pulver als HCl-Fänger, lieferte deutlich bessere Ausbeuten an **Boc-10-OMe** bzw. **Fmoc-10-OMe**, als der Einsatz von *N,O*-

Bis(trimethylsilyl)acetamid (BSA), welches in früheren Arbeiten in Kombination mit Säurefluoriden als geeignetes Additiv bei der Peptidkupplung beschrieben wurde.^[189] BSA silyliert das Amin, und setzt damit die Basizität und die Nukleophilie der Aminkomponente weiter herab, wodurch die geringen Ausbeuten an **Boc-10-OMe** und **Fmoc-10-OMe** erklärt werden können (Tabelle 3, Eintrag 7 und 9). Die beste Methode zur Synthese von **Boc-10-OMe** bzw. **Fmoc-10-OMe**, stellt somit die in situ-Aktivierung der Boc- und Fmoc-geschützten Fca mit Ghosez-Reagenz und Kupplung mit **H-8-OMe** in einer mikrowellenassistierten Reaktion in Gegenwart eines HCl-Abfangreagenzes wie 2,4,6-Collidin oder Zn-Pulver dar.

3.4.2. Strukturelle und spektroskopische Charakterisierung im Festkörper

Fmoc-8-OMe kristallisiert aus Diethylether bei 20°C in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei unabhängigen Molekülen **Fmoc-8-OMe(A)** und **Fmoc-8-OMe(B)** in der Elementarzelle. Die Substituenten beider Moleküle sind in einer 1,1'-Konformation angeordnet (Abbildung 59). Es werden Dimere aus **Fmoc-8-OMe(A)** und **Fmoc-8-OMe(B)** mittels zweier intermolekularer Wasserstoffbrücken $\text{NH}\cdots\text{CO}$ zwischen dem Carbamat-NH-Proton und der CO-Esterfunktion des Nachbarmoleküls ausgebildet. Die $\text{N}\cdots\text{O}$ -Abstände unterscheiden sich geringfügig ($\text{N51}\cdots\text{O43}$: 2.882 Å; $\text{N31}\cdots\text{O103}$: 2.864 Å). Das Strukturmotiv mit der Ausbildung von Dimeren ist ähnlich dem von Ac-Fca-OMe **XXVIII**^[190] und H-Fca-OMe **H-8-OMe** mit $\text{N}\cdots\text{O}$ 2.934 Å bzw. 3.029 Å (siehe unten). Die CO-Gruppe der Carbamatfunktion ist nicht an der Ausbildung von Wasserstoffbrücken beteiligt. Das Festkörper-IR-Spektrum zeigt eine einzige Bande bei $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3310 \text{ cm}^{-1}$ für die NH-Streckschwingung, so dass im Festkörper alle NH-Gruppen in Wasserstoffbrücken involviert sind. In Dichlormethanolösung liegen freie NH-Gruppen ($\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3427 \text{ cm}^{-1}$) vor und die $\text{CO}_{\text{Carbamat/Ester}}$ -Valenzschwingungen sind zu höheren Wellenzahlen verschoben (CsI: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1699, 1695 \text{ cm}^{-1}$, CH_2Cl_2 : $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1711 \text{ cm}^{-1}$), was für die Beteiligung an intermolekularen $\text{NH}\cdots\text{CO}_{\text{Carbamat/Ester}}$ -Wasserstoffbrücken im Festkörper, nicht jedoch in Lösung spricht.

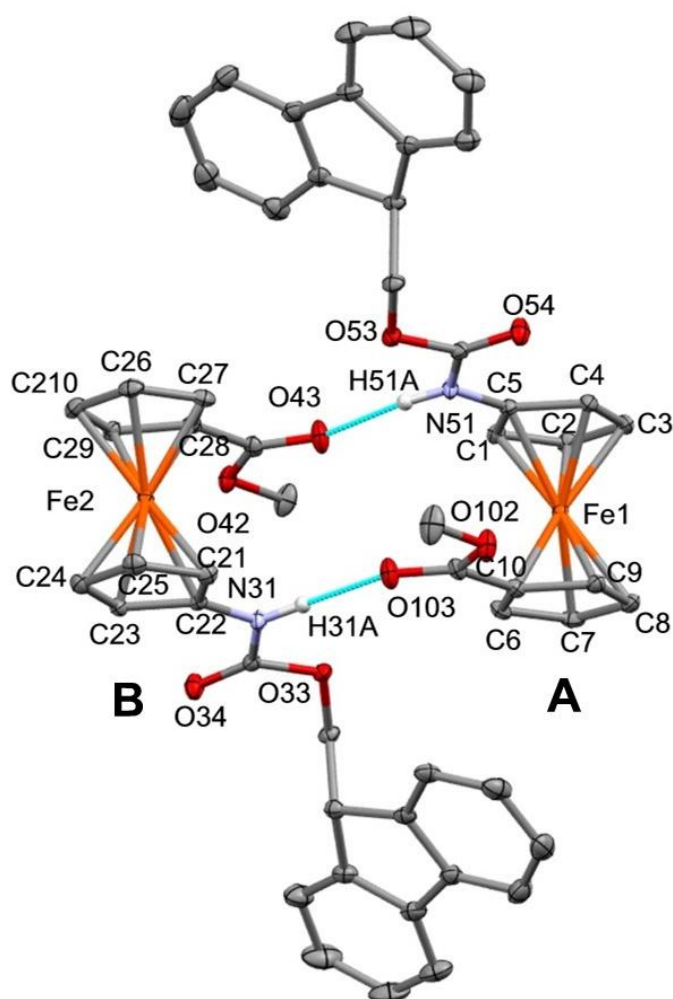


Abbildung 59: Molekülstruktur von **Fmoc-8-OMe** im Kristall mit intermolekularer Anordnung (ohne CH-Wasserstoffatome).

Verbindung **H-8-OMe** wurde bereits früher spektroskopisch charakterisiert, jedoch konnten Butler und Quale nur einen verzwilligten Kristall erhalten, dessen Strukturaufklärung und Verfeinerung nicht gelang.^[139] Im Folgenden wird daher die Molekülstruktur der Verbindung **H-8-OMe** im Kristall beschrieben. **H-8-OMe** kristallisiert aus einer Essigsäureethylester-Lösung in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ in Form von orange-roten Quadern. Moleküle von **H-8-OMe** bilden zentrosymmetrische Dimere, wie von Butler und Quale postuliert (Abbildung 60). Die Substituenten sind in einer 1,1'-Konformation angeordnet. Die NH-Protonen wurden der Differenz-Fourier-Karte entnommen und frei verfeinert. Es werden sowohl intramolekulare N1H2 $\cdots$ O1-Kontakte, als auch intermolekulare N1H1 $\cdots$ O2-Wasserstoffbrücken mit einem N1 $\cdots$ O1-Abstand von 3.319 Å und einem N1 $\cdots$ O2-

3. Ergebnisse und Diskussion

Abstand von 3.029 Å gefunden. Zum Vergleich bildet 1,1'-Diaminoferrocen **II** ebenfalls Dimere, jedoch zwischen zwei symmetrieunabhängigen Molekülen in der Elementarzelle, wobei der N...N-Abstand mit 3.10 und 3.26 Å größer als der intermolekulare N1...O2-Abstand in **H-8-OMe** ist.^[140] Die beiden unabhängigen Moleküle liegen in **II** in einer 1,1'- bzw. in einer 1,2'-Konformation vor, was die unterschiedlichen N...N-Abstände erklärt.

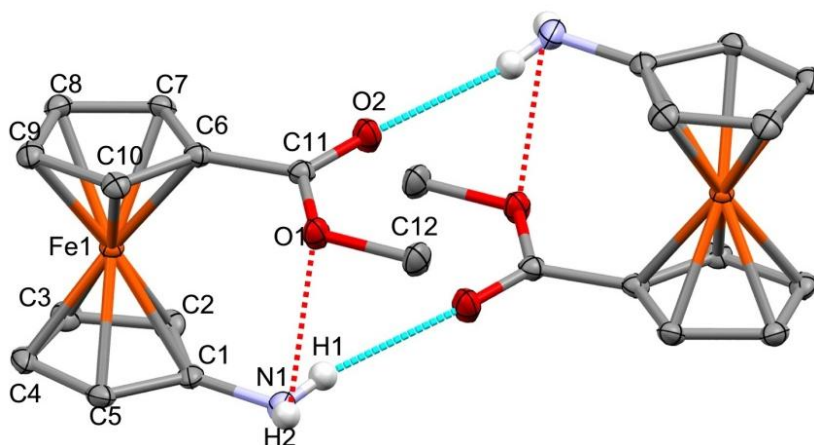


Abbildung 60: Molekülstruktur von **H-8-OMe** im Kristall mit intermolekularer Anordnung (ohne CH-Wasserstoffatome).

Die zweikernige Verbindung **Boc-10-OMe** kristallisiert aus einer Dichlormethan/Petrolether 40-60°C Lösung bei 4°C in der Raumgruppe $P2_1/c$. Intramolekulare Wasserstoffbrücken liegen im Gegensatz zu **Boc-5** (ohne Methylestergruppe) nicht vor, jedoch sind die Amid- und die Carbamatgruppe an intermolekularen Kontakten beteiligt, die Estergruppe dagegen nicht. Es werden zwei intermolekulare NH...OC-Wasserstoffbrücken zwischen den NH-Protonen H10A bzw. H62A und dem Akzeptoratom O63 ($x, -y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$) eines Nachbarmoleküls ausgebildet (Abbildung 61). Der N101...O63-Abstand ist mit 3.302 Å deutlich kürzer als der N62...O63-Abstand mit 3.589 Å. Somit liegen im Kristall stärkere und schwächere Wasserstoffkontakte vor. Die Ferroceneinheiten sind in einer 1,1'-Konformation angeordnet und es werden Ketten entlang der kristallographischen c-Achse ausgebildet. Die verwandte Verbindung Ac-Fca₂-NHCH₃ bildet ebenfalls nur intermolekulare Wasserstoffbrücken im Festkörper aus, jedoch sind die N...O-Abstände mit 2.74(2), 2.80(2) und 2.90(2) Å sehr viel kürzer als in **Boc-10-OMe**.^[141]

Das Festkörper-IR-Spektrum von **Boc-10-OMe** zeigt für die NH-Streckschwingung eine starke Bande bei $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3401 \text{ cm}^{-1}$, was für das Vorliegen freier bzw. schwach gebundener NH-Protonen spricht. Die Schulter bei $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3303 \text{ cm}^{-1}$ zeigt zudem das Vorliegen stärker gebundener NH-Protonen. Die CO-Streckschwingungen der potentiellen Wasserstoffakzeptoren sind bei $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1721, 1713, 1699$ und 1642 cm^{-1} zu finden, wobei die Werte für das Vorliegen der Carbamatfunktion sowohl in einer cisoiden ($\tilde{\nu}(\text{CO}_{\text{Carbamat}}) = 1721 \text{ cm}^{-1}$), als auch in der transoiden Form ($\tilde{\nu}(\text{CO}_{\text{Carbamat}}) = 1699 \text{ cm}^{-1}$) im mikrokristallinen Festkörper sprechen.

In Dichlormethanolösung sind Banden für die Wasserstoffdonoren bei $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3431$ und 3312 cm^{-1} und für die Akzeptoren bei $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1707$ und 1664 cm^{-1} zu beobachten. Dies spricht für das Vorliegen einer freien NH-Gruppe und einer intramolekularen Wasserstoffbrücke $\text{NH} \cdots \text{CO}_{\text{Carbamat/Ester}}$ in Lösung, ähnlich wie dies für **Boc-5** gefunden wurde (siehe Abschnitt 3.4.3.).

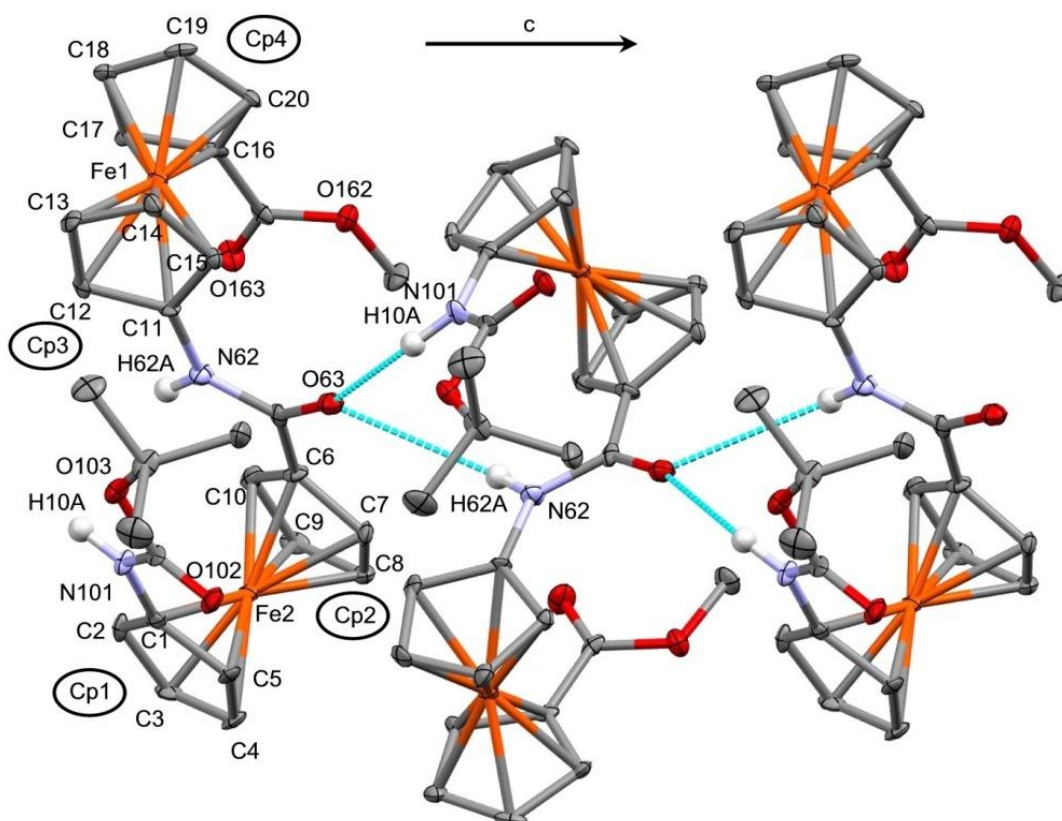


Abbildung 61: Molekülstruktur von **Boc-10-OMe** im Kristall mit intermolekularer Anordnung (ohne CH-Wasserstoffatome).

3. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4: ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungs-/Torsionswinkel (°) der Verbindungen **Fmoc-8-OMe**, **8** und **Boc-10-OMe**.

	d(N-H)	d(H···O)	$\alpha(\text{NH}\cdots\text{O})$	d(N···O)	O	Symmetrie- operation	Torsions- winkel
Fmoc-8-OMe	–	–	–	–	–		–
N51-H51A	0.860	2.082	154.6	2.882	O43	[x, y-1, z]	–
N31-H103	0.860	2.054	156.7	2.864	O103	[x, y+1, z]	–
C22-Cp-Cp-C24 ^[a]	–	–	–	–	–		–11.5
H-8-OMe	–	–	–	–	–		–
N1-H2	0.764	2.278	167.9	3.029	O2	[-x, -y, -z+1]	–
N1-H1	0.886	2.887	111.7	3.319	O1		
C1-Cp-Cp-C6	–	–	–	–	–		8.6
Boc-10-OMe	–	–	–	–	–		–
N62-O63	0.880	2.867	140.27	3.589	O63	[x, -y+½, z-½]	–
N101-H10A	0.880	2.536	145.9	3.302	O63	[x, -y+½, z-½]	–
C11-Cp3-Cp4-C16 ^[a]	–	–	–	–	–		–6.5
C1-Cp1-Cp2-C6 ^[a]	–	–	–	–	–		5.7
Cp1-Cp2-Cp3-Cp4 ^[a]	–	–	–	–	–		–149.7

^[a] Cp entspricht dem Zentroid des Cp-Ringes.

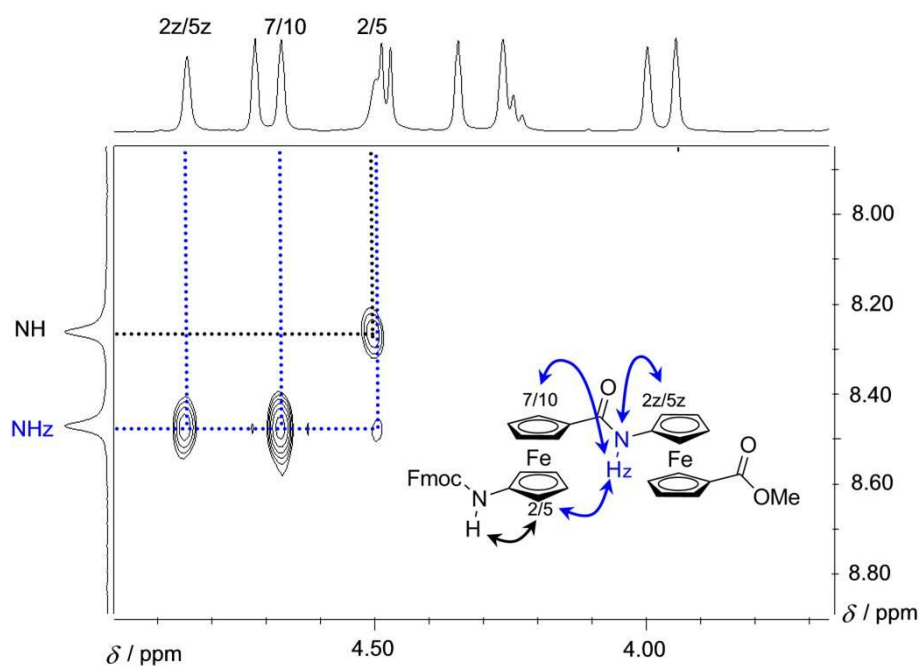
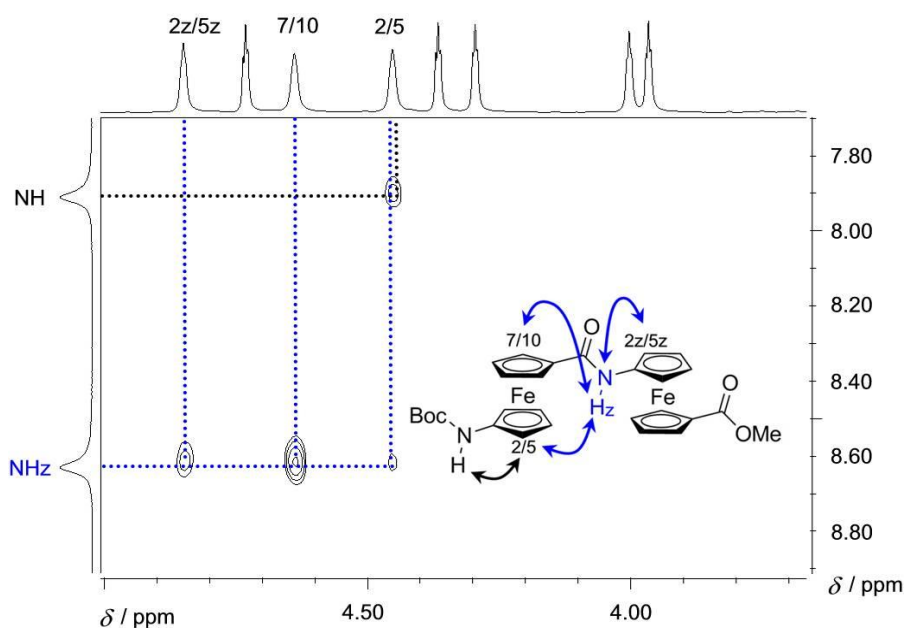
Das IR-Spektrum von **Fmoc-10-OMe** zeigt im Festkörper mehrere Banden für die NH-Streckschwingung bei 3421, 3377 und 3320 cm⁻¹. Dies spricht für das Vorliegen von freien und gebundenen NH-Gruppen. Die CO-Streckschwingungen sind bei $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1735, 1713, 1700, 1650$ und 1632 cm⁻¹ zu finden. Die Carbamatfunktion liegt somit im mikrokristallinen Festkörper sowohl in der transoiden, als auch in der cisoiden Form vor ($\tilde{\nu}(\text{CO})_{\text{Carbamat}} = 1700$ und 1735 cm⁻¹). In Lösung sind für **Fmoc-10-OMe** Banden für gebundene und nicht gebundene NH-Protonen bei $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3426$ und 3319 cm⁻¹ und zwei CO-Banden bei $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1714$ und 1665 cm⁻¹ zu finden, was auch hier für die Beteiligung von CO_{Carbamat} an einer intramolekularen Wasserstoffbrücke NH···CO_{Carbamat} spricht wie bei **Boc-5** (Abschnitt 3.4.3.).

3.4.3. Konformationsanalyse in Lösung

Fmoc-8-OMe zeigt wie erwartet keine Vorzugskonformation in CDCl₃-Lösung. Es wird nur ein NOE-Kontakt des Carbamatprotons ($\delta = 6.23$ ppm) zu H2/5 des benachbarten Cyclopentadienyl-Ringes im NOESY-Spektrum beobachtet. Zudem zeigt das IR-Spektrum in Dichlormethan-Lösung nur eine Bande für die NH-

Streckschwingung bei 3440 cm^{-1} , die für das Vorliegen freier NH-Gruppen charakteristisch ist.

Im Gegensatz dazu finden sich für die zweikernigen Ferrocenamide **Boc-10-OMe** und **Fmoc-10-OMe** Vorzugskonformation in $[D]_8$ -THF Lösung (Abbildung 62 und Abbildung 63).



3. Ergebnisse und Diskussion

Das NH-Carbat-Proton zeigt für **Boc-10-OMe** ($\delta = 7.91$ ppm) und für **Fmoc-10-OMe** ($\delta = 8.26$ ppm) wie erwartet einen Kreuzpeak zu H2/5. Das Amidproton NHz (**Boc-10-OMe**: $\delta = 8.63$ ppm; **Fmoc-10-OMe**: $\delta = 8.47$ ppm) weist dagegen neben den zwei zu erwartenden Kreuzsignalen zu H7/10 (stark) und H2z/5z (mittel) ein weiteres schwaches Signal zu H2/5 auf, wie dies bereits bei **Boc-5** in Abschnitt 3.3.3. beschrieben wurde. Dies spricht für eine intramolekulare Wasserstoffbrücke und eine 1,2'-Konformation des Ferrocengerüsts, und steht im Gegensatz zur Festkörperstruktur von **Boc-10-OMe** ohne intramolekulare Wasserstoffbrücke und 1,1'-Konformation. Die im Vergleich zu CD_2Cl_2 stark tieffeldverschobenen NH-Carbatresonanzen von **Boc-10-OMe** bzw. **Fmoc-10-OMe** sprechen für die Koordination von THF an die NH-Protonen der Carbatfunktionen in $[\text{D}_8]\text{-THF}$ Lösung (CD_2Cl_2 : $\delta = 6.32$ bzw. 6.72 ppm; $[\text{D}_8]\text{-THF}$: $\delta = 7.91$ bzw. 8.26 ppm).

Die DFT-optimierten Geometrien von **Fmoc-10-OMe** und **Boc-10-OMe** (*t*-Butyl- bzw. Fluorenyl- CH_2 -Gruppe durch eine Methyl-Gruppe ersetzt) stützen das Vorliegen dieses Strukturmotivs, da die entsprechende Konformation um 12 kJ mol^{-1} gegenüber der 1,2'-Konformation mit sechsgliedrigem Ring und zwei Wasserstoffbrücken, und um 14 kJ mol^{-1} gegenüber der gestreckten Konformation stabilisiert ist. Die 1,1'-Konformationen mit sechs- bzw. achtegliedrigen Ringen konvergieren zu Konformationen ohne Wasserstoffbrücke mit Ferrocenstapeln, die um $\approx 10/12 \text{ kJ mol}^{-1}$ destabilisiert sind (Abbildung 64).

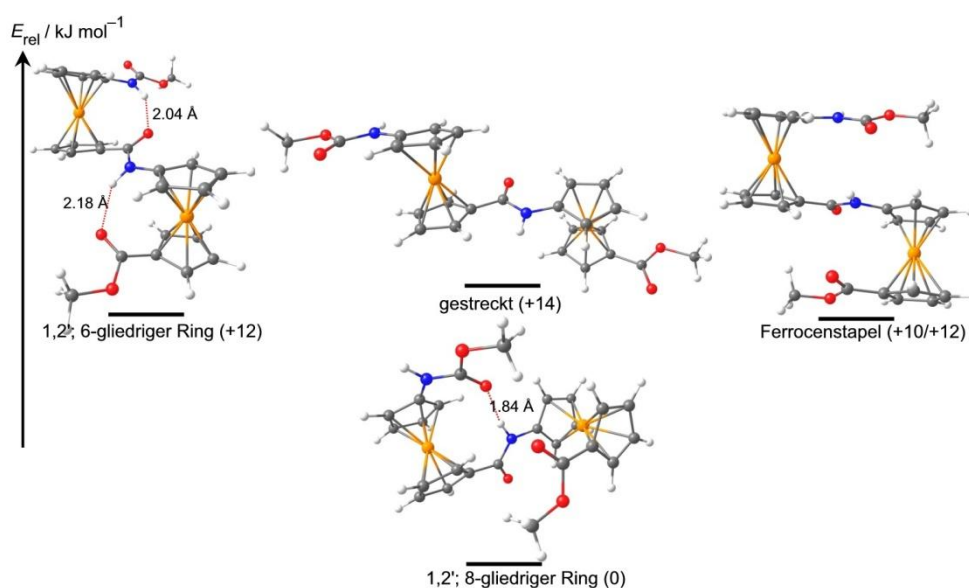


Abbildung 64: DFT-optimierte Geometrien verschiedener Konformationen von **Boc-10-OMe** (*t*-Butyl gegen Methyl ausgetauscht) und deren relative Energien.

3.4.4. Elektrochemie

Die einkernige Verbindung **Fmoc-8-OMe** zeigt im SWV eine reversible Einelektronenredoxwelle bei einem Potential von $E_{1/2} = 125$ mV. Für **Boc-10-OMe** und **Fmoc-10-OMe** werden dagegen zwei reversible Einelektronenprozesse mit einem Potentialunterschied von $\Delta E_{1/2} = 175$ mV bzw. 160 mV (Abbildung 65) beobachtet. Gründe für den Potentialunterschied sind in den elektronischen und elektrostatischen Wechselwirkungen der Eisenzentren zu sehen. Die geringfügig unterschiedliche Substitution der beiden Ferroceneinheiten in **Boc-10-OMe** und **Fmoc-10-OMe** (vgl. NH_{Amid} , $\text{NH}_{\text{Carbamat}}$ und CO_{Amid} , CO_{Ester}) hat keinen starken Einfluss auf das Redoxpotential der jeweiligen Einheit. Interessanterweise entspricht der Mittelwert der beiden Halbwellenpotentiale beinahe dem Potential der einkernigen Verbindung **Fmoc-8-OMe**. Ein analoges Phänomen wurde bereits von Nakamura bei der Untersuchung des zweikernigen Ferrocenderivats Ac-Fca₂-NHMe beschrieben.^[141]

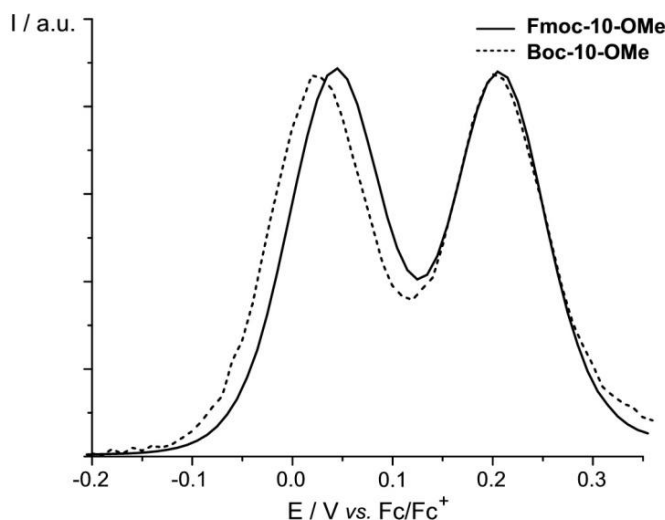


Abbildung 65: SWV von **Boc-10-OMe** und **Fmoc-10-OMe** in CH_2Cl_2 .

3.4.5. Präparative Oxidation zu gemischt-valenten Systemen

Die chemische Oxidation von **Boc-10-OMe** erfolgte mit $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ in Dichlormethan (Abbildung 66). Bei der Zugabe eines Äquivalents Ag^+ entsteht eine charakteristische Ferrociniumbande bei $\lambda = 803$ nm ($\epsilon = 645 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Im NIR-Bereich entstehen zwei wenig intensive und breite Banden bei $\lambda = 1178$ nm ($\epsilon = 107 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und bei $\lambda = 2196$

3. Ergebnisse und Diskussion

nm ($\varepsilon = 80 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Erstere kann der zu erwartenden IVCT-Bande der gemischt-valenten Spezies **[Boc-10-OMe]⁺** zugeordnet werden. Bei Zugabe eines weiteren Äquivalents Ag^+ intensiviert sich die Ferrociniumbande und wird geringfügig zu $\lambda = 790 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 1075 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) blauverschoben. Die IVCT-Bande ist aufgrund der Oxidation aller Fe^{II} - zu Fe^{III} -Zentren verschwunden. Die langwellige NIR-Bande bei $\lambda \approx 2196 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 58 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) bleibt dagegen bestehen und kann auf einen metallzentrierten dd-Übergang mit geringem CT-Charakter in der *N*-substituierten Ferrociniumeinheit zurückgeführt werden (siehe folgenden Abschnitt 3.5.). Über die IVCT-Bande der gemischt-valenten Spezies, konnte durch Gaußentfaltung die elektronische Kopplungskonstante $H_{\text{ab}} = 215 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ ($\varepsilon = 106 \pm 5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{max}} = 8386 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu_{1/2} = 6084 \text{ cm}^{-1}$, $d(\text{Fe} \cdots \text{Fe}) = 7 \pm 0.5 \text{ \AA}$) bestimmt werden (Robin und Day Klasse II). Diese liegt in **[Boc-10-OMe]⁺** geringfügig höher als die für die in Abschnitt 3.3. bestimmten Verbindungen **[7]⁺**, **[Fmoc-5]⁺**, **[Ac-6]⁺**, **[Ac-6]²⁺** mit unsymmetrisch substituierten Redoxzentren und $H_{\text{ab}} = 140\text{-}200 \pm 15\text{-}20 \text{ cm}^{-1}$. Zudem zeigt sich, je unsymmetrischer die Substitution der Ferroceneinheiten in den gemischt-valenten Verbindungen ist, desto energiereicher die IVCT-Bande der Monokationen ($\lambda_{\text{max}}(\text{[Boc-10-OMe]}^+) = 1178 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}(\text{[Ac-6]}^+) = 1055 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max}}(\text{[Fmoc-5]}^+) = 1036 \text{ nm}$). Dies steht im Einklang mit der Marcus-Theorie (Abbildung 67).

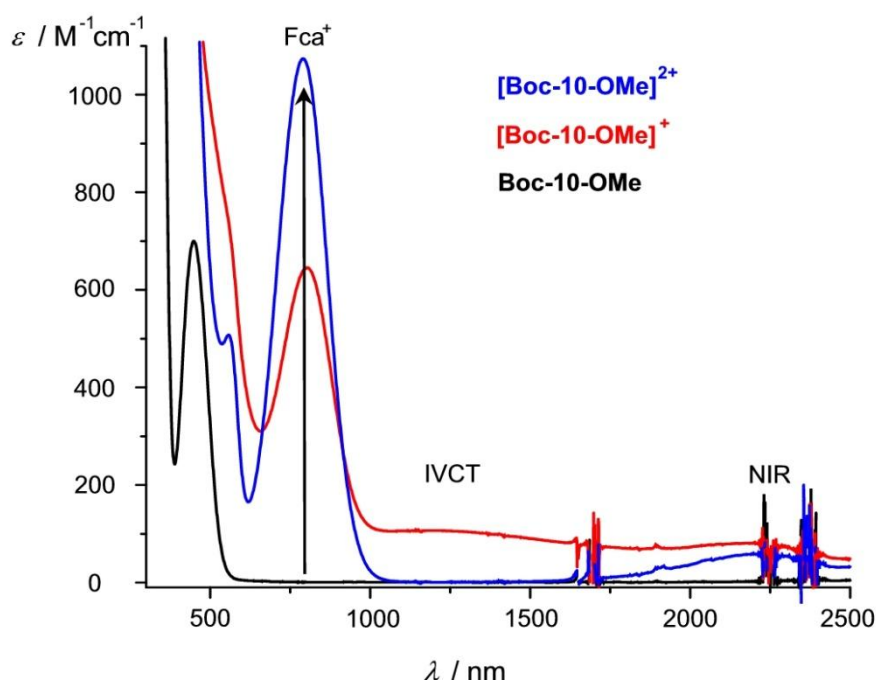


Abbildung 66: UV/Vis/NIR-Spektren von **Boc-10-OMe** und **[Boc-10-OMe]⁺²⁺** in CH_2Cl_2 .

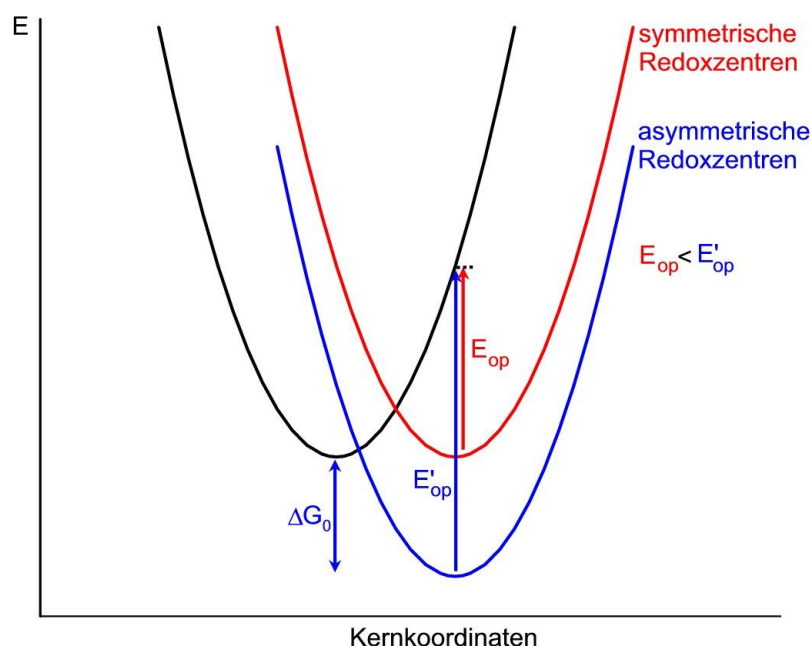


Abbildung 67: Schema des optischen Elektronentransfers in (un)symmetrisch substituierten Diferrocenamiden anhand von Potentialkurven bei gleicher horizontaler Verschiebung.

Im Gegensatz zu den in Abschnitt 3.3. beschriebenen unsymmetrischen Verbindungen **Boc-4**, **Ac-6** und **Fmoc-6** ist nicht augenscheinlich, welche Einheit in der symmetrisch substituierten Verbindung **Boc-10-OMe** im ersten Prozess oxidiert wird. Um Einblicke in den ersten Oxidationsprozess von **Boc-10-OMe** zu erhalten, wurde der Oxidationsverlauf $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisch verfolgt. Da das Redoxpotential von Iod nicht für die Oxidation der Fca-Zentren in **Boc-10-OMe** ausreicht, wurde **Boc-10-OMe** mit $[\text{Thianthrenium}][\text{BF}_4]$ ^[80, 191-194] ($E_{1/2} = 0.86 \text{ V}$ gegen $\text{FcH}/[\text{FcH}]^+$)^[80] in CD_2Cl_2 partiell oxidiert. Die Menge des zugegebenen Schwefelradikals wurde durch die Integration der Protonensignale der neutralen Schwefelverbindung Thianthren bestimmt. Unter diesen Bedingungen werden die Protonen des *N*-terminalen Ferrocens ($\text{H}2/5$, $\text{H}3/4$, $\text{H}7/10$ und $\text{H}8/9$) und der NH -Protonen stark paramagnetisch verbreitert und verschoben. Die Cp-Protonen werden tieffeld- und die NH -Protonen hochfeldverschoben. Dagegen werden die Protonen der *C*-terminalen Einheit ($\text{H}2/5_z$, $\text{H}3/4_z$, $\text{H}7/10_z$, $\text{H}8/9_z$ und OCH_3) kaum beeinflusst (Abbildung 68). Die Beobachtungen erlauben die Vermutung einer Valenzlokalisierung des Fe^{III} -Zentrums an der *N*-terminalen Einheit in $[\text{Boc-10-OMe}][\text{BF}_4]$ in CD_2Cl_2 -Lösung.

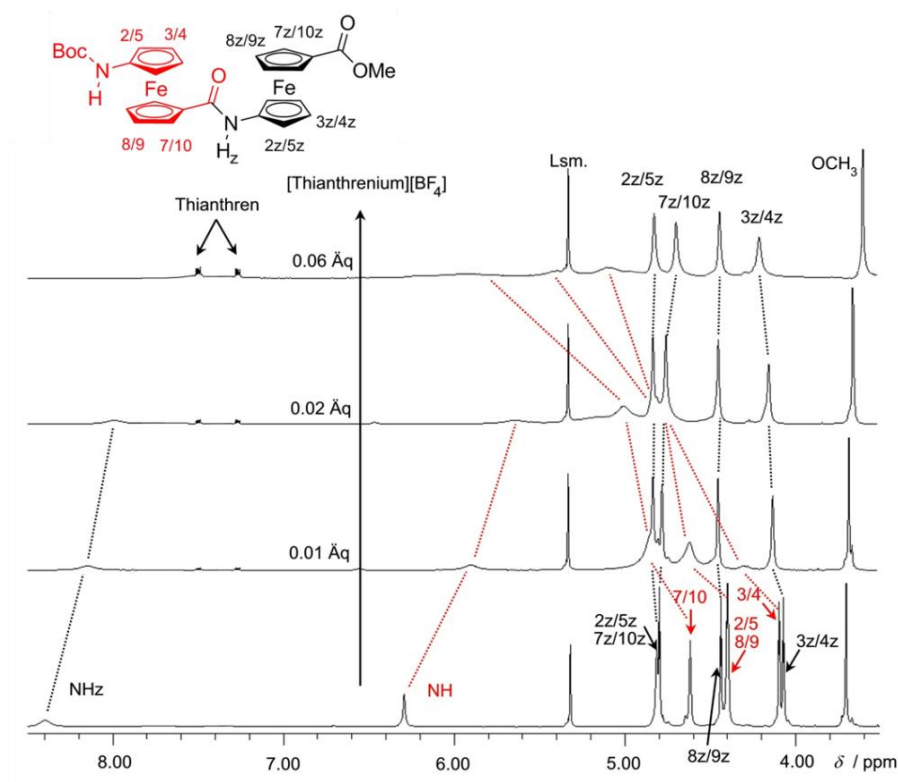


Abbildung 68: ^1H -NMR-Spektren von **Boc-10-OMe** während der partiellen Oxidation mit $[\text{Thianthrenium}][\text{BF}_4]$ in CD_2Cl_2 .

Die Durchführung des gleichen Experimentes mit dem Oxidationsmittel $[\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3][\text{SbCl}_6]$ („Magic Blue“, $E_{1/2} = 0.70 \text{ V}$ gegen $\text{FcH}/[\text{FcH}]^+$)^[80] in CD_2Cl_2 führt in den ^1H -NMR-Spektren zur paramagnetischen Verschiebung und Verbreiterung der Resonanzen *beider* Fca-Einheiten (Abbildung 69). Dies kann durch schnell austauschende $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentren in $[\text{Boc-10-OMe}][\text{SbCl}_6]$ auf der NMR-Zeitskala erklärt werden, die zu einer Mittelung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum führen.

Der Wechsel des Gegenions zu dem schwach-koordinierenden Anion $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ führt bei der partiellen Oxidation von **Boc-10-OMe** mit $[\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ^[195] in nicht koordinierendem CD_2Cl_2 zur gleichen Beobachtung wie für das $[\text{SbCl}_6]^-$ -Gegenion (Abbildung 70).

Dagegen wird bei Einsatz des gleichen Oxidationsmittels in $[\text{D}_8]$ -THF die Koordination von THF an $\text{NH}_{\text{Carbamate}}$ beobachtet [$\delta(\text{NH}_{\text{Carbamate}}) = 7.91 \text{ ppm}$ in $[\text{D}_8]$ -THF und $\delta(\text{NH}_{\text{Carbamate}}) = 6.32 \text{ ppm}$ in CD_2Cl_2]. Während der partiellen Oxidation mit $[\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ werden nur die *N*-terminalen Fca-Resonanzen paramagnetisch verschoben und verbreitert (Abbildung 71). Dies lässt sich durch eher lokalisierte $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Valenzen erklären, mit Fe^{III} an der *N*-terminalen Einheit.

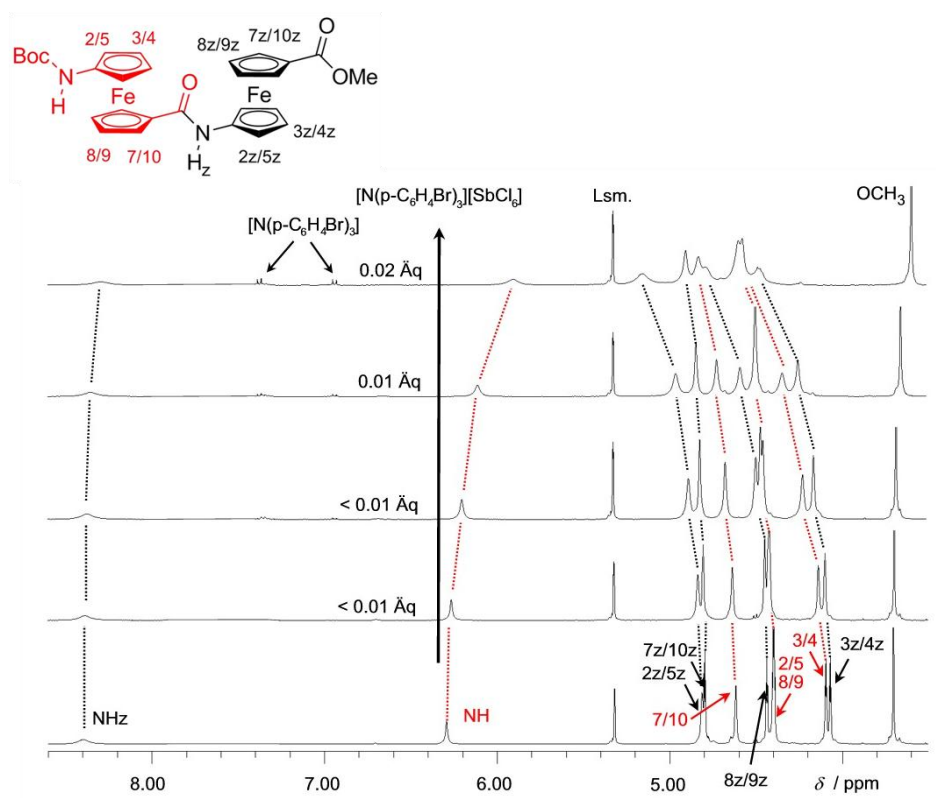


Abbildung 69: ^1H -NMR-Spektren von **Boc-10-OMe** während der partiellen Oxidation mit $[\text{N}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3][\text{SbCl}_6]$ („Magic Blue“) in CD_2Cl_2 .

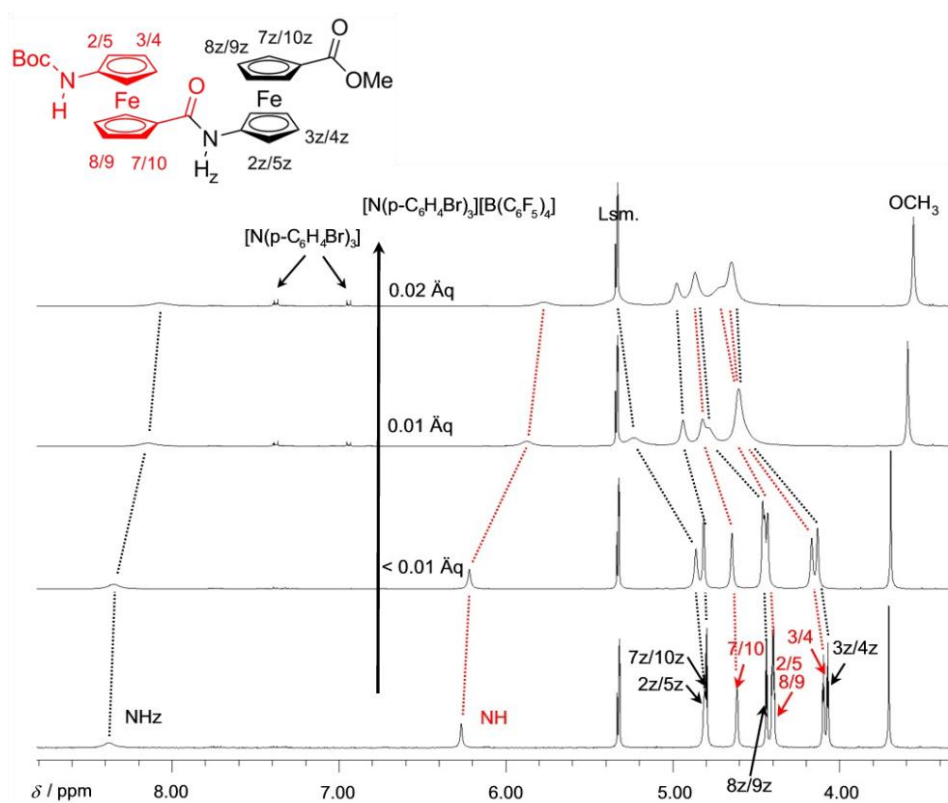
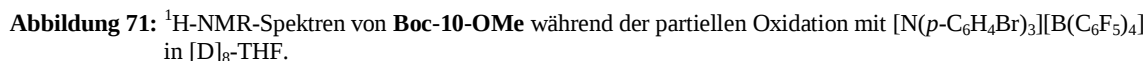


Abbildung 70: ^1H -NMR-Spektren von **Boc-10-OMe** während der partiellen Oxidation mit $[\text{N}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in CD_2Cl_2 .



Um zu ergründen, ob auch konformative Effekte eine Rolle bezüglich des Oxidationsortes spielen, wurden DFT-Rechnungen des gemischt-valenten Kations **[Boc-10-OMe]⁺** (*t*-Butyl gegen Methyl ausgetauscht) durchgeführt. Diese sprechen für eine starke Stabilisierung des achtgliedrigen Ringmotivs mit 1,2'-Konformation gegenüber allen anderen Konformationen. Die 1,2'- und die 1,1'-Konformationen mit sechsgliedrigen Ringmotiven sind um 25 und 28 kJ mol⁻¹, die 1,1'-Konformation mit achtgliedrigem Ring um 29 kJ mol⁻¹ und die gestreckte Konformation um 57 kJ mol⁻¹ destabilisiert. In den Konformeren mit achtgliedrigen Ringen werden durch NBO-Analysen und Cp^{III}-Fe-Abstände die Fe^{III}-Zentren den C-terminalen Fca-Einheiten zugeordnet, in den Konformeren mit sechsgliedrigen Ringen und der gestreckten Konformation dagegen die N-terminalen Einheiten (Abbildung 72). Durch geringe konformative Änderungen werden somit in der Gasphase verschiedene Valenzen in den „ähnlichen“ Fca-Einheiten beobachtet.

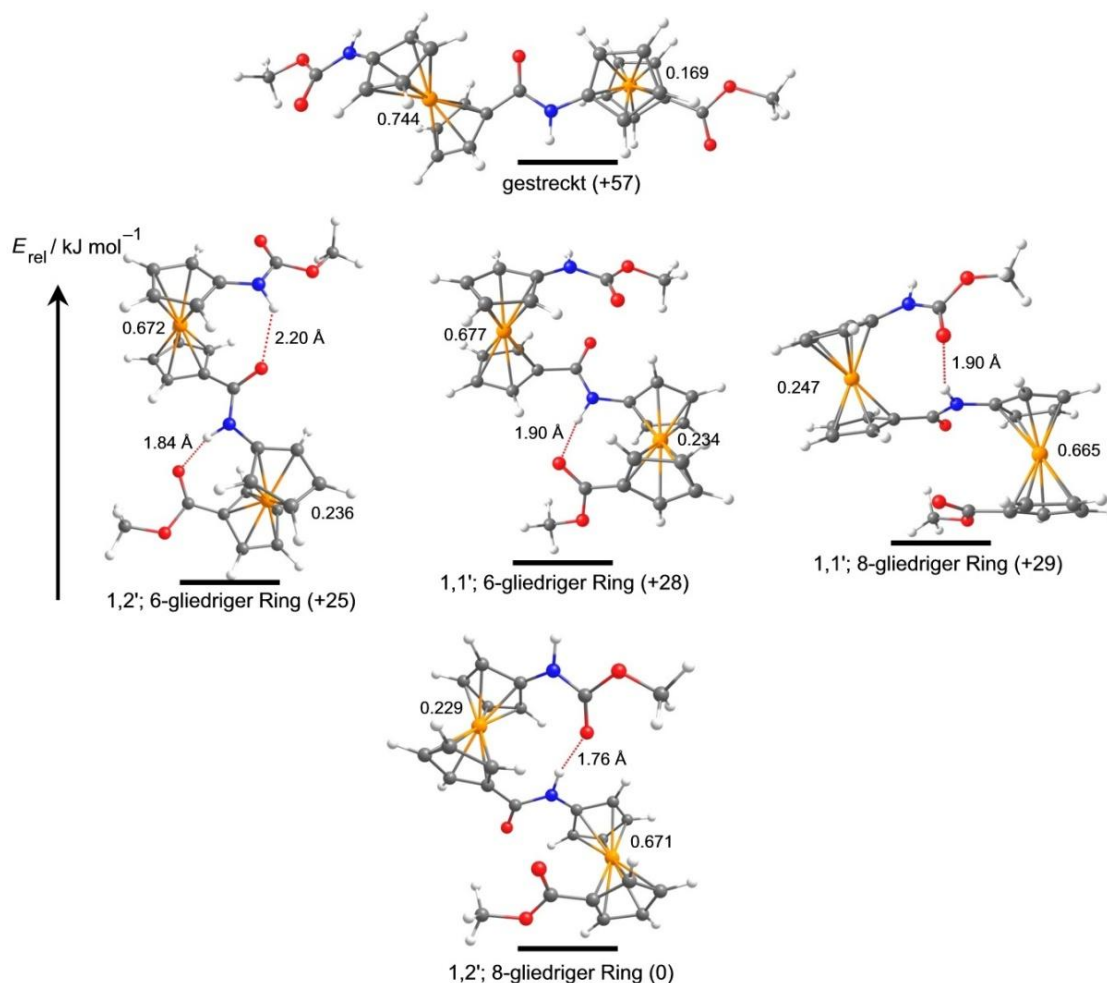


Abbildung 72: DFT-optimierte Geometrien verschiedener Konformationen von $[\text{Boc-10-OMe}]^+$ (*t*-Butyl gegen Methyl ersetzt), relative Energien und NBO-Analysen der Eisenzentren.

Nach NMR-Experimenten handelt es sich wie gezeigt um Fe^{III} am *N*-Terminus mit $[\text{BF}_4]^-$ -Gegenion in CD_2Cl_2 und $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Gegenion in $[\text{D}_8]$ -THF. Dagegen werden schnell austauschende $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Valenzen mit $[\text{SbCl}_6]^-$ - und $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Gegenion in CD_2Cl_2 gefunden. Daher spielen offensichtlich das Gegenion und das Lösungsmittel eine wichtige Rolle im Verhalten der gemischt-valenten amidverknüpften Diferrocene. Die Koordination von Anionen an Ferrocen- oder Ferrociniumverbindungen mit Amid- oder Harnstoff-Funktionen findet häufig Einsatz bei der elektrochemischen Erkennung in Anionensensoren (siehe Abschnitte 2.6. und 3.2.).

Um den experimentell beobachteten Einfluss des Gegenions auf die Ladungsverteilung in Boc-10-OMe^+ in der Gasphase zu belegen, wurden die DFT-optimierten Geometrien von $[\text{Boc-10-OMe}][\text{BF}_4]$ mit koordiniertem $[\text{BF}_4]^-$ -Anion (Kontaktionenpaar) am *N*-

3. Ergebnisse und Diskussion

Terminus als 1,2'-Konformationen mit achteckrigem Ring (*t*-Butyl gegen Methyl ausgetauscht) ermittelt und die NBO-Ladungen der Eisenzentren berechnet (Abbildung 73).

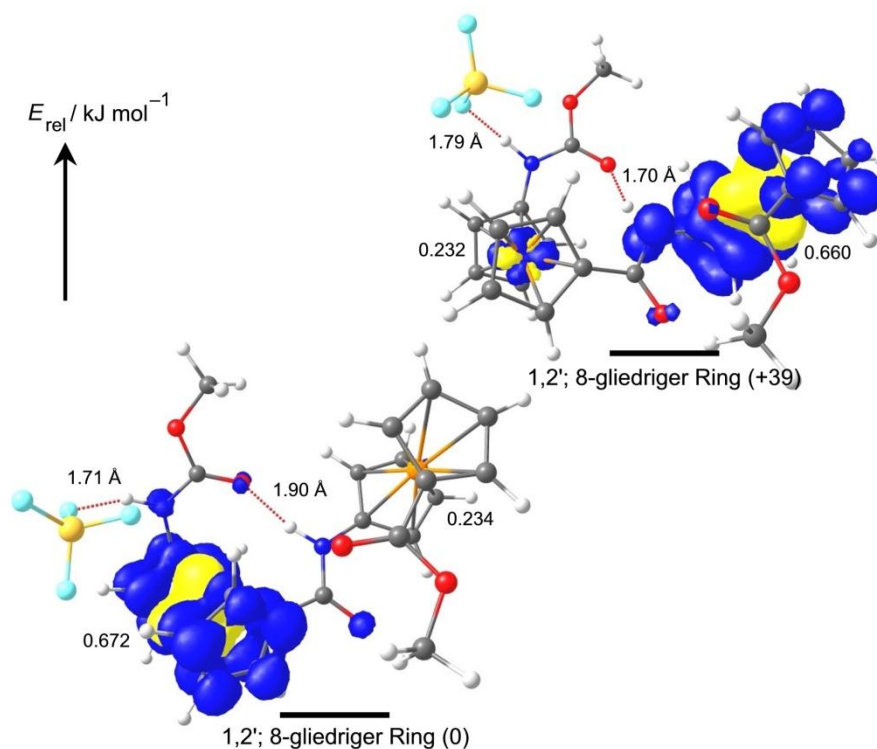


Abbildung 73: DFT-optimierte Geometrien, SCF-Spindichten (Konturlevel: 0.001 a.u.), relative Energien und NBO-Analysen der Fe-Zentren von **[Boc-10-OMe][BF₄]** (*t*-Butyl gegen Methyl ausgetauscht).

Die Optimierungen mit zwei leicht verschiedenen Startgeometrien führten zu zwei lokalen Minima, die sich in ihrer Energie um 39 kJ mol^{-1} , aber auf den ersten Blick nur geringfügig in der Geometrie voneinander unterscheiden. Die Verbindung mit lokalisiertem Fe^{III}-Zentrum an der *N*-terminalen Fca-Einheit ist das globale Minimum, passend zum ¹H-NMR-Oxidations-Experiment mit [Thianthrenium][BF₄]. Die energiereichere Struktur besitzt ein Fe^{III}-Zentrum an der *C*-terminalen Einheit. Die Wasserstoffbrücken H[⋯]F/NH[⋯]OC beider Strukturen unterscheiden sich geringfügig, genau wie die Cp[⋯]Fe-Abstände beider Fca-Einheiten, dagegen sind die Konformationen der *N*-terminalen (ekliptische 1,1'-Konformation) und *C*-terminalen Fca-Einheit (gestaffelte 1,2'-Konformation) in beiden Fällen identisch. Daher ist die Reaktionskoordinate des Elektronentransfers als die „Inner-Sphere“-Reorganisation des Systems **[Boc-10-OMe][BF₄]** zu sehen, die durch die Metall-Ligand-Bindungen, die

Wasserstoffbrücken und die Position des Gegenions im Kontaktionenpaar beschrieben wird.

Somit lässt sich schließen, dass der nahezu thermoneutrale Elektronentransfer in **[Boc-10-OMe]⁺** bei Koordination eines $[\text{BF}_4]^-$ -Anions im Kontaktionenpaar in nicht koordinierenden Lösungsmitteln endergon wird ($\Delta G_0 = 39 \text{ kJ mol}^{-1}$ nach DFT-Rechnungen). Eine ähnliche Situation ist auch bei Koordination von THF statt $[\text{BF}_4]^-$ am NH_{Boc} -Substituenten denkbar.

Die Verbindungen **Boc-10-OMe** bzw. **Fmoc-10-OMe** liegen somit in Lösung in einer 1,2'-Konformation vor und bilden achtgliedrige Ringmotive aus, wie NOESY-Experimente belegen. Nach DFT-Rechnungen ist dieses Strukturmotiv auch in den Monokationen vorherrschend. Die Oxidation der Verbindungen mit „ähnlichen“ Redoxzentren zu den gemischt-valenten Monokationen führt in Gegenwart nicht koordinierender Lösungsmittel und schwach koordinierender Anionen zu einem raschen thermischen Elektronentransfer auf der ^1H -NMR-Zeitskala. Dagegen sind lokalisierte Valenzen zu beobachten, wenn die „Symmetrie“ der Redoxzentren durch zusätzliche Koordination von Gegenionen oder anderen Wasserstoffbrücken-Akzeptorgruppen aufgehoben wird. In diesem Fall wird die *N*-terminale Fca-Einheit im ersten Schritt oxidiert. Das Auftreten einer IVCT-Bande ($H_{\text{ab}} = 215 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$) belegt die Zugehörigkeit dieser gemischt-valenten Verbindungen zur Robin und Day Klasse II.

3.5. Anhydride der Fca

Neben den gewünschten amidverknüpften Ferrocenen wurden bei der in situ-Kupplung via Ghosez-Reagenz auch die Anhydride **Ac-11**, **Boc-11** und **Fmoc-11** als Nebenprodukte gebildet (siehe Kapitel 3.4.1.). 2,4,6-Collidin als Additiv liefert im Vergleich zu Zink-Pulver vermehrt Anhydrid als Nebenprodukt (Abbildung 74).

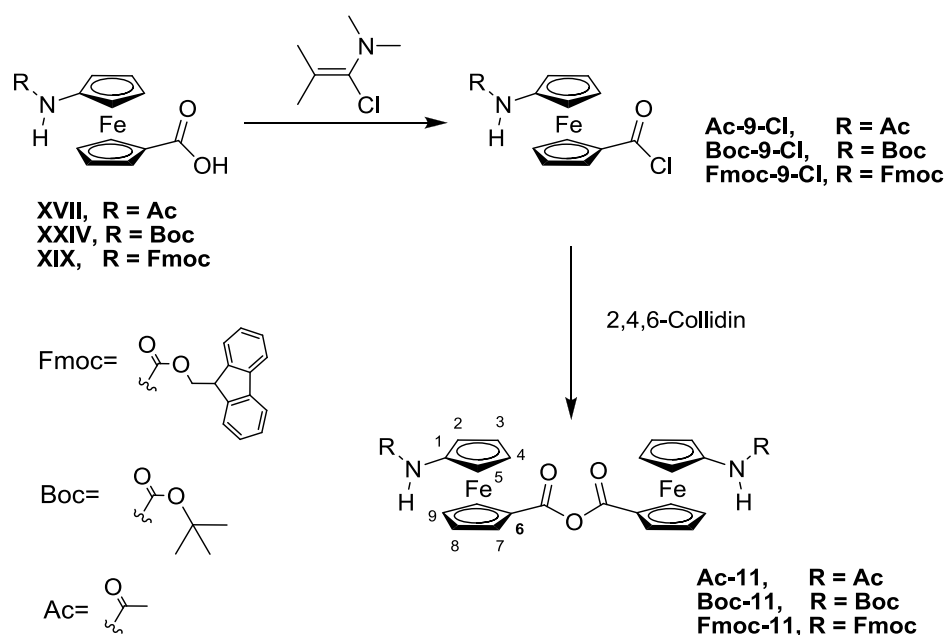


Abbildung 74: Syntheseroute von **Ac-11**, **Boc-11** und **Fmoc-11**.

Die Verknüpfung zweier Fca-Einheiten kann zu grundsätzlich verschiedenen Fca-„Dimeren“ führen: entweder mit einer symmetrischen Harnstoffbrücke^[96, 142], mit einer symmetrischen Anhydridbrücke oder mit einer unsymmetrischen Amidbrücke.^[57, 60, 141] Die unterschiedliche Anzahl, die Art und die Hybridisierung der Brückenatome (2–3; C-, N-, O-Atome; formale sp^2 -oder sp^3 -Hybridisierung) sowie die relative Orientierung der Ferroceneinheiten zur Brücke sollten die Kommunikationspfade der Ferroceneinheiten modulieren. Die Harnstoff- und Amidbrücke fördern bekanntermaßen eine Kommunikation zwischen den Ferroceneinheiten,^[57, 60, 96] dagegen wird in Kraatz amidverbrückten Oligomeren [Fca-Ala]_n **IV** mit sich abwechselnden Fca- und natürlichen α -Aminosäureeinheiten aufgrund der isolierenden Wirkung der Alanineinheiten keine Kommunikation erwartet.^[50] Für die mögliche Anwendung von oligomeren Verbindungen auf Basis von Fca-Bausteinen als molekulare Leiter, sollte

jedoch eine ausreichende elektronische Wechselwirkung der Redoxzentren gegeben sein. Daher stellt sich die Frage, ob solche Oligomere besser mittels Amidbrücken oder alternierender Harnstoff-/Anhydridbrücken aufgebaut werden sollten. Da bisher noch keine Untersuchungen der elektronischen Kommunikation an anhydridverknüpften Ferrocenderivaten durchgeführt wurden, wurden die Verbindungen **Ac-11**, **Boc-11** und **Fmoc-11** gezielt synthetisiert (Abbildung 74) und vollständig charakterisiert.

Anhydride sind schwache Acylierungsreagenzien und werden daher häufig als unerwünschte Nebenprodukte bei der Synthese von Amiden gebildet,^[66, 196] indem die Aktivierung der Carbonsäuren mittels DCC, EDC oder als Säurechlorid durchgeführt wird.^[197, 198] In den beschriebenen Kupplungsreaktionen (Kapitel 3.4.1.) wurden die Anhydride nach säulenchromatographischer Aufreinigung gewöhnlich in weniger als 10 % Ausbeute isoliert. Erst in Anwesenheit von 2,4,6-Collidin und in Abwesenheit eines acylierbaren Amins konnten die Anhydride in höherer Ausbeute erhalten werden.^[59]

Im Jahr 2008 berichtete Štěpnička von der Bildung von Anhydriden bei der Aktivierung von 2-Diphenylphosphino-ferrocen-1-carbonsäure mit DCC/DMAP bzw. EDC/DMAP.^[197] Außerdem beschreiben mehrere ältere Berichte die Bildung des einfachsten Ferrocencarbonsäureanhydrids Fc-CO-O-CO-Fc ,^[187, 199, 200] jedoch fehlen bislang strukturelle und elektrochemische Daten dieser Anhydride in der Literatur.

3.5.1. Spektroskopische Charakterisierung der Anhydride

Im FD-Massenspektrum wird jeweils der Molekülionenpeak der Verbindungen bei den erwarteten Werten für die zweikernigen Verbindungen **Ac-11**, **Boc-11** und **Fmoc-11** gefunden. Die UV/Vis-Spektren der Anhydride in Dichlormethan zeigen die typische Ferrocenabsorption bei $\lambda_{\text{max}} \approx 460 \text{ nm}$ mit einem Extinktionskoeffizienten von $\epsilon \approx 1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten (Tabelle 5) bestätigen die Konstitution der Verbindungen und die Anwesenheit der entsprechenden Schutzgruppen an den *N*-Termini. Signifikante Unterschiede der chemischen Verschiebungen der Protonen- bzw. Kohlenstoffresonanzen sind nur für die zur Schutzgruppe benachbarten Kerne zu sehen (z. B. Boc, Fmoc, Ac: $\delta(\text{CO}_{\text{Carbamat/Amid}}) = 153.3, 153.9, 169.4 \text{ ppm}$; $\delta(\text{C1}) = 98.8, 98.2, 97.1 \text{ ppm}$ und $\delta(\text{NH}) = 6.36, 6.88, 7.60 \text{ ppm}$). Die $\text{CO}_{\text{Anhydrid}}$ -Resonanz ist bei allen

3. Ergebnisse und Diskussion

Verbindungen der Serie bei $\delta \approx 168.4$ ppm zu finden. Während der Verdünnung einer CDCl_3 -Lösung von **Boc-11**, wird die NH-Protonenresonanz geringfügig von $\delta = 6.37$ ppm (50 mM) zu $\delta = 5.99$ ppm (6 mM) verschoben (siehe Abbildung 155 im Anhang).

Tabelle 5: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten (ppm) von **Boc-11**, **Fmoc-11** und **Ac-11** in CDCl_3 .

	Boc-11	Fmoc-11	Ac-11
NH	6.36 (br.s, 2H)	6.88 (br.s, 2H)	7.60 (br.s, 2H)
H2/5	4.70 (br.s, 4H)	4.75 (br.s, 4H)	4.83 (br.s, 4H)
H3/4	4.10 (pt, 4H)	4.09 (br.s, 4H)	4.09 (br.s, 4H)
H7/10	4.84 (pt, 4H)	4.88 (br.s, 4H)	4.87 (br.s, 4H)
H8/9	4.58 (pt, 4H)	4.57 (br.s, 4H)	4.62 (br.s, 4H)
R	1.46 (s, 18H)	7.74 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 4H) 7.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, 4H) 7.37 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 4H) 7.29 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 4H) 4.38 (br. s, 4H) 4.21 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 2H)	2.11 (s, 6H)
C1	98.8 (s)	98.2 (s)	97.1 (s)
C6	69.9 (s)	69.9 (s)	69.9 (s)
C2/5	62.2 (s)	62.3 (s)	63.3 (s)
C3/4	66.1 (s)	66.2 (s)	66.3 (s)
C7/10	72.0 (s)	72.1 (s)	72.0 (s)
C8/9	74.0 (s)	74.0 (s)	74.0 (s)
CO _{Carbamat/Amid}	153.3 (s)	153.9 (s)	169.4 (s)
R	80.1 (s), 28.2 (s)	143.8 (s), 141.3 (s), 127.7 (s), 127.1 (s), 125.2 (s), 119.9 (s), 67.0 (s), 47.1 (s)	

Dies lässt auf eine intermolekulare oder eine gemischte intra-/intermolekulare Wasserstoffbrücken-Wechselwirkung mit schnell austauschenden Spezies schließen. Im letzteren Fall resultiert die geringe Änderung der chemischen Verschiebung aus der Mittelung einer intramolekularen, nahezu konzentrationsunabhängigen Wasserstoffbrücke und einer konzentrationsabhängigen intermolekularen Wasserstoffbrücke. Dabei ist eine NH-Funktion von **Boc-11** in eine intramolekulare Wasserstoffbrücke gebunden, während die andere NH-Funktion in einer intermolekularen Wasserstoffbrücke gebunden ist. Die geringe Änderung der chemischen Verschiebung von $\Delta\delta = 0.38$ ppm spricht für das Vorliegen dieses Bindungsmusters, denn im Vergleich dazu zeigt Ac-Ala-Fca-Ala-OMe, für eine ausschließlich intermolekular gebundene NH-Gruppe, eine Resonanzverschiebung von $\Delta\delta = 0.74$ ppm unter vergleichbaren Bedingungen.^[49]

Im Festkörper-IR-Spektren von **Ac-11**, **Boc-11** und **Fmoc-11** werden die charakteristischen Absorptionen für die symmetrischen und unsymmetrischen CO-Streckschwingungsbanden der Anhydrideinheit bei ca. $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1765$ und 1700 cm^{-1} beobachtet, welche nahezu unabhängig von der Schutzgruppe sind (Tabelle 6). Die CO-Streckschwingungen der NH-Schutzgruppen sind charakteristisch für Carbamate (cisoide und transoide Konformation) und Amide und sind bei $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1714$, 1732 , 1708 und 1668 cm^{-1} lokalisiert. Die Werte für **Boc-11** und **Ac-11** sprechen für die Beteiligung der $\text{CO}_{\text{Amid/Carbamat}}$ -Gruppe an Wasserstoffbrücken im Festkörper. Die NH-Streckschwingungsbanden von **Boc-11** und **Ac-11** finden sich weit unterhalb von $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3400 \text{ cm}^{-1}$, was für gebundene NH-Gruppen im Festkörper charakteristisch ist. Diese könnten intermolekularer Natur sein ($\text{NH} \cdots \text{CO}_{\text{Carbamat/Amid/Anhydrid}}$), oder als eine Kombination von intermolekularer und intramolekularer Wasserstoffbrücken vorliegen ($\text{NH} \cdots \text{CO}_{\text{Carbamat/Amid/Anhydrid}}$). Alle Verbindungen weisen in verdünnter Dichlormethanolösung, genau wie **Fmoc-11** im Festkörper, sowohl NH-Streckschwingungsbanden oberhalb, als auch unterhalb von $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3400 \text{ cm}^{-1}$ auf, was für das gleichzeitige Vorliegen von gebundenen und freien Amidgruppen spricht.

Tabelle 6: IR-, UV/Vis-spektroskopische und elektrochemische Daten von **Ac-11**, **Boc-11** und **Fmoc-11**; ν (cm^{-1}), λ_{max} (nm), ϵ ($\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und $E_{1/2}$ (mV).

	Boc-11	Fmoc-11	Ac-11
$\nu(\text{NH}_{\text{frei}})^{[a]}$	3431	3423	3431
$\nu(\text{NH}_{\text{gebunden}})^{[a]}$	3351	3331	3343
$\nu(\text{CO}_{\text{Anhydrid,sym}})^{[a]}$	1765	1763	1771/1759 (sh)
$\nu(\text{CO}_{\text{Anhydrid,asym}})^{[a]}$	1708	1701	1699 (sh)
$\nu(\text{CO}_{\text{Carbamat,Amid}})^{[a]}$	1719	1732	1687
$\nu(\text{NH}_{\text{frei}})^{[b]}$	–	3398	–
$\nu(\text{NH}_{\text{gebunden}})^{[b]}$	3320	3335	3285
$\nu(\text{CO}_{\text{Anhydrid,sym}})^{[b]}$	1767	1766	1765
$\nu(\text{CO}_{\text{Anhydrid,asym}})^{[b]}$	1692	1707	1696
$\nu(\text{CO}_{\text{Carbamat,Amid}})^{[b]}$	1709	1732	1668
$\lambda_{\text{max}} (\epsilon)^{[c]}$	459 (1130)	460 (1070)	461 (1100)
$E_{1/2}^{[d]}$	0.15; 0.24	0.19; 0.25	0.17; 0.24

^[a] in CH_2Cl_2 , ^[b] CsI-Pressling, ^[c] in CH_2Cl_2 , ^[d] in CH_2Cl_2 gegen $\text{FcH}/[\text{FcH}]^+$.

3.5.2. Struktur im Festkörper und Konformationsanalyse mit DFT

Von **Boc-11** konnten Einkristalle aus einer Diethylether/Petrolether 40-60°C Lösung bei -28°C erhalten werden. **Boc-11** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ in Form orange-farbiger Plättchen. Die beiden kristallographisch verschiedenen NH-Protonen wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert. Die zweikernigen Moleküle sind über intermolekulare Wasserstoffbrücken $N2H2\cdots O5$ miteinander verknüpft, mit einem $N\cdots O$ -Abstand von 2.884(3) Å und einem $NH\cdots O$ -Winkel von 162(2)° und bilden 2_1 -Helices entlang der kristallographischen b-Achse (Abbildung 75).

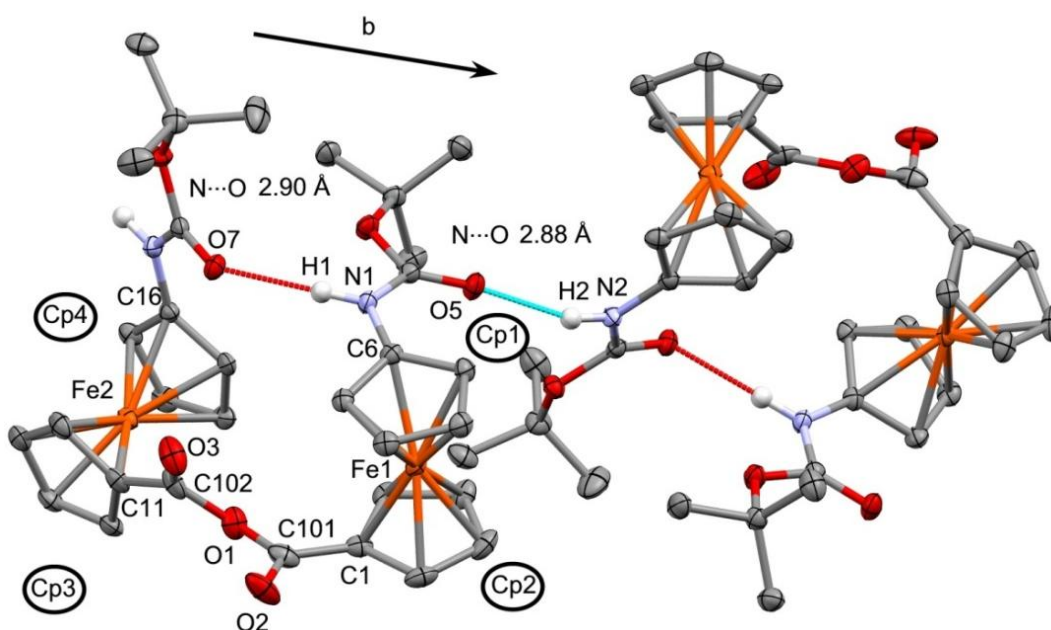


Abbildung 75: Molekülstruktur von **Boc-11** im Kristall ohne CH-Wasserstoffatome.

Eine intramolekulare Wasserstoffbrücke $N1H1\cdots O7$ ($N\cdots O$ 2.903(3) Å; $NH\cdots O$ 170.2°) führt zur Ausbildung eines zwölfgliedrigen Rings, der die zwei Ferroceneinheiten, die Anhydridgruppe und die intramolekulare Wasserstoffbrücke enthält. Dieses Ringmotiv führt zu folgenden Konsequenzen: zum einen verdreht der Ring die Anhydridgruppe um den Torsionswinkel $O2-C101-C102-O3$ von 57°, zum anderen zwingt der Ring die beiden Ferrocene in eine nahezu orthogonale Position zueinander (Torsionswinkel $Cp1-Cp2-Cp3-Cp4 = \pm 87^\circ$) und macht damit Fe1 und Fe2 strukturell und elektrochemisch verschieden. Die Fe1-Einheit trägt den NH-Wasserstoffbrücken-Donor, die Fe2-Einheit

den CO-Wasserstoffbrücken-Akzeptor. Die Cp-Ringe, sowohl an Fe1 als auch an Fe2, besitzen eine nahezu ekliptische 1,2'-Konformation ($C6-Cp1-Cp2-C1 = \pm 90.8^\circ$ und $C11-Cp3-Cp4-C16 = \pm 79^\circ$).^[32] Der intramolekulare $Fe1 \cdots Fe2$ -Abstand beträgt 6.43 Å. Die intra- und intermolekularen Wasserstoffbrücken, die im Festkörper-IR-Spektrum und im IR-Spektrum in Lösung gefunden wurden, lassen ebenso wie die NMR-spektroskopischen Daten den Schluss zu, dass intramolekulare Wasserstoffbrücken (Ringbildung) auch in einem gewissen Maß in Lösung vorhanden sein können.

Die Stabilität dieses Ringmotivs wurde mittels DFT-Berechnungen (B3LYP, LanL2DZ)^[44, 45, 49, 57, 60-65, 167] an Modellverbindung **Ac-11** studiert (Abbildung 76). Die berechneten Daten der Ringkonformation **Ac-11-r** bestätigt die experimentell ermittelten Werte ($N1 \cdots O7$ 2.84 Å; $O2-C101-C102-O3 = \pm 55^\circ$; $Fe1 \cdots Fe2$ 7.26 Å). Nur die relative Orientierung der Ferrocene zueinander ist in der berechneten Konformation signifikant verschieden (Torsionswinkel $Cp1-Cp2-Cp3-Cp4 = \pm 49^\circ$). Die Konformation **Ac-11-r** ist um 31 kJ mol^{-1} stabiler als die offene, nicht gebundene Konformation **Ac-11-o**, was die Annahme einer Ringbildung und Desymmetrisierung der Ferroceneinheiten in Lösung untermauert.

In den optimierten Geometrien des Monokations **[Ac-11]⁺** und des Dikations **[Ac-11]²⁺** verlängern sich die entsprechenden Fe-Cp-Abstände der oxidierten Eisenzentren. Die berechneten Strukturen der Monokationen **[Ac-11-o]⁺** und **[Ac-11-r]⁺** sprechen für das Vorliegen von ladungslokalisierten Fe^{II}/Fe^{III} -Zentren in den gemischt-valenten Systemen mit Fe^{III} -Cp-Abständen von 1.81/1.79 Å und Fe^{II} -Cp-Abständen von 1.73/1.73 Å. In den Dikationen **[Ac-11]²⁺** liegen alle Fe^{III} -Cp-Abstände bei ca. 1.80 Å (Triplett-Zustand) und 1.77 Å (Singulett-Zustand). Die Triplett-Zustände der Dikationen **[Ac-11-o]²⁺** und **[Ac-11-r]²⁺** stellen sich außerdem als signifikant stabiler heraus. Die Berechnungen zeigen, dass die Konformation **[Ac-11-r]⁺** um 53 kJ mol^{-1} stabiler als die offene Konformation **[Ac-11-o]⁺**, wohingegen die Stabilität der Ringkonformation im Dikation drastisch reduziert ist ($E[\text{Ac-11-r}]^{2+} \approx E[\text{Ac-11-o}]^{2+}$). Die geringere Stabilität im Dikation kann auf die erhöhte Coulomb-Abstoßung zwischen den beiden oxidierten Eisenzentren ($Fe \cdots Fe([\text{Ac-11-r}]^{2+}) \approx 7.48 \text{ Å}$) zurückgeführt werden, analog zum Verhalten von **[Ac-6]³⁺** bzw. **[Fmoc-6]³⁺** in Abschnitt 3.3.3.5.

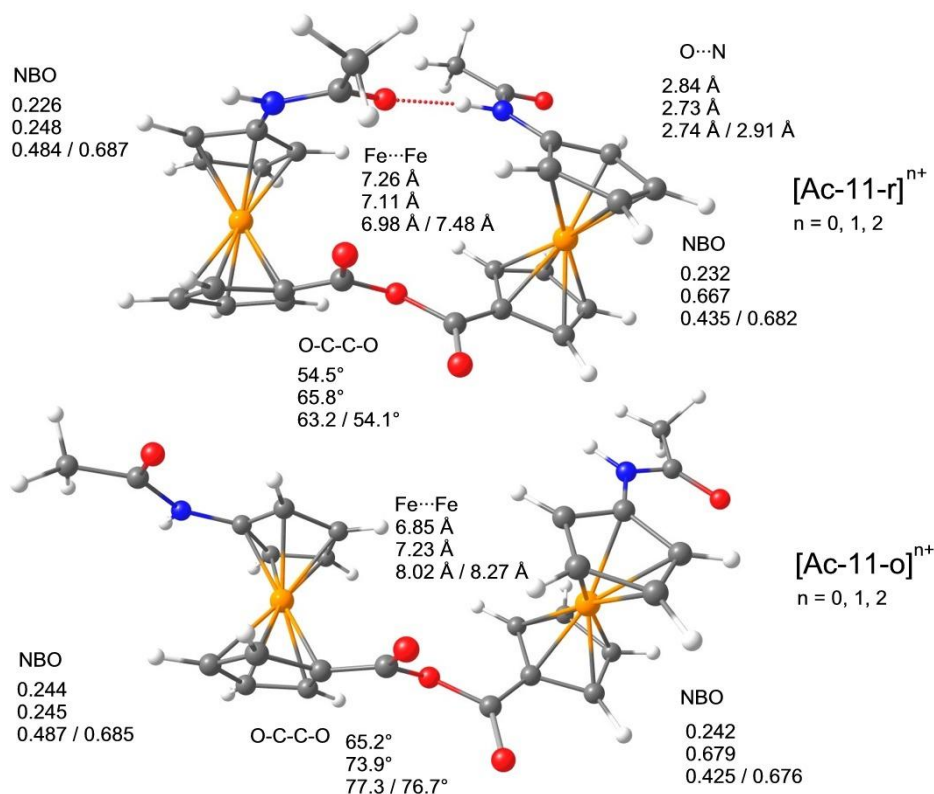


Abbildung 76: DFT-optimierte Geometrien und NBO-Analysen von **[Ac-11]**, **[Ac-11]⁺** (Dublett) und **[Ac-11]²⁺** (Singulett/Triplett) in der Ringkonformation (oben) und der gestreckten Konformation (unten).

3.5.3. Elektrochemische und chemische Oxidation der Anhydride

Von besonderem Interesse war die Beantwortung der Frage, ob die Desymmetrisierung der Verbindung durch die intramolekulare Wasserstoffbrücke einen Einfluss auf die Ladungs(de)lokalisierung im gemischt-valenten Monokation **[Ac-11]⁺** hat. Daher wurden NBO-Analysen für **[Ac-11-r]**, **[Ac-11-o]**, **[Ac-11-r]⁺**, **[Ac-11-o]⁺**, **[Ac-11-o]²⁺** und **[Ac-11-r]²⁺** durchgeführt. Die berechneten NBO-Ladungen an den Eisenzentren sind in Abbildung 76 wiedergegeben. Diese Werte zeigen, dass **[Ac-11-r]⁺** ladungslokalisiert ist und damit zur Robin-Day Klasse I-II^[74] gerechnet werden muss, wobei sich der NH-Donor am Fe^{III}-und der CO-Akzeptor am Fe^{II}-Zentrum befindet, analog zu **[Boc-11]⁺** in Abschnitt 3.4.5. Eine Valenzlokalisierung ist auch in der offenen Konformation des Monokations **[Ac-11-o]⁺** zu beobachten. Zudem zeigen elektrochemische Untersuchungen der Verbindungen **Ac-11**, **Boc-11** und **Fmoc-11** in Dichlormethan nur sehr geringe Potentialseparierungen der zwei erwarteten Redoxwellen (Abbildung 77).

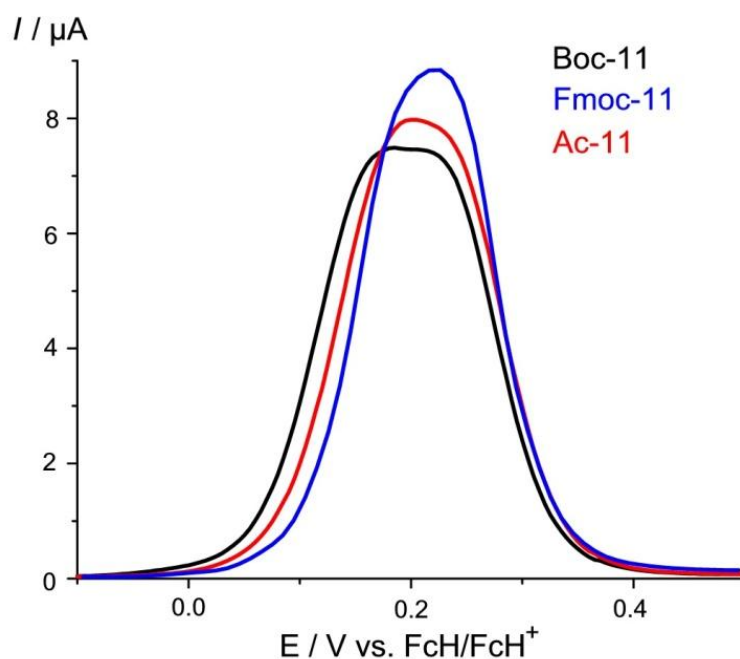


Abbildung 77: SWV der Anhydride **Ac-11**, **Boc-11** und **Fmoc-11** in Dichlormethan-Lösung.

Dies entspricht also - wenn überhaupt - nur einer sehr schwach ausgeprägten Kommunikation der beiden Eisenzentren in den gemischt-valenten Monokationen [**Ac-11**]⁺, [**Boc-11**]⁺ und [**Fmoc-11**]⁺. Aufgrund der kleinen Komproportionierungskonstante $K_c \approx 7$ ($\Delta E_{1/2} \approx 50$ mV, Gleichung 3 in Abschnitt 2.4.) ist es kaum möglich, diese in Substanz zu isolieren. Im Vergleich dazu zeigt das harnstoffverbrückte Diferrocen **VI** von Kraatz eine Separierung von $\Delta E_{1/2} = 137$ mV und besitzt damit eine Konstante von $K_c = 207^{[96]}$. Unsere amidverbrückten Diferrocene mit vergleichbaren Substituenten zeigen eine Separierung von $\Delta E_{1/2} = 123$ mV und eine Konstante $K_c = 120^{[60]}$ unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen (gleiches Leitsatz: $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$). Daher können harnstoffverbrückte „Kopf-Kopf“-Dimere und amidverbrückte „Kopf-Schwanz“-Dimere der Fca zu gemischt-valenten Monokationen mit einem gewissen Anteil an Valenzdelokalisation oxidiert werden (Klasse II), wohingegen anhydridverbrückte „Schwanz-Schwanz“-Dimere der Fca eher lokalisierte Klasse I-II gemischt-valente Verbindungen ergeben. Dies könnte an der verdrehten Anhydridbrücke liegen. Eine andere Deutung ist die fehlende π -Konjugation im Wasserstoffbrückenpfad zwischen den Wasserstoffbrücken-Donor und -Akzeptor Ferroceneinheiten in den Ringkonformeren. Sowohl der Anhydridpfad, als auch der Wasserstoffbrückenpfad stellen keine effizienten Kommunikationspfade dar.

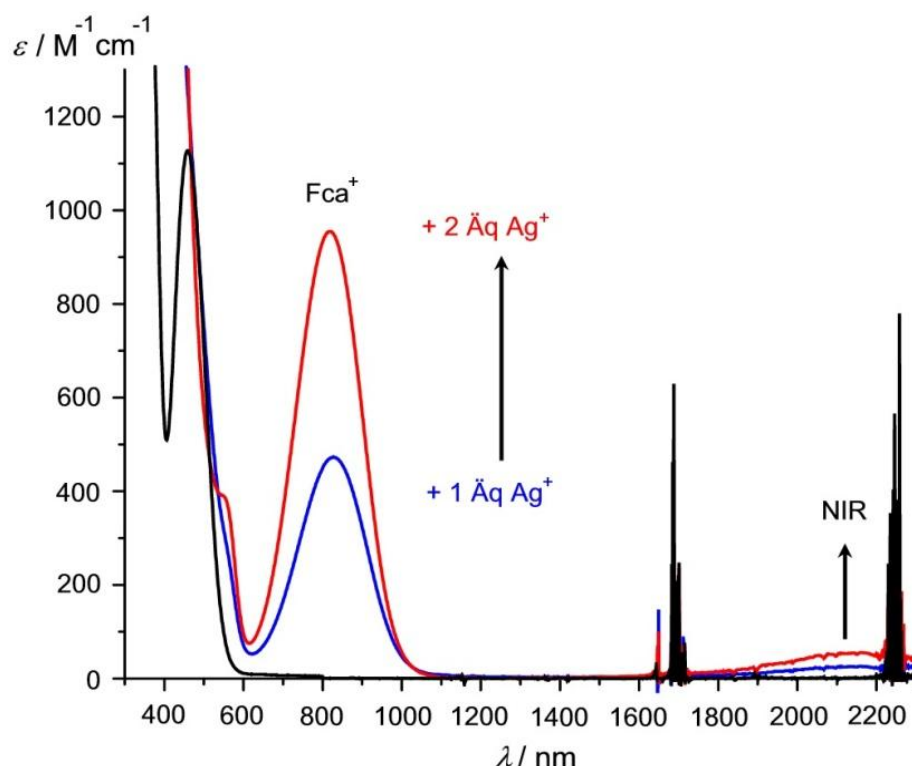


Abbildung 78: UV/Vis/NIR-Spektren von **Boc-11** während der Oxidation mit 0-2 Äquivalenten $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ in CH_2Cl_2 .

Boc-11 wurde chemisch mit $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ in Dichlormethan oxidiert (Abbildung 78). Die Zugabe von einem Äquivalent Ag^+ führt zum Auftreten der typischen Ferrociniumabsorption bei $\lambda = 825 \text{ nm}$ ($\epsilon = 475 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und einer sehr schwachen breiten Bande bei $\lambda \approx 2150 \text{ nm}$ ($\epsilon \approx 25 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Bei Zugabe eines weiteren Äquivalents $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ kommt es ungefähr zur Verdopplung der Intensitäten *beider* Banden ($\lambda = 815 \text{ nm}$, $\epsilon = 935 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\lambda \approx 2150 \text{ nm}$, $\epsilon = 55 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Dies schließt die Interpretation der schwachen Bande im NIR als Intervallenzübergang aus. Stattdessen scheint diese Bande der Anwesenheit von Ferrociniumsystemen mit NHR-Cp-Substituenten geschuldet. Um diese Annahme zu stützen, wurden Ferrocen **X**, Fc-COOMe , AcHN-Fc **XVI**, Boc-Fca-OMe **XXIII** und Ac-Fca-OMe **XXVIII** mit $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ unter ähnlichen Bedingungen oxidiert. Die entsprechende Ferrociniumbanden wurden bei $\lambda = 621, 630, 759, 796$ und 807 nm beobachtet. Bei den letzten drei genannten Ferrociniumionen mit NHR-Substituenten tritt zudem eine zusätzliche, sehr schwache Bande im NIR bei $\lambda > 2000 \text{ nm}$ mit $\epsilon < 20 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ auf, nicht jedoch bei $[\text{X}]^+$ und $[\text{Fc-COOMe}]^+$, die keinen NHR-Substituenten aufweisen. Die UV/Vis/NIR-Spektren von $\text{X}/[\text{X}]^+$ und $\text{XV}/[\text{XV}]^+$ sind in Abbildung 79 gezeigt, die der anderen

Verbindungen in Abbildung 154 im Anhang. Daher wird die NIR-Absorption von [**Boc-11**]⁺ auf einen Elektronenübergang zurückgeführt, der mit einem NHR-substituierten Cp-Liganden assoziiert ist.

Um die Zuordnung der Banden zu ermöglichen, wurden zeitabhängige DFT-Berechnungen (BVP86, DGDZVP2^[201]) an geometrieoptimierten einkernigen Ferrociniumionen [AcHN-Fc]⁺ [**XV**]⁺ (Abbildung 80) und [Ac-Fca-OMe]⁺ [**XXVIII**]⁺ (Abbildung 81) durchgeführt. Es wurden Übergänge bei 1928, 888 und 585 nm ($f = 0.0001, 0.0071, 0.0015$) für [**XV**]⁺ und bei 1909, 938 und 590 nm ($f = 0.0001, 0.0062, 0.0010$) für [**XXVIII**]⁺ gefunden, was dem Trend der experimentellen Spektren recht nahe kommt ($\lambda_{\text{max}} \approx 2200, 759, 551$ nm und $\lambda_{\text{max}} \approx 2150, 796, 555$ nm).

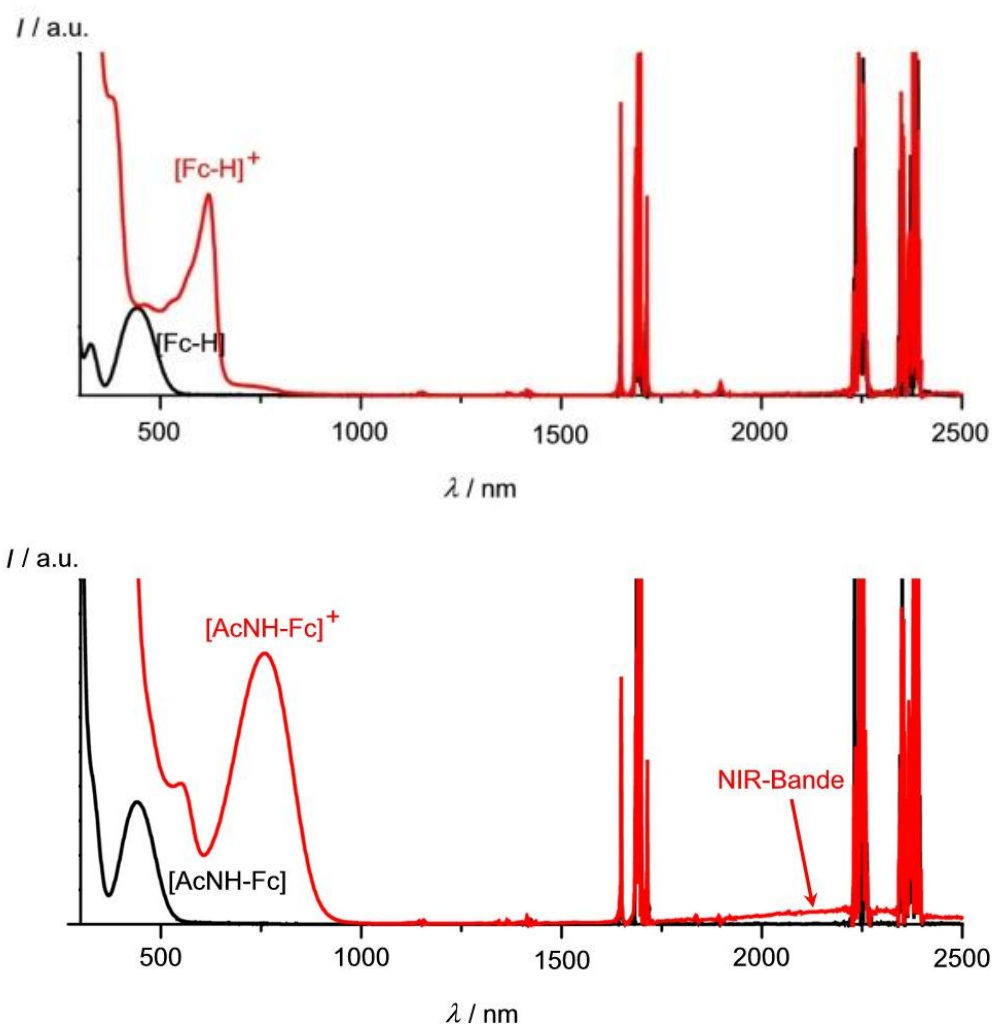


Abbildung 79: UV/Vis/NIR-Spektren von FcH/[FcH]⁺ **X**/[**X**]⁺ und AcHN-Fc/[AcHN-Fc]⁺ **XV**/[**XV**]⁺ in CH₂Cl₂.

3. Ergebnisse und Diskussion

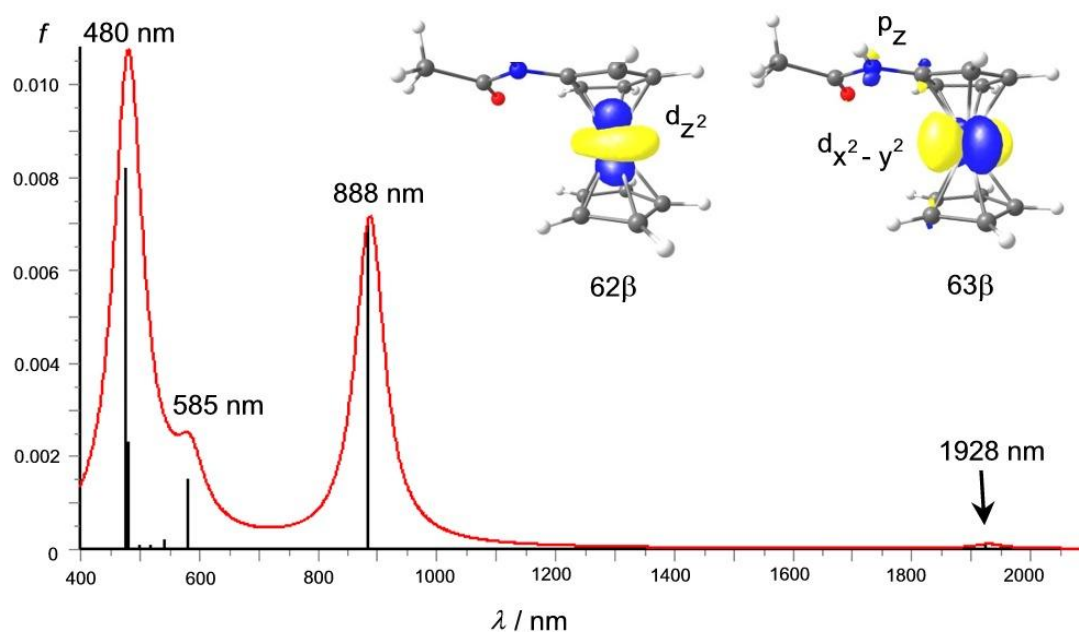


Abbildung 80: berechnetes Spektrum von $[\text{AcHN-Fc}]^+ [\text{XV}]^+$ (TDDFT, Lorentz-Linienverbreiterung mit FWHM = 60 cm^{-1} für die Bande bei 1928 nm) mit den relevanten Kohn-Sham-Molekülorbitalen und einem Konturlevel von 0.06 a.u.

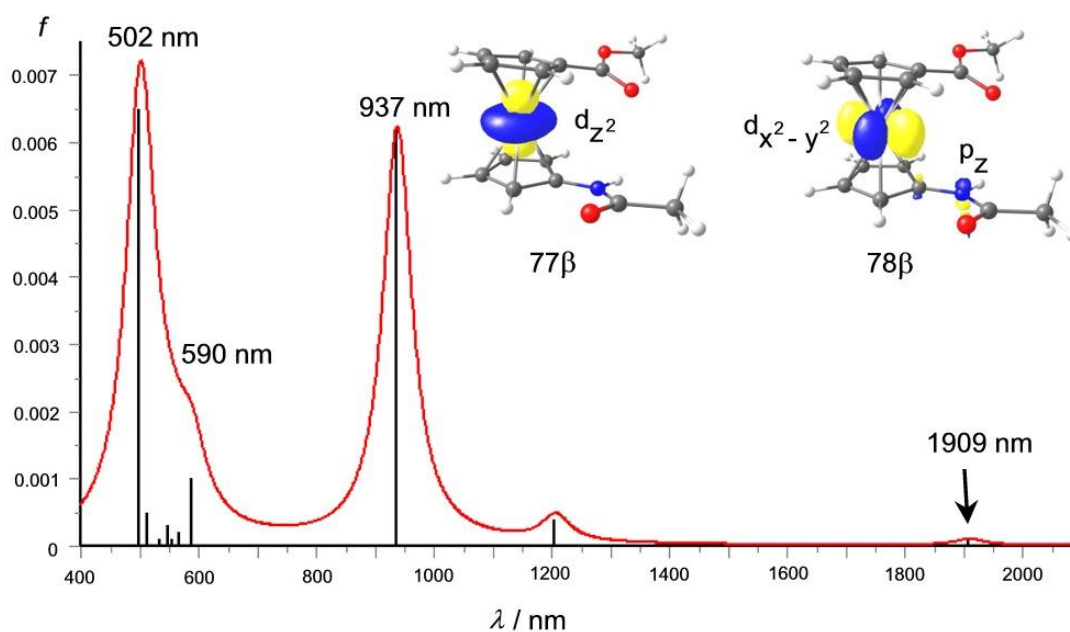


Abbildung 81: berechnetes Spektrum von $[\text{Ac-Fca-OMe}]^+ [\text{XXVIII}]^+$ (TDDFT, Lorentz-Linienverbreiterung mit FWHM = 60 cm^{-1} für die Bande bei 1909 nm) mit den relevanten Kohn-Sham-Molekülorbitalen und einem Konturlevel von 0.06 a.u.

Der energieärmste Übergang von $[\text{AcHN-Fc}]^+$ **[XV]**⁺ bei 1928 nm entspricht dabei hauptsächlich der elektronischen Anregung eines Elektrons aus dem d_z^2 - (HOMO, 62β) in das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital (SOMO, 63β). Dieser Übergang gewinnt durch die Zumischung des Stickstoff p_z -Orbitals in das SOMO etwas Intensität, wodurch die Absorption ein wenig CT-Charakter erhält und das Übergangsdipolmoment zunimmt. Die höherenergetischen Übergänge entsprechen der Anregung aus den Orbitalen des Cp-Rings (d_{xy} , 58β) ins SOMO.^[202] Für $[\text{Ac-Fca-OMe}]^+$ **[XXVIII]**⁺ wird dem energieärmsten Übergang analog eine Anregung aus dem d_z^2 -Orbital (HOMO, 77β) in das $d_{x^2-y^2}/p_z(\text{N})$ -SOMO (78β) zugeordnet.

Somit werden keine IVCT-Banden für **[Boc-11]**⁺ im Bereich bis 2300 nm beobachtet, was mit der Zuordnung zur Robin-Day-Klasse I-II aus elektrochemischen Daten übereinstimmt. Die beobachtete NIR-Bande bei ca. 2000 nm wird gemäß TD-DFT-Rechnungen einem eigentlich verbotenen dd-Übergang ($d_z^2 \rightarrow d_{x^2-y^2}$) zugeordnet, der durch die Anwesenheit eines NH-Substituenten und dessen Beitrag ($p_z(\text{N})$) zum SOMO CT-Charakter erhält.

Im Festkörper wird für **Boc-11** ein Ringmotiv mit intramolekularer $\text{NH}\cdots\text{CO}$ -Wasserstoffbrücke gefunden. In Lösung liegt die Konformation mit intramolekularem Wasserstoffbrückenring im Gleichgewicht mit der gestreckten Konformation ohne Wasserstoffbrücken. Dies wird auch von DFT-Rechnungen gestützt. Im Gegensatz zu amid- und harnstoffverknüpften Fca-Einheiten, zeigen **Ac-11**, **Boc-11** und **Fmoc-11** nur eine sehr schwache Kommunikation der Redoxseinheiten, wenn überhaupt, über die Anhydridbrücke im elektrochemischen Experiment. Bei der Oxidation zu den mono- und dikationischen Verbindungen mit $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ wurden NIR-Banden beobachtet, die jedoch nicht einem IVCT, sondern einem metallzentrierten dd-Übergang mit CT-Charakter in *N*-substituierten Ferrociniumeinheiten zugeordnet wurden.

3.6. *Synthese von amidverknüpften Oligoferrocenen an der Festphase*

3.6.1. *Synthese*

Mit zunehmender Kettenlänge erwies sich die Synthese amidverknüpfter Oligoferrocene auf Basis der Fca aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindungen in den üblicherweise verwendeten Lösungsmitteln CH_2Cl_2 und THF als schwierig. Daher wurden die folgenden Oligomere mit drei und mehr Fca-Einheiten mittels manueller Festphasenpeptidsynthese (SPPS) ausgehend von Fmoc-Fca-OH **XIX** hergestellt. Als Kupplungsmethode sollte die in Lösung etablierte in situ-Aktivierung der Säurefunktion mit Ghosez-Reagenz dienen. Als Festphase wurde zunächst ein Wang funktionalisiertes Tentagel verwendet, für alle anschließenden Synthesen kam ein Wang- oder Rink-Amid funktionalisiertes Hypogel 400 zum Einsatz. Der Unterschied der Harze liegt vor allem in der unterschiedlichen Länge der PEG-Ketten (PEG = Polyethylenglykol), dem damit einhergehenden besseren Quellverhalten und der doppelt so hohen Beladung des Hypogels im Vergleich zum Tentagel (Tentagel: PEG-Ketten 2000-3000 Dalton $\rightarrow$ 45-68 PEG-Einheiten; Hypogel 400: 10 PEG-Einheiten).

Eine Aminosäure wird über eine Esterbindung an den Wang-Linker des Harzes geknüpft. Diese ist, verglichen mit der Amidbildung, aufgrund der geringeren Nukleophilie der Hydroxygruppe im Vergleich zur primären Aminogruppe erschwert.^[66] Die Effektivität des ersten Kupplungsschritts ist jedoch für den Syntheseerfolg entscheidend, da die geringe Beladung des Wang-Tentagels von $\approx 0.26 \text{ mmol g}^{-1}$ keinen ineffizienten Kupplungsschritt zulässt. Da die artifizielle Ferrocenaminosäure zudem eine geringere Reaktivität, verglichen mit natürlichen α -Aminosäuren zeigt,^[57] wurde für die Synthese von **Fmoc-12-OMe** im ersten Schritt die α -Aminosäure Glycin als Spacer in Form von Fmoc-Gly-Cl eingeführt (Abbildung 82).^[203, 204] Der Kupplungserfolg wurde über die Beladung des Harzes mit dem Fmoc-geschützten Baustein und die Abspaltung der Fmoc-Schutzgruppe mittels UV/Vis-Spektroskopie bei 290 nm quantitativ bestimmt.^[66] Gemäß UV-Analyse

erfolgte die Kupplung des Glycin-Spacers quantitativ, dennoch wurden die verbliebenen freien *O*-Termini mit Ac₂O/Pyridin acyliert.

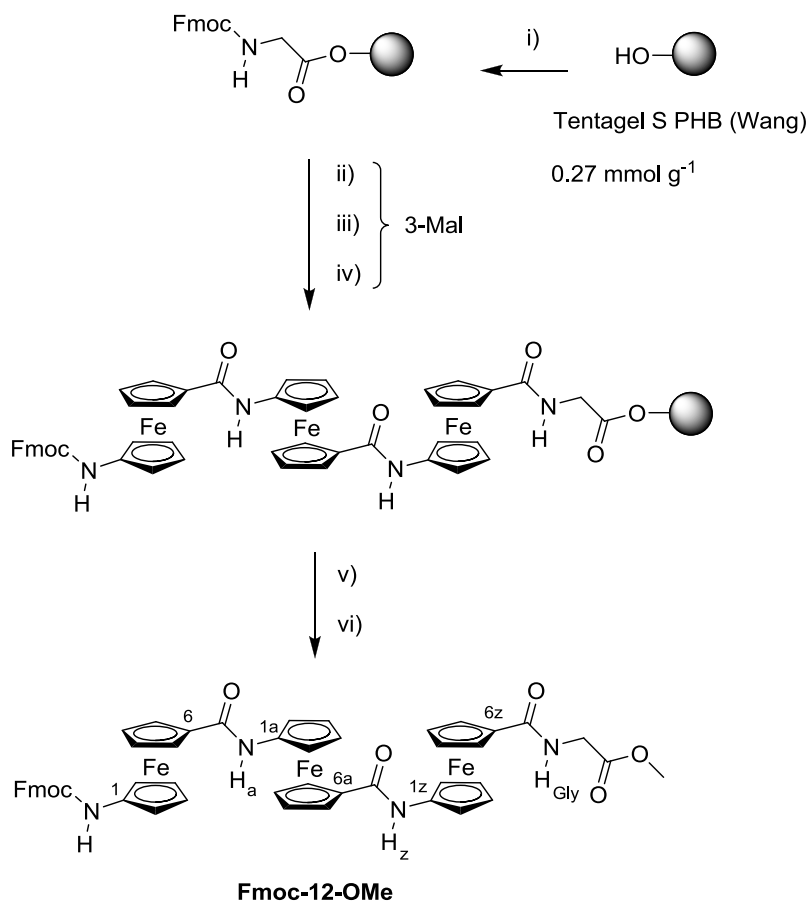


Abbildung 82: Synthese von **Fmoc-12-OMe**: i) Fmoc-Gly-Cl, Pyridin, CH₂Cl₂, 2× 1 h, 20°C; Ac₂O/Pyridin, 2× 1 h, 20°C ii) 25 % Piperidin/DMF, 2× 30 min, 20°C; iii) Fmoc-Fca-OH **XIX**, Ghosez-Reagenz, CH₂Cl₂, 1 h, 20°C; iv) 2,4,6-Collidin, 16 h, 20°C; Ac₂O/Pyridin, 2× 30 min, 20°C v) 60 % TFA/CH₂Cl₂, 2h, 20°C; vi) TMS-Diazomethan, Toluol/MeOH (7:3), 4 h, 20°C.

Nach Abspaltung der Fmoc-Schutzgruppe mit 25 % Piperidin in DMF wurde Fmoc-Fca-OH **XIX** mit Ghosez-Reagenz als Säurechlorid in einem separaten Kolben aktiviert. Nach einer Einwirkzeit von 30-60 min wurde das entstandene Säurechlorid unter Schutzgas mit einem großen Überschuss an 2,4,6-Collidin zum Harz gegeben und 16-18 h bei Raumtemperatur in einem Überkopfschüttler umgesetzt. Die verbliebenen freien *N*-Termini wurden mit Ac₂O/Pyridin abgesättigt. Zwei weitere Entschützungs-, Kupplungs- und Absättigungsschritte führten zum immobilisierten Tetrapeptid. Dieses konnte durch die Einwirkung von 60 % TFA in CH₂Cl₂ über 2 h vom Harz als Carbonsäure freigesetzt werden. Die Säure wurde direkt mit Trimethylsilyl-

3. Ergebnisse und Diskussion

Diazomethan (TMS-Diazomethan) in Methanol/Toluol^[57, 205] in den Methylester überführt. Anschließend wurde das Gemisch an Kieselgel 60 Å aufgereinigt, wobei das Produkt Fmoc-Fca₃-Gly-OMe **Fmoc-12-OMe** mit CH₂Cl₂/THF 10:1 eluiert wurde (Ausbeute ≈ 10 %). In Abbildung 82 ist die Festphasensynthese von **Fmoc-12-OMe** dargestellt.

Die folgenden homologen Verbindungen Fmoc-Fca₃-OMe (**Fmoc-13-OMe**), Fmoc-Fca₄-OMe (**Fmoc-14-OMe**) und Fmoc-Fca₅-OMe (**Fmoc-15-OMe**) wurden durch Festphasensynthese an einem Wang-Hypogel 400 Harz hergestellt (Abbildung 83).

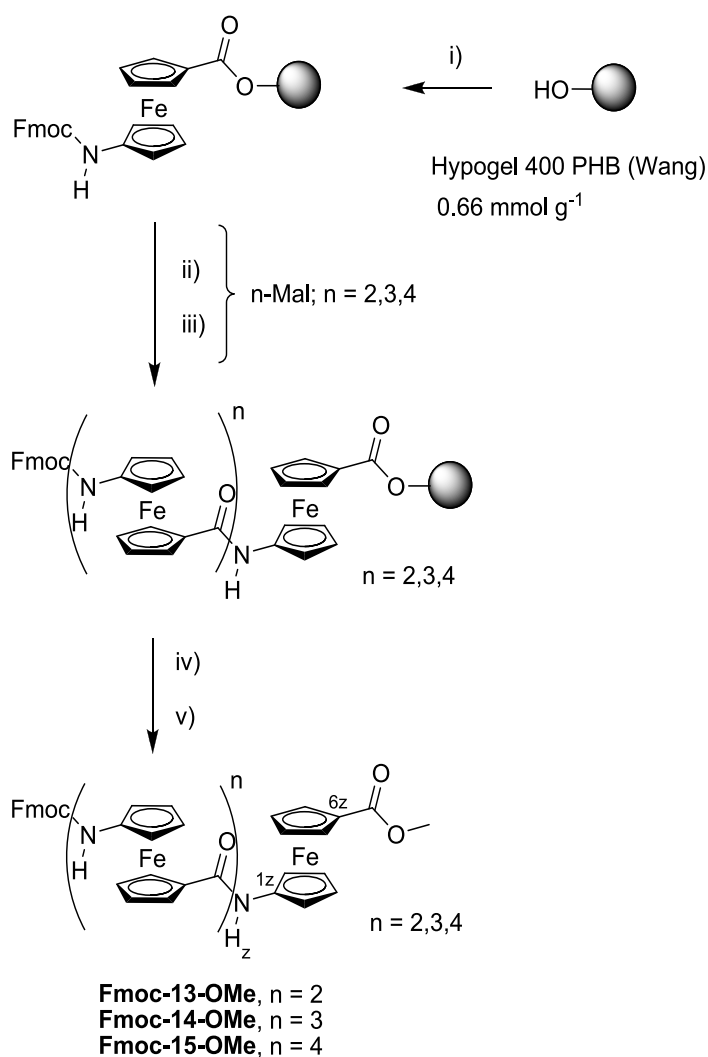


Abbildung 83: Synthese von **Fmoc-13-OMe**, **Fmoc-14** und **Fmoc-15-OMe**: i) Fmoc-Fca-OH **XIX**, Ghosez-Reagenz, CH₂Cl₂, 1 h, 20°C; DMAP, 16 h, 20°C; Ac₂O/Pyridin, 2× 30 min, 20°C; ii) 25 % Piperidin/DMF, 2× 30 min, 20°C; iii) Fmoc-Fca-OH **XIX**, Ghosez-Reagenz, CH₂Cl₂, 1 h, 20°C; 2,4,6-Collidin, 16 h, 20°C; Ac₂O/Pyridin, 2× 30 min, 20°C; iv) 60 % TFA/CH₂Cl₂, 2 h, 20°C; v) TMS-Diazomethan, Toluol/MeOH (7:3), 4 h, 20°C.

Grund für den Wechsel des Harzes war die mehr als doppelt so hohe Beladung im Vergleich zum entsprechenden Tentagel (0.27 mmol g^{-1} vs. 0.66 mmol g^{-1}). Dies erlaubte auch geringere Kupplungseffizienzen im Esterkuppelungsschritt. Für den ersten Kupplungsschritt von Fmoc-Fca-OH **XIX** an den OH-Wang-Linker wurden daher verschiedene Kupplungsmethoden und Bedingungen getestet (Tabelle 7, Einträge 1-7). Die Kupplung in Form des mit Ghosez-Reagenz in situ generierten Säurechlorids und Pyridin als Base in der Mikrowelle, erwies sich als wenig effektiv, obwohl diese Methode für Fmoc-Gly-Cl eine nahezu quantitative Umsetzung lieferte. Daher wurden andere Acylierungsreagenzien eingesetzt. Durch den Zusatz äquimolarer Mengen DMAP als Base zum Säurechlorid, ist die Ausbildung eines Acyl-Pyridiniumions möglich, das bereitwilliger zum immobilisierten Ester reagiert. Bei Zugabe der Base DMAP zu Fmoc-Fca-Cl **Fmoc-9-Cl** färbte sich die Lösung rot-violett (Abbildung 84).

Tabelle 7: Optimierung der Esterkuppelung von Fmoc-Fca-OH **XIX** an die Festphase und der Fca-Fca-Amidkuppelung.

Eintrag	Wang-Gel	Äq Fmoc-Fca-OH	Äq Ghosez	Äq DMAP	Kupplungsbedingungen	Ausbeute
1	Tentagel	2.5	2.4	2.0	15 h, RT	65 %
2	Hypogel	1.6	1.5	1.0	15 h, RT	36 %
3	Hypogel	1.8	1.8	1.7	15 h, RT	55 %
4	Hypogel	1.75	1.8	1.75	15 h, RT	70 %
5	Hypogel	1.6	1.6	2 ml Pyridin	MW, 2 h, 60°C	15 %
6	Hypogel	1.6	1.6	1.6	MW, 2 h, 70°C	45 %
7	Hypogel	2.25	2.3 DIC	2.0	MW, 2 h, 60°C	64 %
8	H-Fca-Hypogel	2.5	2.6 DIC	2.3	MW, 2.25 h, 60°C	47 %
9	H-Fca-Hypogel	2.5	2.5	8.8 2,4,6-Collidin	MW, 2.25 h, 60°C	64 %



Abbildung 84: Aktivierung der Fca als Acyl-Pyridiniumion (links); Harz nach der ersten Kupplung der Fca (rechts).

3. Ergebnisse und Diskussion

Die direkte Anbindung von **XIX** an das Wang-Hypogel 400 Harz erfolgte aber selbst unter optimierten Bedingungen nur zu 65-70 % (Tabelle 7, Einträge 1 und 4). Die übrigen OH-Funktionen des Polymers wurden deshalb mit Acetanhydrid und Pyridin als Ester abgesättigt. Die geringere Kupplungsausbeute bei der Esterbildung war aber aufgrund der mehr als doppelt so hohen Anfangsbeladung des Gels nicht wesentlich von Nachteil und tolerierbar. Damit sind nun auch α -aminosäurefreie Fca-Oligomere zugänglich. Abbildung 84, rechts zeigt das Harz nach dem ersten Kupplungsschritt. Dass die Säurechloridmethode die Methode der Wahl für die Kupplung von Fca-Einheiten untereinander darstellt, zeigt der Vergleich der mikrowellenassistenten Reaktion eines mit H-Fca vorbeladenen Hypogels. Nach 2.25 h bei 60°C zeigte sich nach Aktivierung mit DIC/DMAP eine Kupplungsausbeute von nur 47 %, wohingegen die in situ-Aktivierung zum Säurechlorid in Verbindung mit 2,4,6-Collidin als Base einen Umsatz von 64 % lieferte (Tabelle 7, Einträge 8 und 9).

Auch wenn mikrowellenassistenten Reaktionen die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, eignet sich diese Methode nicht gut für die manuelle Festphasensynthese, da zwischen allen Reaktions- und Waschschritten das Harz in andere Glasgefäße überführt werden muss. Dies gestaltete sich bei dem klebrigen Hypogel 400 als schwierig, und führte zwangsläufig zu Materialverlust. Das Auftreten einer Schwarzfärbung des Harzes ab dem zweiten Kupplungsschritt in der Mikrowelle ist nicht auf die Beladung zurückzuführen, sondern möglicherweise auf die Oxidation der PEG-Einheiten des Harzes. Die analoge Reaktion im Festphasenkolben bei 20°C führt dagegen nicht zur Schwarzfärbung des Harzes. Aus diesem Grund wurden alle Amidknüpfungsreaktionen bei 20°C über 16-18 h durchgeführt. Die Synthese erfolgte wie in Abbildung 83 beschrieben. Mittels säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel konnten die Verbindungen **Fmoc-13-OMe** und **Fmoc-14-OMe** mit CH₂Cl₂/THF und **Fmoc-15-OMe** mit THF/MeOH eluiert und in einer Gesamtausbeute von $\approx$ 12 %-18 % isoliert werden.

Analog wurde ausgehend von einem Hypogel 400 RAM Harz das vierkernige Derivat Fmoc-Fca₄-NH₂ **Fmoc-14-NH₂** erhalten (Abbildung 85). Im ersten Kupplungsschritt wurde nach der Fmoc-Abspaltung eine Amidbindung gebildet, weshalb bessere Ausbeuten bei der ersten Kupplung erhalten wurden. Die Abspaltung des Peptids vom Harz erfolgte wie beim Wang-Harz mittels TFA. **Fmoc-14-NH₂** konnte nach

säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel mit THF/MeOH in 26 % Gesamtausbeute isoliert werden. Das Produkt ist in Lösung aufgrund der CONH₂-Gruppe im Gegensatz zum Methylester-Analogon bezüglich Oxidation weniger stabil.

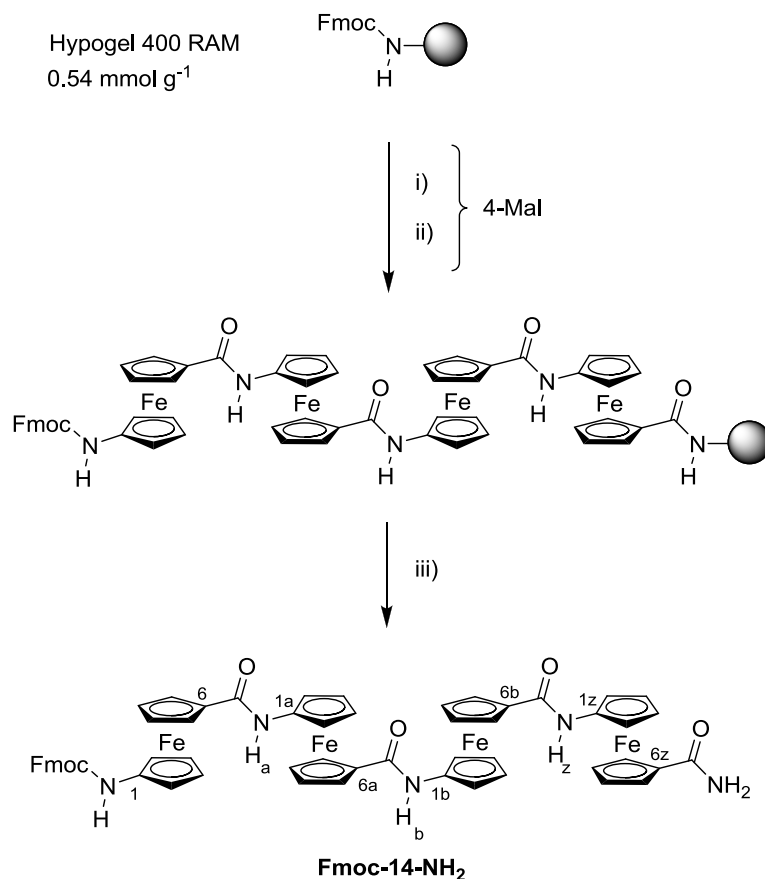


Abbildung 85: Synthese von **Fmoc-14-NH₂**: i) 25 % Piperidin/DMF, 2× 30 min, 20°C; ii) Fmoc-Fca-OH **XIX**, Ghosez-Reagenz, CH₂Cl₂, 1 h, 20°C; 2,4,6-Collidin, 16 h, 20°C; Ac₂O/Pyridin, 2× 30 min, 20°C; iii) 60 % TFA/CH₂Cl₂, 2 h, 20°C.

3.6.2. Spektroskopische Charakterisierung und Konformationsanalyse

Alle mittels Festphasensynthese hergestellten Verbindungen wurden massenspektrometrisch, NMR- (¹H, ¹³C, 2D), UV/Vis-, IR-spektroskopisch und elektrochemisch mittels SWV untersucht.

Das ESI-positiv-Massenspektrum von **Fmoc-12-OMe** zeigt die zu erwartenden Signale bei den *m/z*-Werten 992 (81) [M]⁺, 1015 (100) [M+Na]⁺ und in geringer Intensität auch bei 1031 (2) [M+K]⁺ und bei 2008 (1) [2M+Na]⁺. Im ESI-positiv-Massenspektrum von

Fmoc-13-OMe sind entsprechende Signale bei den m/z -Werten von 935 (100) $[M]^+$, 958 (87) $[M+Na]^+$ und 974 (1) $[M+K]^+$ zu finden. Für **Fmoc-14-OMe** werden Signale bei 1162 (100) $[M]^+$ und 1185 (87) $[M+Na]^+$ und für **Fmoc-14-NH₂** bei 1147 (12) $[M]^+$, 1170 (100) $[M+Na]^+$ und 1186 (1) $[M+K]^+$ beobachtet. Alle Massenspektren sind in der Abbildung 156 im Anhang zu finden. Für die fünfkernige Verbindung **Fmoc-15-OMe** konnte kein Molpeak im ESI-positiv-Massenspektrum gefunden werden, weshalb eine andere Ionisationsmethode gewählt werden musste. Das MALDI-TOF-Massenspektrum von **Fmoc-15-OMe** mit 2-(4-Hydroxyphenylazo)benzoesäure-Matrix (HABA) zeigt nach Zugabe einer Kaliumionenquelle (KI) und dem Lösen der Verbindung in DMF den zu erwartenden $[M+K]^+$ -Peak bei 1428 (80) mit korrektem Isotopenmuster.

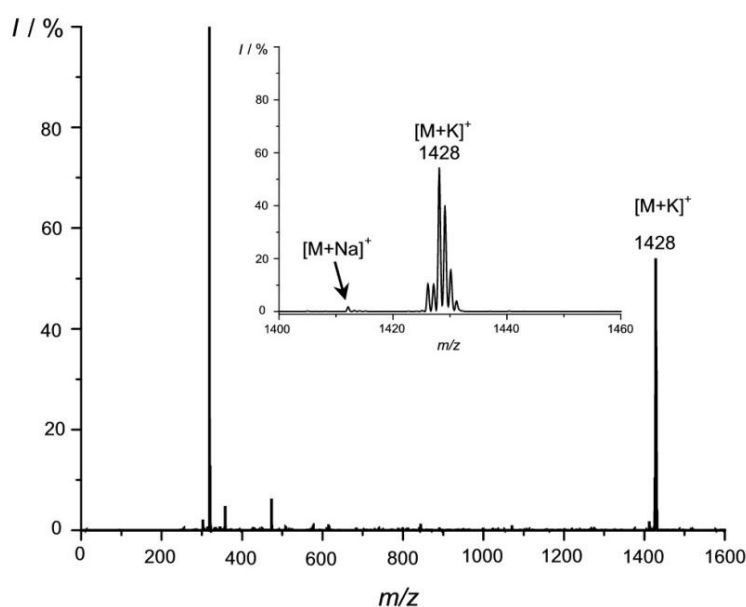


Abbildung 86: Maldi-TOF-Massenspektrum von **Fmoc-15-OMe** (HABA-Matrix, KI).

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Oligoamide in $[\text{D}]_8\text{-THF}$ zeigen Signale im erwarteten Bereich mit korrekten Intensitäten. Die NH-Protonenresonanzen von **Fmoc-12-OMe** sind bei $\delta = 9.43, 8.87, 8.51$ und 7.88 ppm und für **Fmoc-13-OMe** bei $\delta = 9.43, 8.91$ und 8.38 ppm zu beobachten. Im Falle der vier- und fünfkernigen Verbindungen sind die entsprechenden Resonanzen zu noch tieferem Feld verschoben: für **Fmoc-14-OMe** zu $\delta = 9.86, 9.47, 9.01$ und 8.43 ppm, für **Fmoc-14-NH₂** zu $\delta = 9.73, 9.48, 9.05$ und 8.44 ppm und im Fall von **Fmoc-15-OMe** zu $\delta = 9.94, 9.90, 9.54, 9.05$ und 8.43 ppm. Der partielle Doppelbindungscharakter der CONH₂-Gruppe in **Fmoc-14-NH₂** verhindert eine schnelle Rotation um die C-N-Bindungsachse,^[206] weshalb zwei

breite Singuletts bei $\delta = 7.13$ und 6.31 ppm für die NH_2 -Gruppe beobachtet werden. Der Trend der immer weiter zunehmenden Tieffeldverschiebung der NH-Protonenresonanzen bei zunehmender Kettenlänge der Verbindungen spricht für das Vorliegen von kooperativen intramolekularen Wasserstoffbrücken (Abbildung 87).

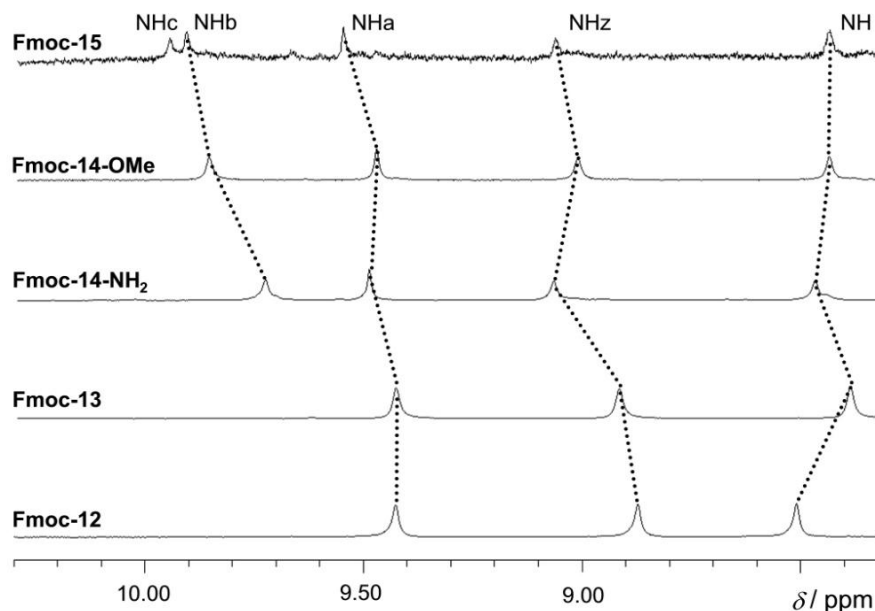


Abbildung 87: Ausschnitt der NH-Region der ^1H -NMR-Spektren von **Fmoc-12-OMe**, **Fmoc-13-OMe**, **Fmoc-14-NH₂**, **Fmoc-14-OMe** und **Fmoc-15-OMe** in $[\text{D}]_8$ -THF.

Die Nuklear-Overhauser-Spektren von **Fmoc-12-OMe**, **Fmoc-13-OMe**, **Fmoc-14-OMe** und **Fmoc-14-NH₂** zeigen NOE-Kontakte der NH-Protonen zu den räumlich benachbarten Cp-Protonen (Abbildung 88, Abbildung 89 und Abbildung 157 im Anhang). Zusätzlich zu den erwarteten Kontakten für die NH-Amidprotonen wird ein Kontakt zu den Cp-Protonen des *N*-substituierten Ferrocens der Nachbarferroceneinheit beobachtet. Dies kann wieder nur durch das Vorliegen einer „Zick-Zack“-Vorzugskonformation in $[\text{D}]_8$ -THF erklärt werden, die sich durch intramolekulare achtegliedrige Ringe und 1,2'-Konformationen an der Ferroceneinheit auszeichnet, wie für **Boc-5**, **Ac-6** und **Fmoc-6** gefunden wurde (siehe Kapitel 3.3.3. und 3.3.4.).

Die Löslichkeit der homologen Verbindungen **Fmoc-13-OMe**, **Fmoc-14-OMe** und **Fmoc-15-OMe** in $[\text{D}]_8$ -THF nimmt mit zunehmender Kettenlänge drastisch ab. **Fmoc-15-OMe** ist bereits so wenig löslich, dass lediglich die Aufnahme von ^1H -NMR- und 2D-NMR-Spektren in $[\text{D}]_8$ -THF möglich waren.

3. Ergebnisse und Diskussion

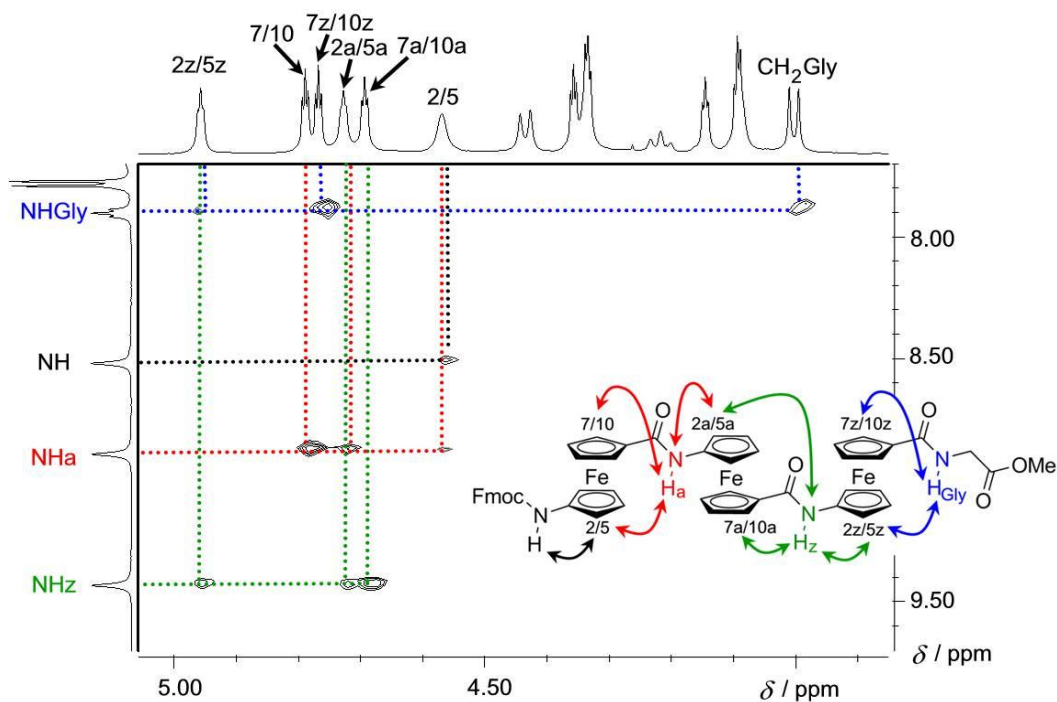


Abbildung 88: NOESY-Spektrum von **Fmoc-12-OMe** in $[D]_8$ -THF.

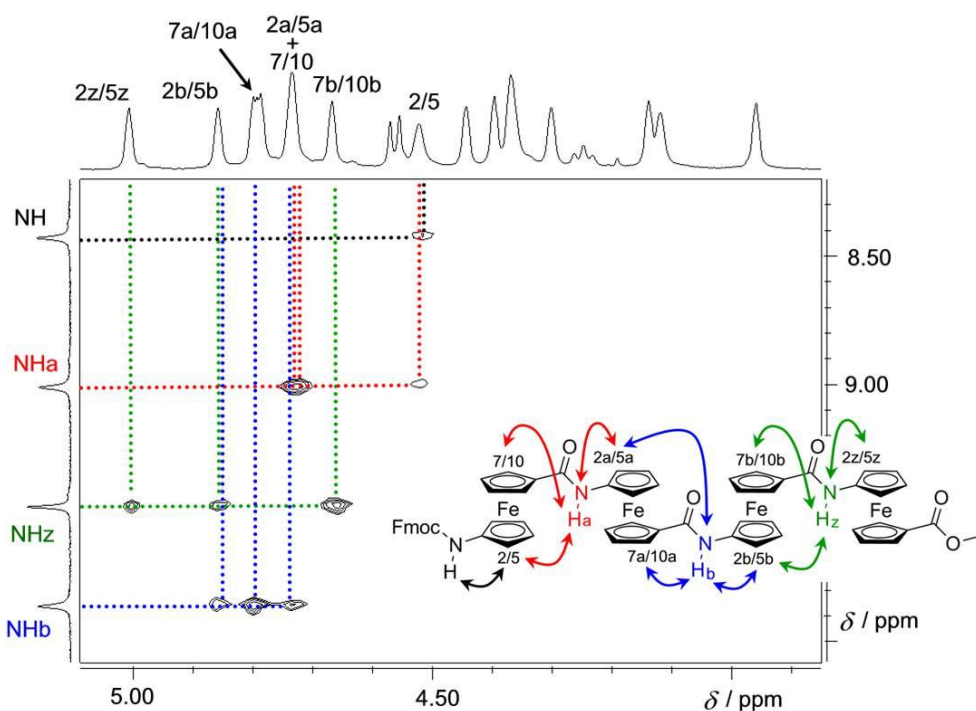


Abbildung 89: NOESY-Spektrum von **Fmoc-14-OMe** in $[D]_8$ -THF.

Es wurden zudem ^1H - und 2D-NMR-Spektren von **Fmoc-15-OMe** in $[D]_7$ -DMF aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen der NH-Resonanzen von **Fmoc-15-OMe** in $[D]_7$ -DMF sind bei $\delta = 9.60, 9.54, 9.46, 9.29$ und 9.18 ppm zu finden. Das

NOESY-Spektrum in $[D]_7$ -DMF zeigt jeweils nur zwei NOE-Kontakte für die NH_{Amid} -Protonen und einen für das $NH_{Carbamat}$, was für das Vorliegen einer gestreckten Konformation mit koordiniertem DMF spricht. Außerdem sind die NH -Protonen zu höherem Feld verschoben, was ebenfalls für das Aufbrechen der Sekundärstruktur spricht. Eine eindeutige Zuordnung aller Protonensignale für **Fmoc-15-OMe** ist im Gegensatz zu den drei- und vierkernigen Verbindungen aufgrund der immer stärkeren Überlagerung der Signale nur schwer möglich. Dagegen ist die Zuordnung der Protonen zu einzelnen Protonengruppen innerhalb des Moleküls leicht möglich. Die durch Integration bestimmte Anzahl der Protonensignale entspricht der erwarteten. Die 1H -NMR-Daten der Verbindungen **Fmoc-12-OMe**, **Fmoc-13-OMe** und **Fmoc-14-OMe** in $[D]_8$ -THF sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: 1H -NMR Daten (in ppm) der Verbindungen **Fmoc-12-OMe**, **Fmoc-13-OMe** und **Fmoc-14-OMe** in $[D]_8$ -THF.

	Fmoc-12-OMe	Fmoc-13-OMe	Fmoc-14-OMe
H2/5	4.57 (pt, 2H)	4.55-4.52 (m, 4H)	4.53 (br. s, 2H)
H3/4	4.09 (m, 4H)	4.15-4.11 (m, 4H)	4.12 (s, 2H)
H7/10	4.78 (pt, 2H)	4.80-4.76 (m, 4H)	4.74 (m, 4H)
H8/9	4.35-4.32 (m, 4H)	4.36-4.32 (m, 4H)	4.37 (m, 4H)
H2a/5a	4.73 (pt, 2H)	4.70 (pt, 2H)	4.74 (m, 4H)
H3a/4a	4.15 (pt, 2H)	4.15-4.11 (m, 4H)	4.30 (s, 2H)
H7a/10a	4.69 (pt, 2H)	4.64 (pt, 2H)	4.82-4.77 (m, 4H)
H8a/9a	4.36 (pt, 2H)	4.40 (pt, 2H)	4.45 (s, 2H)
H2b/5b	–	–	4.86 (s, 2H)
H3b/4b	–	–	4.14 (s, 2H)
H7b/10b	–	–	4.67 (s, 2H)
H8b/9b	–	–	4.37 (m, 4H)
H2z/5z	4.96 (pt, 2H)	4.99 (pt, 2H)	5.01 (s, 2H)
H3z/4z	4.09 (m, 4H)	3.98 (pt, 2H)	3.96 (s, 2H)
H7z/10z	4.76 (pt, 2H)	4.80-4.76 (m, 4H)	4.82-4.77 (m, 4H)
H8z/9z	4.35-4.32 (m, 4H)	4.36-4.32 (m, 4H)	4.40 (s, 2H)
NH	8.51 (s, 1H)	8.38 (s, 1H)	8.43 (s, 1H)
NHa	8.87 (s, 1H)	8.91 (s, 1H)	9.01 (s, 1H)
NHb	–	–	9.86 (s, 1H)
NHz	9.43 (s, 1H)	9.43 (s, 1H)	9.47 (s, 1H)
H^{Fmoc}	4.44 (d, 2H, $^3J = 6.2$ Hz)	4.55-4.52 (m, 4H, $^3J = 6.2$ Hz)	4.57 (d, 2H, $^3J = 6.2$ Hz)
H^{Fmoc}	4.22 (t, 1H, $^3J = 6.2$ Hz)	4.24 (t, 1H, $^3J = 6.2$ Hz)	4.25 (t, 1H, $^3J = 6.2$ Hz)
H^{Fmoc}	7.65 (d, 2H, $^3J = 6.5$ Hz)	7.67 (d, 2H, $^3J = 6.5$ Hz)	7.66 (d, 2H, $^3J = 7.4$ Hz)
H^{Fmoc}	7.27 (d, 2H, $^3J = 7.4$ Hz)	7.29 (t, 2H, $^3J = 7.4$ Hz)	7.29 (t, 2H, $^3J = 7.4$ Hz)
H^{Fmoc}	7.35 (t, 2H, $^3J = 7.4$ Hz)	7.36 (t, 2H, $^3J = 7.4$ Hz)	7.37 (t, 2H, $^3J = 7.4$ Hz)
H^{Fmoc}	7.78 (d, 2H, $^3J = 6.9$ Hz)	7.79 (d, 2H, $^3J = 6.9$ Hz)	7.80 (d, 2H, $^3J = 7.5$ Hz)
NHGly	7.88 (t, 1H, $^3J = 5.9$ Hz)	–	–
CH ₂ Gly	4.00 (d, 2H, $^3J = 7.0$ Hz)	–	–
OCH ₃	3.67 (s, 3H)	3.64 (s, 3H)	3.63 (s, 3H)

3. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 9: ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen **Fmoc-12-OMe**, **Fmoc-13-OMe**, **Fmoc-14-OMe**, **Fmoc-14-NH₂** und **Fmoc-15-OMe**; ν (cm⁻¹), λ_{max} (nm), ϵ (M⁻¹ cm⁻¹) und $E_{1/2}$ (mV).

	Fmoc-12-OMe	Fmoc-13-OMe	Fmoc-14-OMe	Fmoc-14-NH₂	Fmoc-15-OMe
$\nu(\text{NH}_{\text{frei}})$ [CsI]	–	–	–	3464	–
$\nu(\text{NH}_{\text{gebunden}})$ [CsI]	3342	3338	3345	3344, 3267 sh	3344
$\nu(\text{CO}_{\text{Ester,Carbamat}})$ [CsI]	1756, 1736, 1708	1717, 1691	1715	1710	1716
$\nu(\text{CO}_{\text{Amid}})$ [CsI]	1642	1641	1642	1644	1642
$\nu(\text{NH}_{\text{frei}})$ [CH ₂ Cl ₂]	3415	3417	3418	–	–
$\nu(\text{NH}_{\text{gebunden}})$ [CH ₂ Cl ₂]	3300 sh, 3274	3300 sh, 3272	3340, 3267	–	–
$\nu(\text{CO}_{\text{Ester,Carbamat}})$ [CH ₂ Cl ₂]	1742, 1718	1714, 1693, 1682	1713	–	–
$\nu(\text{CO}_{\text{Amid}})$ [CH ₂ Cl ₂]	1650	1654	1651	–	–
$\nu(\text{NH}_{\text{gebunden}})$ [THF]	3286	3279	3274	3270	3338 sh, 3276
$\nu(\text{CO}_{\text{Ester,Carbamat}})$ [THF]	1734	1718	1717	1732, 1708	1717, 1691
$\nu(\text{CO}_{\text{Amid}})$ [THF]	1668, 1649	1672, 1651	1671, 1649	1672, 1650	1670, 1647
λ_{max} (ϵ)[THF]	445 (1125)	445 (1200)	450 (1570)	448 (1420)	–
$E_{1/2}$ (mV)	35,	35,	25,	40,	35,
Gaußentfaltung	130, 250	115, 260	100, 190, 275	105, 185, 265	110, 135, 245, 275

Im Festkörper von **Fmoc-12-OMe**, **Fmoc-13-OMe**, **Fmoc-14-OMe**, **Fmoc-14-NH₂** und **Fmoc-15-OMe** sind alle NH-Gruppen laut Festkörper-IR-Untersuchungen in intra- und/oder intermolekularen Wasserstoffbrücken gebunden ($\tilde{\nu}(\text{NH}) \approx 3340 \text{ cm}^{-1}$, Tabelle 9). Einzig für **Fmoc-14-NH₂** sind zusätzlich ungebundene NH-Gruppen zu finden, eventuell die der CONH₂-Gruppe. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindungen **Fmoc-14-NH₂** und **Fmoc-15-OMe** in CH₂Cl₂ konnten IR-Spektren in CH₂Cl₂-Lösung nur von den Verbindungen **Fmoc-12-OMe**, **Fmoc-13-OMe** und **Fmoc-14-OMe** erhalten werden. Für all diese Peptide sind in der NH-Region zwei Banden zu beobachten. Eine schmale Bande bei $\tilde{\nu}(\text{NH}) \approx 3415 \text{ cm}^{-1}$ und eine breite Bande mit Schulter bei $\tilde{\nu}(\text{NH}) \approx 3340$ und 3270 cm^{-1} . Somit liegen freie und gebundene NH-Gruppen nebeneinander in Lösung vor. Dies steht im Einklang mit der vermuteten „Zick-Zack“-Konformation, bei der das Carbamat-NH-Proton nicht an intramolekularen Wasserstoffbrücken beteiligt ist, jedoch alle Amid-NH-Gruppen.

In THF-Lösung sind für alle Peptide nur gebundene NH-Gruppen ($\tilde{\nu}(\text{NH}) \approx 3270$ – 3286 cm^{-1}) zu beobachten. Dies kann durch intramolekulare Wasserstoffbrücken innerhalb der Peptide und durch intermolekulare Wasserstoffbrücken der Verbindungen zu THF-Molekülen erklärt werden. Es tritt nahezu keine Verschiebung der IR-Banden der CO_{Carbamate/Ester}-Streckschwingung verglichen mit den Festkörper-IR-Daten auf,

dagegen sind die CO_{Amid} -Banden in THF-Lösung gegenüber dem Festkörper-IR-Spektrum zu höheren Wellenzahlen verschoben. In allen Fällen werden in THF-Lösung zwei verschiedene CO_{Amid} -Banden beobachtet, und zwar bei $\tilde{\nu}(\text{CO}_{\text{Amid}}) \approx 1650$ und 1670 cm^{-1} . Somit widersprechen die IR-Daten in THF-Lösung nicht dem „Zick-Zack“-Muster der Oligopeptide.

Die DFT-optimierten Geometrien der Modellverbindungen **Ac-14-OMe** und **Ac-15-OMe** sind in Abbildung 90 dargestellt. In beiden Fällen ist das „Zick-Zack“-Strukturmotiv mit 1,2'-Konformationen der Ferrocene und achtgliedrigen Wasserstoffbrückenringen zu erkennen. Die Abstände der Eisenatome in den direkt verbundenen Ferroceneinheiten betragen in allen Fällen 6.1-6.9 Å, wohingegen die räumlich benachbarten, aber nicht direkt verbundenen Ferroceneinheiten einen nur geringfügig größeren Abstand zwischen 7.1-8.8 Å zeigen.

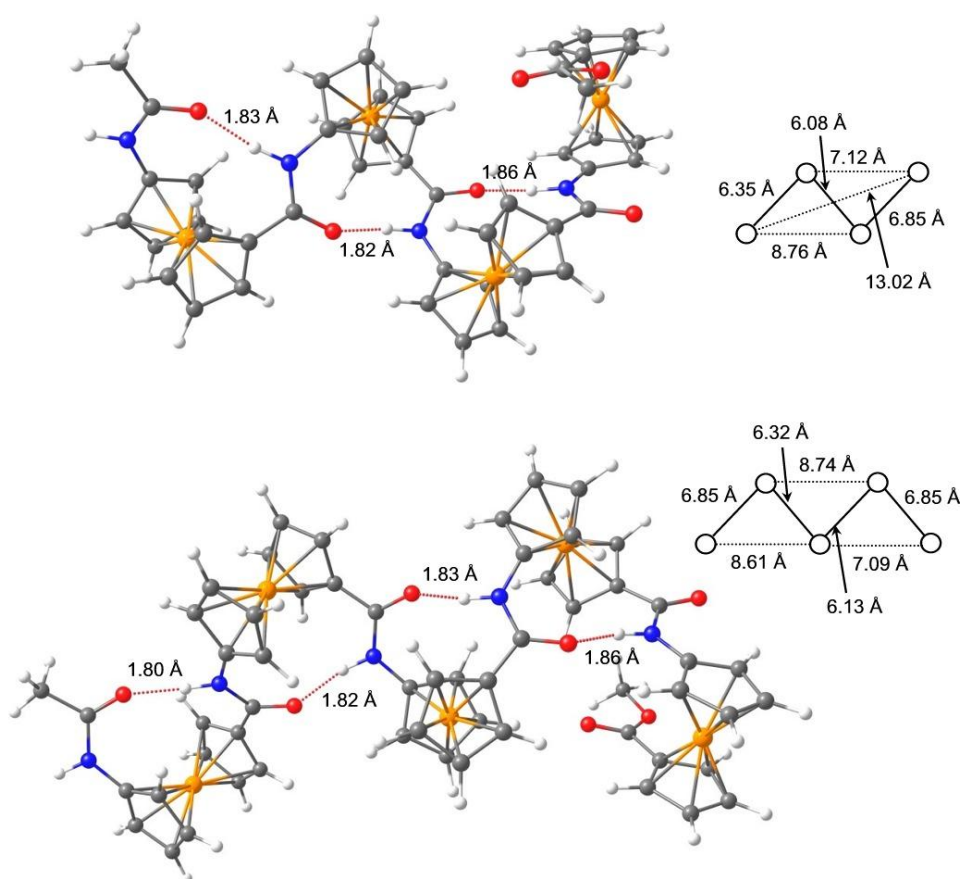


Abbildung 90: DFT-optimierte Geometrien von **Ac-14-OMe** und **Ac-15-OMe** als Modelle für **Fmoc-14-OMe** und **Fmoc-15-OMe**.

3.6.3. Elektrochemie

Kraatzs Oligoferrocenamide wurden mittels Kondensationsreaktion aus 1,1'-Diaminoferrocen und 1,1'-Ferrocendicarbonsäure aufgebaut und besitzen zwei bis sieben Ferroceneinheiten. Die Verbindungen zeigen zwei separierte Redoxwellen im SWV, jedoch ist dies im wesentlichen auf die unterschiedlichen Redoxpotentiale der verschieden substituierten Ferrocenbausteine zurückzuführen.^[186] Dagegen zeigen die von Manners synthetisierten Si(Me)₂-verbrückten Oligoferrocenylene mit zwei bis neun Ferroceneinheiten mehrere Redoxereignisse, was durch elektronische und elektrostatische Wechselwirkung der identisch substituierten Ferroceneinheiten erklärt wurde.^[94]

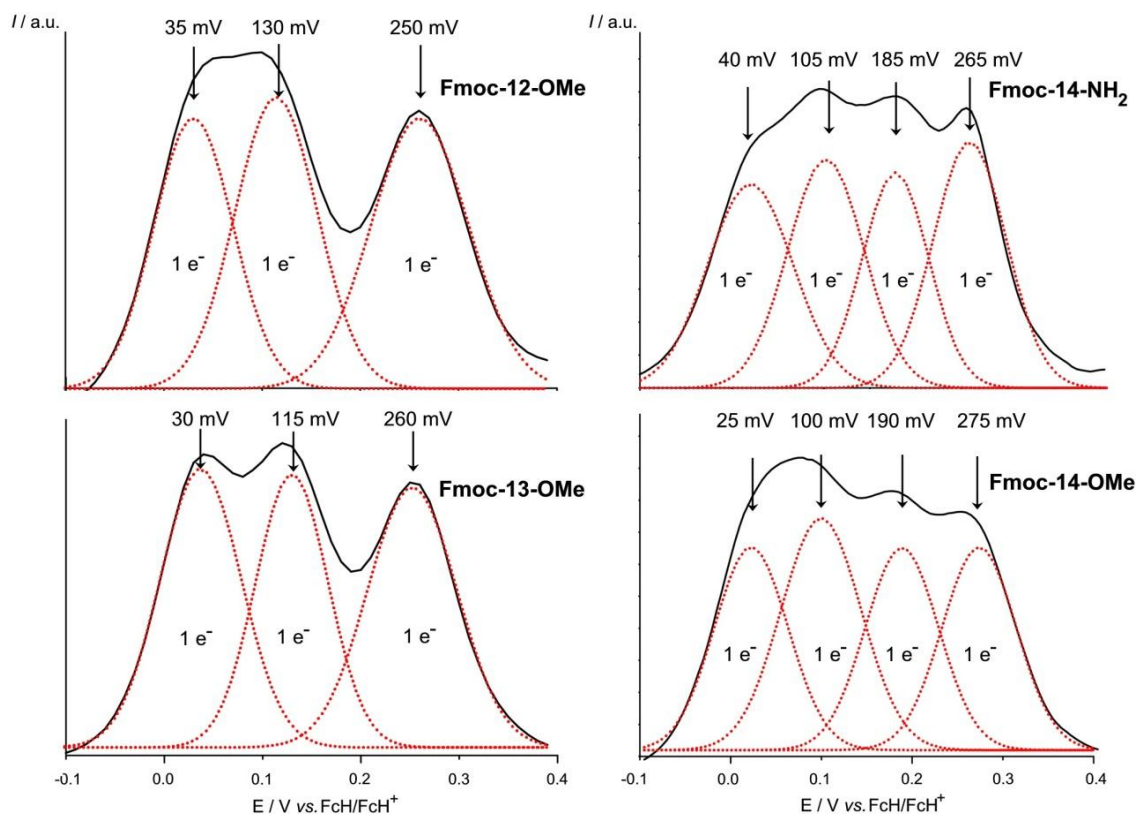


Abbildung 91: SWV von **Fmoc-12-OMe**, **Fmoc-13-OMe**, **Fmoc-14-NH₂** und **Fmoc-14-OMe** in CH₂Cl₂ mit Gaußentaltung.

Im SWV des Triferrocens **Fmoc-12-OMe** sind drei separierte, reversible Einelektronenredoxprozesse bei $E_{1/2} = 35, 130$ und 250 mV zu erkennen, was für das Vorliegen einer elektronischen Wechselwirkung zwischen den ähnlich substituierten

Fe-Zentren spricht (Abbildung 91). Auch wenn es sich hier naturgemäß um eine unsymmetrische Verbindung handelt, so ist der Potentialunterschied im wesentlichen durch die elektronischen und elektrostatischen Wechselwirkungen zu erklären, da das Substitutionsmuster der jeweiligen Ferroceneinheiten nahezu identisch ist, und damit kaum ein unterschiedlicher Substituenteneinfluss existiert.

Elektrochemische Untersuchungen von **Fmoc-13-OMe** zeigen ebenfalls wenig separierte Redoxwellen für die erste und zweite Oxidation zu **[Fmoc-13-OMe]⁺** und **[Fmoc-13-OMe]²⁺**, dagegen eine davon gut separierte reversible Einelektronenoxidation für die dritte Oxidation zu **[Fmoc-13-OMe]³⁺**. Durch Entfalten des SWV mittels Gaußkurven, lassen sich die Potentiale zu 30, 115 und 260 mV gegen Ferrocen abschätzen. **Fmoc-14-OMe** zeigt im SWV nach Gaußentfaltung vier Einelektronenoxidationen bei $E_{1/2} = 25, 100, 190$ und 275 mV, **Fmoc-14-NH₂** zeigt diese bei $E_{1/2} = 40, 105, 185$ und 265 mV (Abbildung 91). **Fmoc-15-OMe** weist nur noch zwei erkennbar separierte Redoxwellen im SWV mit einem Integralverhältnis von 3:2 auf (Abbildung 92).

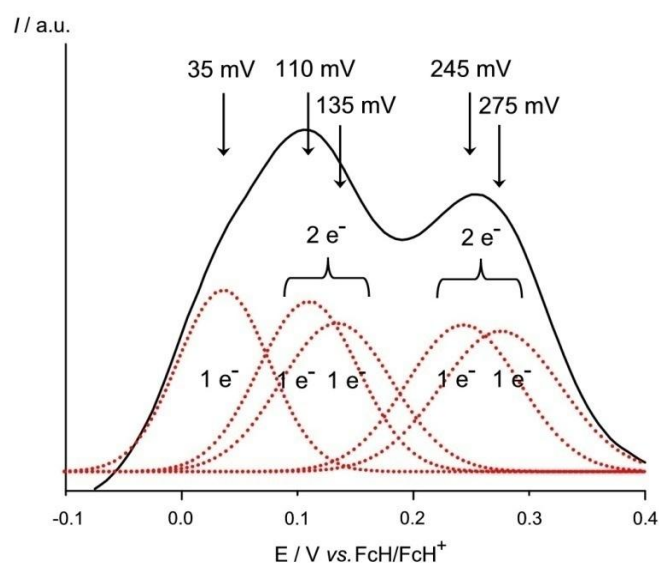


Abbildung 92: SWV von **Fmoc-15-OMe** in CH₂Cl₂ mit Gaußentfaltung.

Da **Fmoc-15-OMe** aus nahezu identisch substituierten Ferroceneinheiten besteht, können die Potentialunterschiede im SWV auf die elektronische und elektrostatische Wechselwirkung der Redoxeinheiten zurückgeführt werden. Durch Entfaltung des SWV mittels Gaußkurven kann die Oxidation in einen $1e^-/(1,1)e^-/(1,1)e^-$ -Prozess aufgeteilt

3. Ergebnisse und Diskussion

werden, ähnlich wie dies bereits für ein von Manners beschriebenes $\text{Si}(\text{Me})_2$ -verbrücktes Oligoferrocenyl mit fünf Ferroceneinheiten und einem $2e^-/1e^-/2e^-$ -Prozess beobachtet wurde (Abbildung 93).^[94] Die Gaußentfaltung des SWV liefert die Potentiale $E_{1/2} = 35, 110, 135, 245$ und 275 mV. Somit sprechen die elektrochemischen Daten für das Vorliegen elektronisch wechselwirkender Redoxzentren in allen Verbindungen. Die verschiedenen Endgruppen in **Fmoc-12-OMe** und **Fmoc-13-OMe** bzw. **Fmoc-14-NH₂** und **Fmoc-14-OMe** haben kaum Einfluss auf die Redoxpotentiale. Die Reihenfolge der Oxidation ist jedoch nicht a priori vorhersagbar. Erst durch Oxidationsexperimente und DFT-Rechnungen an den kationischen Peptiden sind Aussagen über den Oxidationsort möglich.

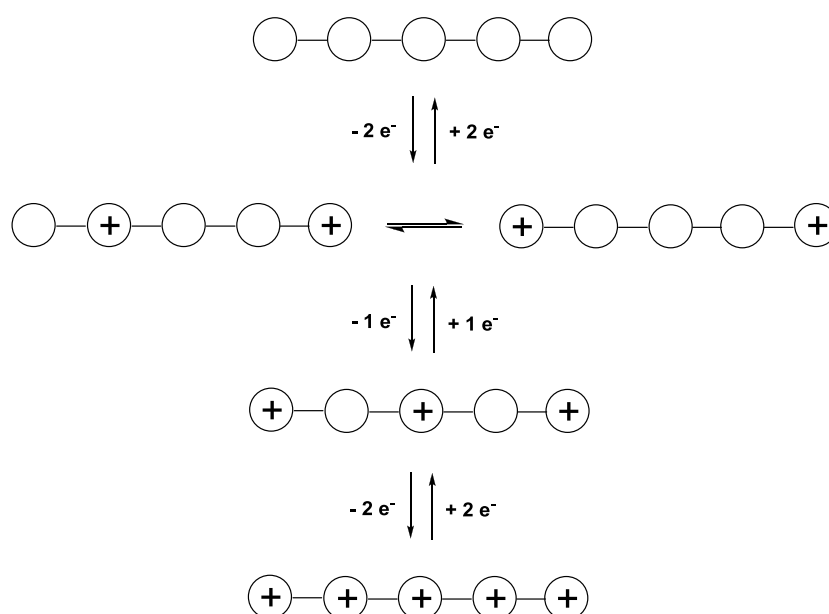


Abbildung 93: Schema der Oxidation $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -verbrückter Pentaferrocenylene nach Manners.^[94]

3.6.4. Präparative Oxidation und DFT-Analyse der Kationen

Die partielle Oxidation des Tripeptids **Fmoc-13-OMe** mit $[\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3][\text{SbCl}_6]$ („Magic Blue“) bzw. mit $[\text{Thianthrenium}][\text{BF}_4]$ in $[\text{D}]_8\text{-THF}$ führt zur starken paramagnetischen Verschiebung und Verbreiterung der meisten CpH- und NH-Resonanzen, wohingegen das Carbatproton und die Fmoc-Protonen zunächst nur wenig beeinflusst werden (Abbildung 94 und Abbildung 95).

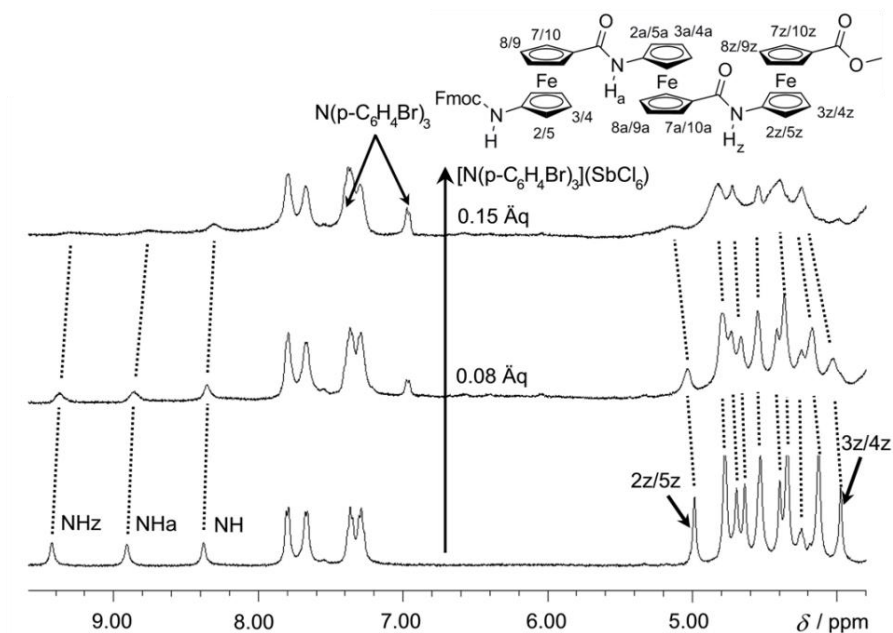


Abbildung 94: ^1H -NMR-Spektren von **Fmoc-13-OMe** während der partiellen Oxidation mit $[\text{N}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3][\text{SbCl}_6]$ („Magic Blue“) in $[\text{D}]_8\text{-THF}$.

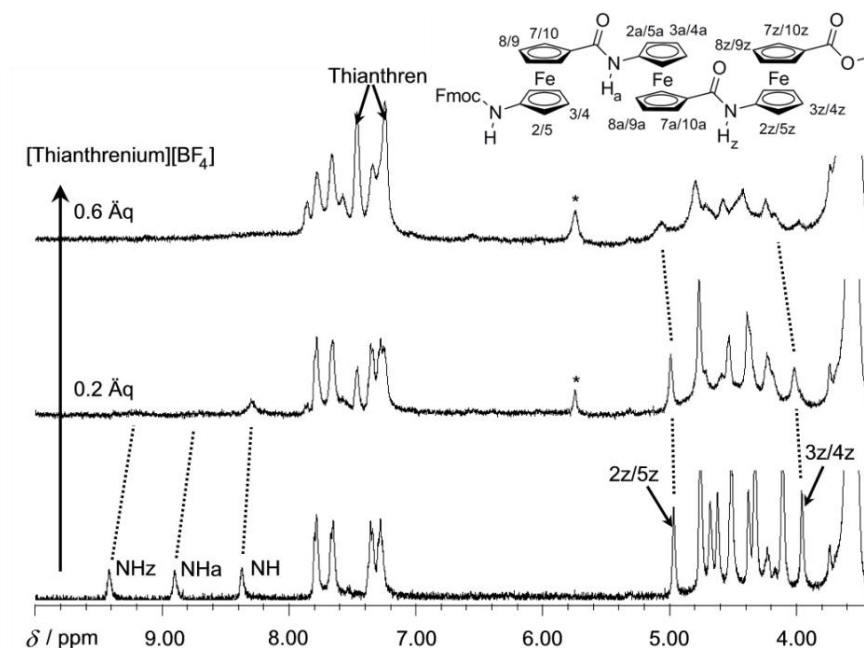


Abbildung 95: ^1H -NMR-Spektren von **Fmoc-13-OMe** während der partiellen Oxidation mit $[\text{Thianthrenium}][\text{BF}_4]$ in $[\text{D}]_8\text{-THF}$; * CH_2Cl_2 .

Dies lässt den Schluss zu, dass die erste Oxidation nicht am *N*-terminalen Ferrocen mit dem Carbamatsubstituenten stattfindet, sondern an einer der anderen Fca-Einheiten oder sogar an beiden. Aufgrund der starken Signalverbreiterung kann die weitere Oxidation der Verbindung mittels NMR-spektroskopischen Methoden nicht untersucht werden, weshalb weitere Aussagen nicht möglich sind.

3. Ergebnisse und Diskussion

Daher wurden theoretische Methoden zur Untersuchung der höher geladenen Kationen in der Gasphase herangezogen. Anhand der vierkernigen Modellverbindung **Ac-14-OMe** wurden die Geometrien der Monokationen mittels DFT-Methoden optimiert und die NBO-Ladungen an den Eisenzentren bestimmt.

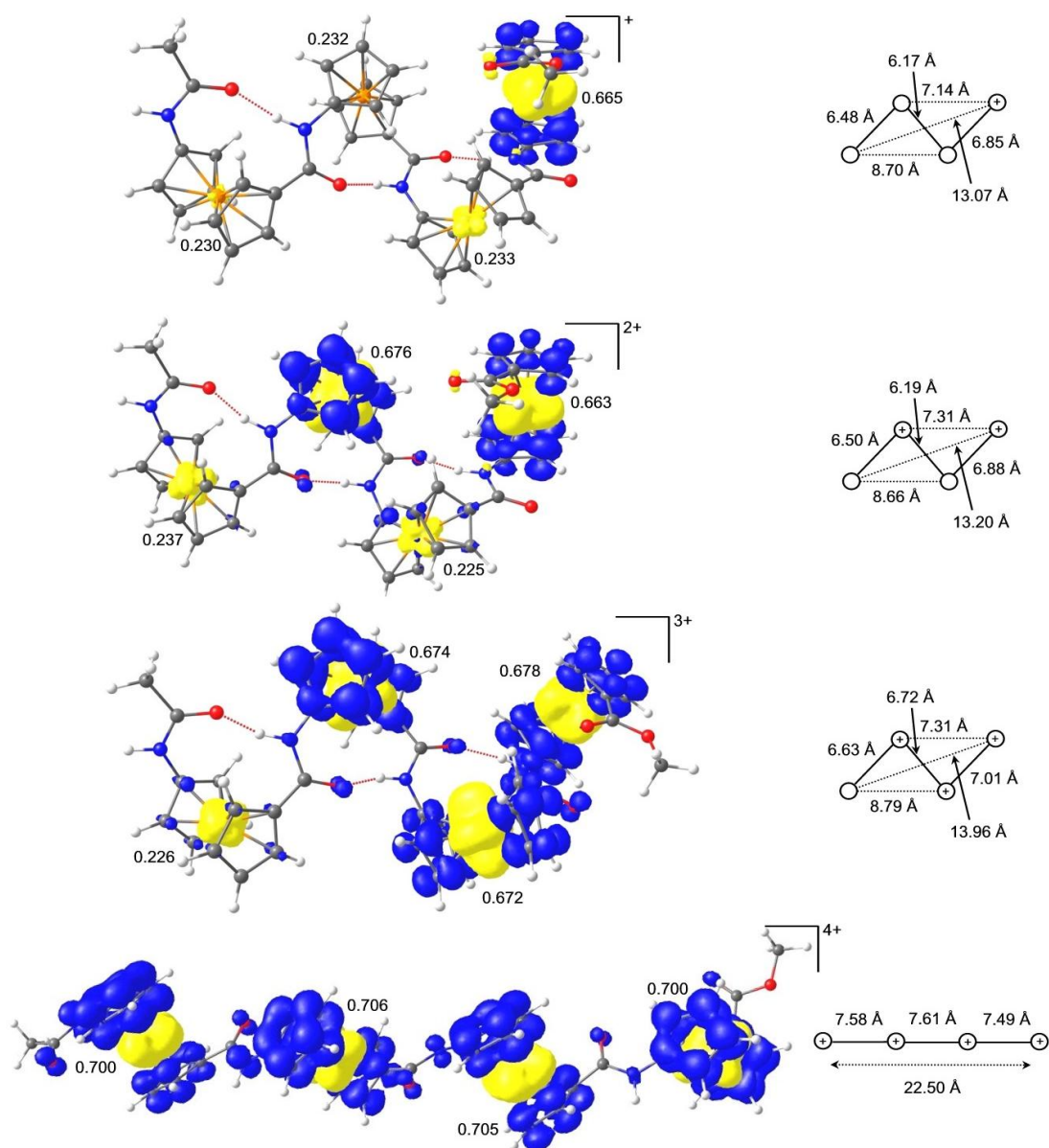


Abbildung 96: SCF-Spindichten der DFT-optimierten Geometrien des Dublett-, Triplett-, Quartett- und Quintett-Zustandes von $[\text{Ac-14-OMe}]^{n+}$ ($n = 1-4$), NBO-Ladungen der Eisenzentren (Konturlevel: 0.001 a.u.) und Fe...Fe-Abstände.

In $[\text{Ac-14-OMe}]^+$ ist laut Spindichteanalyse (Abbildung 96) das C-terminale Ferrocen der Ort der ersten Oxidation, was mit dem experimentellen Befund der chemischen Oxidation von **Fmoc-13-OMe** im Einklang steht. Die NBO-Ladungen betragen für **Ac-**

14-OMe⁺ 0.230, 0.232, 0.233, 0.665 vom *N*- zum *C*-Terminus. Im Dikation **[Ac-14-OMe]**²⁺ (Triplett-Zustand) sind die NBO-Ladungen der Eisenzentren wie folgt verteilt: 0.237, 0.676, 0.225, 0.663. Somit liegen hier Fe^{II}- und Fe^{III}-Zentren alternierend vor. Im Triktion **[Ac-14-OMe]**³⁺ betragen die NBO-Ladungen der Fe-Zentren 0.226, 0.674, 0.672, 0.678 und die „Zick-Zack“-Konformation ist gegenüber der gestreckten Konformation nur noch um 1 kJ mol⁻¹ stabilisiert. Das *N*-terminale Ferrocen wird zuletzt oxidiert. Im Tetraktion **[Ac-14-OMe]**⁴⁺ betragen die NBO-Ladungen 0.700, 0.706, 0.705 und 0.700. Die gestreckte Konformation ist um >50 kJ mol⁻¹ gegenüber der gefalteten „Zick-Zack“-Konformation stabilisiert. Die Fe···Fe-Abstände der terminalen Ferroceneinheiten betragen in der neutralen Verbindung **Ac-14-OMe** 13.1 Å, im Monokation 13.2 Å, im Triktion 14.0 Å und in der gestreckten Konformation des Tetraktions 22.5 Å. Somit entspricht dies einer redoxkontrollierten Entfaltung der neutralen Verbindung **Ac-14-OMe** während der vollständigen Oxidation zum Tetraktion aufgrund der steigenden Coulomb-Abstoßung der geladenen Fe^{III}-Zentren.

In Abbildung 97 sind die DFT-optimierten Geometrien und NBO-Daten der Kationen **[Ac-15-OMe]**ⁿ⁺ (n = 1-5) dargestellt. In den Kationen **[Ac-15-OMe]**ⁿ⁺ (n = 1-4) ist die „Zick-Zack“-Struktur gegenüber der gestreckten Konformation energetisch begünstigt. Wie bereits gerade für **[Ac-14-OMe]**ⁿ⁺ und in Abschnitt 3.4.5. für **[Boc-10-OMe]**⁺ gezeigt, werden im Falle ähnlicher Ferroceneinheiten nach den NBO-Analysen zuerst die elektronenreichen Fe-Zentren oxidiert. Dies sind die Ferrociniumeinheiten, deren NH-Substituenten als Wasserstoffbrückendonoren zu Fe^{II}-CO-Einheiten dienen. Daher wird das terminale carboxylsubstituierte Ferrocen im DFT-Modell zuerst oxidiert, wobei **[Ac-15-OMe]**⁺ gebildet wird. Die NBO-Ladungen der Eisenzentren betragen in **[Ac-15-OMe]**⁺ 0.192, 0.202, 0.199, 0.234 und 0.674 vom *N*- zum *C*-Terminus. Im Dikation **[Ac-15-OMe]**²⁺ wird das zum *N*-Terminus benachbarte Eisenzentrum oxidiert. Die NBO-Ladungen betragen: 0.229, 0.679, 0.234, 0.223 und 0.669. Im Triktion **[Ac-15-OMe]**³⁺ sind die Ladungen alternierend auf die zentrale und die beiden *N*- und *C*-terminalen Fe-Zentren verteilt. Die NBO-Ladungen betragen: 0.687, 0.236, 0.672, 0.227 und 0.663. Es kommt somit bei der Oxidation von **[Ac-15-OMe]**²⁺ zu **[Ac-15-OMe]**³⁺ zu einer Umverteilung der Ladung, was auf die optimale Verteilung der Gesamtladung auf das Molekül aufgrund der Coulomb-Abstoßung zurückgeführt werden kann. Auch

3. Ergebnisse und Diskussion

bei der Oxidation von $[\text{Ac-15-OMe}]^{3+}$ zu $[\text{Ac-15-OMe}]^{4+}$ kommt es zu einer Umverteilung, wobei nur die zentrale Eiseinheit als Fe^{II} vorliegt.

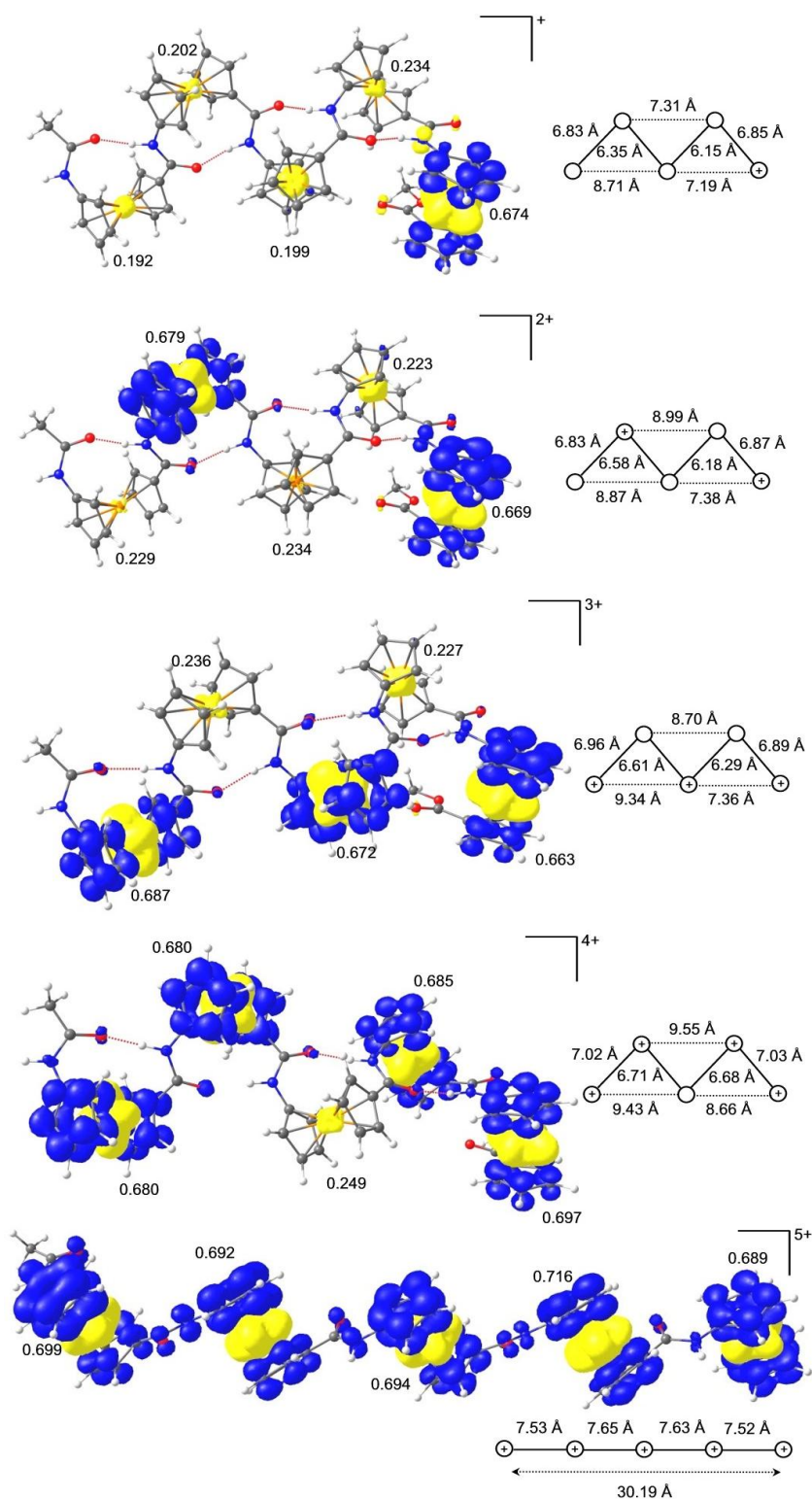


Abbildung 97: SCF-Spindichten der DFT-optimierten Geometrien des Dublett-, Triplett-, Quartett-, Quintett- und Sextett-Zustandes von $[\text{Ac-15-OMe}]^{n+}$ ($n = 1-5$), NBO-Ladungen der Eisenzentren (Konturlevel: 0.001 a.u.) und Fe···Fe-Abstände.

Auch dies ist wieder mit der elektrostatischen Abstoßung der positiven Ladungen der Fe^{III} -Zentren zu erklären. In $[\text{Ac-15-OMe}]^{4+}$ sind je zwei Fe^{III} -Zentren benachbart. Alle anderen möglichen Ladungsverteilungen im Tetrakation führen zu mindestens drei benachbarten Fe^{III} -Zentren und einer isolierten Fe^{III} -Einheit oder gar vier benachbarten Fe^{III} -Zentren, was eine energetisch ungünstigere Ladungsverteilung darstellen sollte. Im letzten Oxidationsschritt zu $[\text{Ac-15-OMe}]^{5+}$ kommt es zur Entfaltung des Moleküls und zu einem Längenzuwachs von nahezu 100 % im Vergleich zur neutralen Verbindung **Ac-15-OMe**. Die gestreckte Konformation des Pentakations $[\text{Ac-15-OMe}]^{5+}$ ist aufgrund der starken Coulomb-Abstoßung der fünf positiv geladenen Zentren gegenüber der „Zick-Zack“-Konformation um mehr als 90 kJ mol^{-1} stabilisiert.[‡] Die NBO-Ladungen im Pentakation betragen 0.699, 0.692, 0.694, 0.716 und 0.689 und die Abstände der beiden terminalen Ferroceneinheiten entspricht $15.7 \text{ \AA}$ in **Ac-15-OMe** und $30.2 \text{ \AA}$ im Fall der gestreckten Konformation von $[\text{Ac-15-OMe}]^{5+}$. Diese große Abstandsänderung der terminalen Ferroceneinheiten könnte den Einsatz der vier- und fünfkernigen Oligoferrocene als redoxkontrollierte Schalter ermöglichen.

3.6.5. Oxidation zu gemischt-valenten Verbindungen

Die UV/Vis/NIR-spektroskopische Untersuchung der Verbindungen während der Oxidation erwies sich als sehr schwierig. Wegen der geringen Löslichkeit der Verbindungen in nicht koordinierenden Lösungsmitteln, musste auf THF zurückgegriffen werden. Da Ag^+ -Salze in THF, aufgrund der Solvation geringere Redoxpotentiale aufweisen als in CH_2Cl_2 [$E_{1/2}(\text{Ag}^+, \text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.65 \text{ V}$, $E_{1/2}(\text{Ag}^+, \text{THF}) = 0.41 \text{ V}$ gegen $\text{FcH}/[\text{FcH}]^+$],^[80] ist eine vollständige Oxidation der Verbindungen mit Ag^+ nicht möglich. Deshalb wurden andere Oxidationsmittel getestet, die ein höheres Oxidationspotential als Ag^+ besitzen. Der Einsatz des Triarylamminium-Radikalkations „Magic Blue“ $[\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3][\text{SbCl}_6]$ machte wegen der Beobachtung einer breiten CT-Bande bei ca. 1600 nm zwischen dem Radikalkation und dem nach der Reduktion entstandenen Triarylamin die Untersuchung von IVCT-Banden der Fc^0/Fc^+ -Systeme unmöglich. Zudem erwies sich die Verbindung als instabil in THF, ebenso wie

[‡] bisher konnten von den Konformationen des Pentakations keine Minimumstrukturen gefunden werden. Die negativen Frequenzen der offenen bzw. „Zick-Zack“-Konformation betragen -5 bzw. -49 cm^{-1} .

[Thianthrenium][BF₄], dessen charakteristische blaue Farbe nach wenigen Minuten in THF verschwand. Somit konnte in keinem Fall eine gezielte stöchiometrische Oxidation erreicht werden, wodurch eine quantitative Analyse der IVCT-Banden nicht möglich war.

Dennoch konnten Ferrocinium- und IVCT-Banden im Fall der Oxidation von **Fmoc-13-OMe** mit 1-3 Äquivalenten Ag[SbF₆] in THF beobachtet werden (Abbildung 98).

Die Gaußentfaltung liefert für die Fca⁺-Bande $\lambda_{\text{max}} \approx 790$ nm und für den IVCT $\lambda_{\text{max}} \approx 1152$ nm (Abbildung 159, links im Anhang). Zudem ist der schwache Ligandenfeld-Übergang bei $\lambda_{\text{max}} > 2000$ nm (NIR-Bande) zu beobachten. Die Oxidation von **Fmoc-14-OMe** mit einem Überschuss [Thianthrenium][BF₄] in THF (Abbildung 99) liefert nach Gaußentfaltung die Werte $\lambda_{\text{max}} \approx 796$ nm für die Fca⁺-Bande und $\lambda_{\text{max}} \approx 1127$ nm für die IVCT-Bande (Abbildung 159, rechts im Anhang). Aufgrund der nahezu symmetrischen Substitution der Ferroceneinheiten, ist die IVCT-Bande in den gemischt-valenten Systemen gegenüber denen der im Abschnitt 3.3.4 beschriebenen unsymmetrisch substituierten Verbindungen [**Fmoc-5**]⁺ und [**Ac-6**]⁺ zu höheren Wellenlängen bzw. niedrigerer Energie verschoben, wie auch nach der Marcus-Hush-Theorie zu erwarten ist.

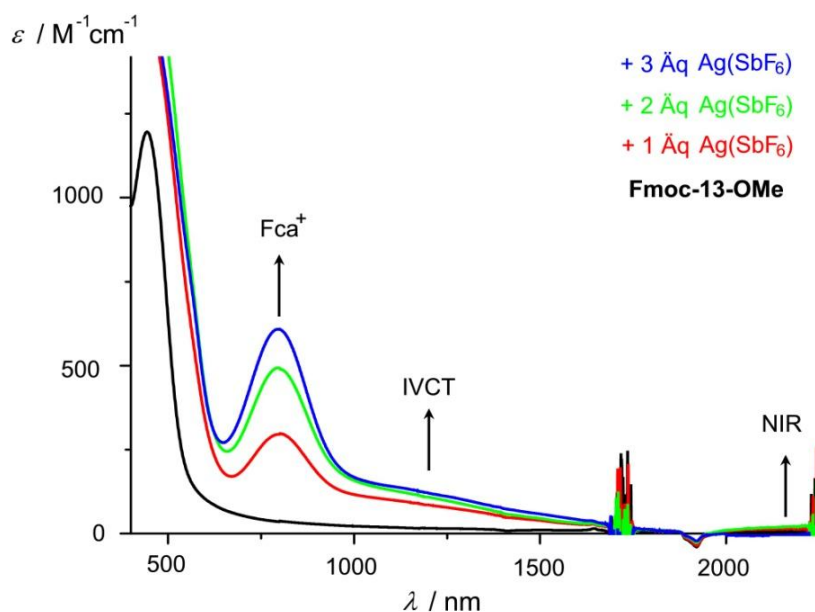


Abbildung 98: UV/Vis/NIR-Spektren von **Fmoc-13-OMe** während der partiellen Oxidation mit Ag⁺ in THF.

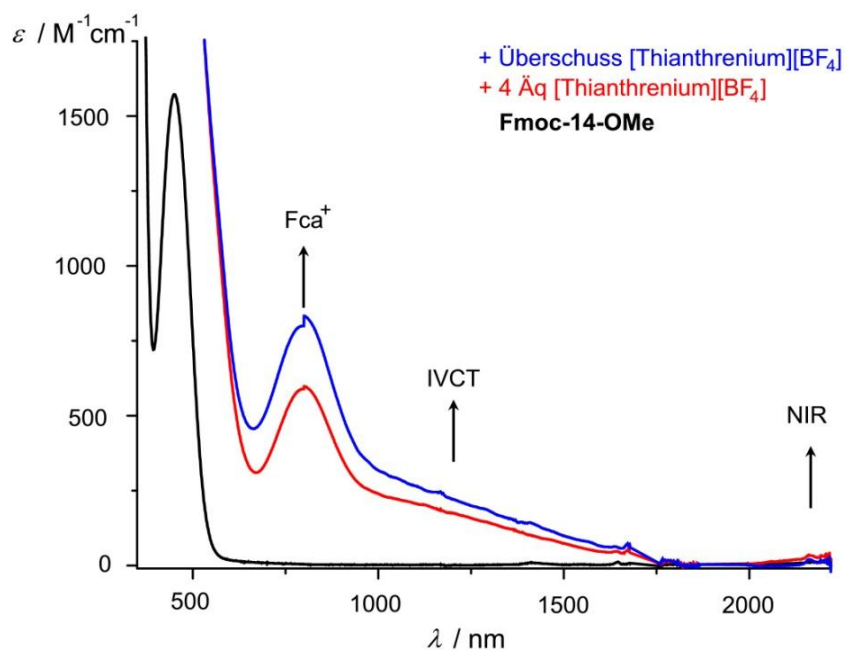


Abbildung 99: UV/Vis/NIR-Spektren von **Fmoc-14-OMe** während der partiellen Oxidation mit [Thianthrenium][BF₄] in THF.

Die Tri-, Tetra- und Pentapeptide **Fmoc-12-OMe**, **Fmoc-13-OMe**, **Fmoc-14-OMe**, **Fmoc-14-NH₂** und **Fmoc-15-OMe** konnten mittels manueller Festphasenpeptidsynthese hergestellt werden. Anhand der NOESY-Spektren konnte deren Sekundärstruktur einem Zick-Zack-Muster mit achtegliedrigem Ring und 1,2'-Konformation der Ferroceneinheiten zugeordnet werden. Diese Konformation ist laut DFT-Rechnungen bis zur (n-1)-fachen Ladung der oxidierten Verbindungen stabil (n = Anzahl der Ferroceneinheiten). Bei vollständiger Oxidation zum n⁺-Kation kommt es zur Entfaltung und einer Längenzunahme der terminalen Ferroceneinheiten von 60 % bzw. 100 % im Vergleich zu den neutralen Verbindungen **Fmoc-14-OMe** bzw. **Fmoc-15-OMe**. Die Verbindungen zeigen nach Oxidation zu den gemischt-valenten kationischen Verbindungen IVCT-Banden und zählen damit nach Robin und Day zur Klasse II.

3.7. Biferrocenaminosäure und amid-/harnstoffverknüpfte Biferrocene

3.7.1. Synthese

Ferroceneinheiten in 1,1'-disubstituierten Biferrocenen $X\text{-Fn-Fn-X}$ zeigen eine starke elektronische Wechselwirkung in den gemischt-valenten Spezies $[X\text{-Fn-Fn-X}]^+$. Daher lag es nahe, amidverbrückte Oligo-1,1'-biferrocene zu synthetisieren, um deren Eignung als molekulare Drähte zu untersuchen, und diese mit den analogen amidverbrückten Oligo-1,1'-ferrocenen zu vergleichen. Als Zentralbaustein für die Synthese diente die *N*- und *C*- geschützte 1,1'-Biferrocenaminosäure (Bfca, 1'-Aminobiferrocen-1-carbonsäure) **Boc-19-OMe**. Diese sollte nach selektiver *N*- bzw. *C*-terminaler Entschützung zu amidverbrückten Bis(biferrocenen) umgesetzt werden.

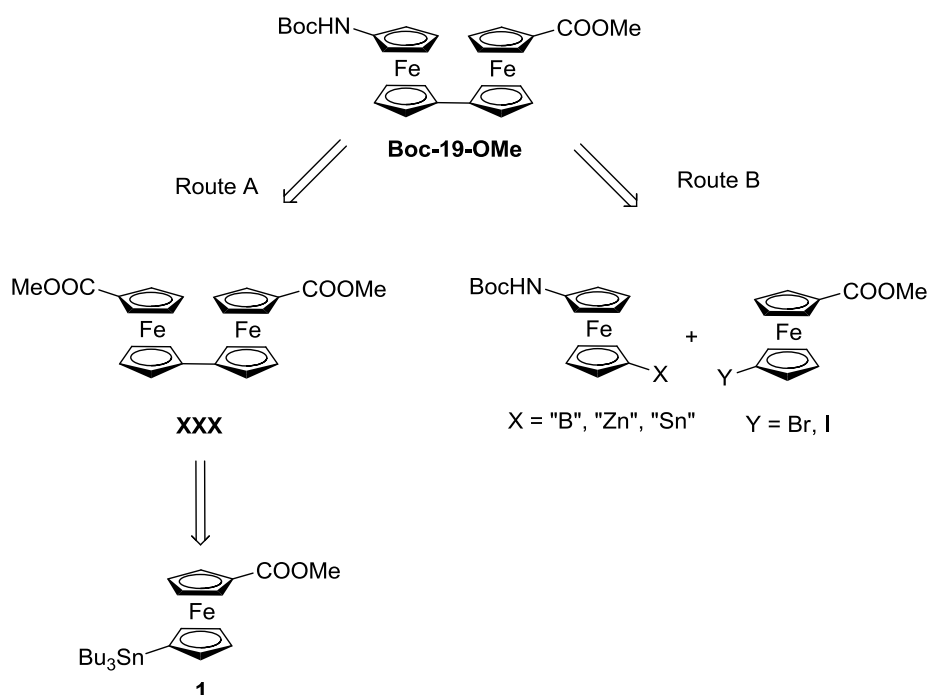


Abbildung 100: Retrosynthese der *N*- und *C*- geschützten Biferrocenaminosäure **Boc-19-OMe**.[§]

[§] Alle Biferrocenverbindungen werden in den Abbildungen aus Platzgründen in einer cisoiden Konformation dargestellt, entgegen der üblicherweise im Festkörper gefundenen transoiden Konformation bezüglich der Cp-Cp-Ebene.

Die Synthese dieses unsymmetrischen 1,1'-disubstituierten Biferrocenderivats ist nicht trivial. Mögliche Herangehensweisen sind die Desymmetrisierung eines einfach zu synthetisierenden symmetrischen 1,1'-Biferrocenderivates **XXX** (Abbildung 100, Route A) oder die Kreuz-Kupplung 1,1'-disubstituierter Ferrocene (Abbildung 100, Route B). Im Laufe der Syntheseentwicklung wurden beide Wege verfolgt, zunächst jedoch der Weg A über die Desymmetrisierung des Biferrocens **XXX**. Dieses wurde von Rausch mittels Ullmann-Kupplung durch Reaktion von **XXVII** bzw. **XXIX** mit aktivierter Kupferbronze hergestellt.^[207] Durch die Wahl dieser Syntheseroute (Abbildung 101) konnte mittels Festkörperreaktion bei 130°C nach 16 h **XXX** in 53 % Ausbeute isoliert werden, wobei das Tetraferrocenylstannan **16** als Nebenprodukt in geringer Menge isoliert wurde, auf dessen Charakterisierung in Abschnitt 3.7.6. eingegangen wird.

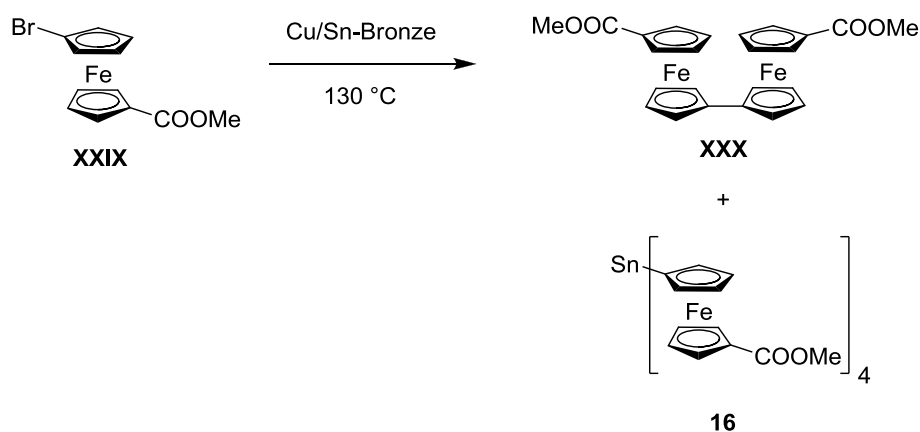


Abbildung 101: Schema der Synthese von **XXX** und des Nebenprodukts **16**.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von **XXX** ist die Homokupplung von $\text{Bu}_3\text{Sn-Fn-COOMe}$ **1**. Ma stellte 2001 die kupfervermittelte Homokupplung von 1,1'-disubstituierten Stannylferrocenen mit elektronenarmen heterocyclischen Substituenten vor. Der stöchiometrische Einsatz von $\text{CuSO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ liefert nach 1-24 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur die entsprechenden Biferrocene.^[208] Die Verwendung von CuSO_4 führte jedoch bei der Kupplung von $\text{Bu}_3\text{Sn-Fn-COOMe}$ **1** nicht zur Produktbildung. Nach 24 h wurde lediglich das Edukt zurückgewonnen. Laut Kyler zeigen die Kupfer(II)salze $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, CuCl_2 , CuBr_2 und CuSO_4 bei der Synthese von Biphenylen, Diinen und Dienen keine Reaktivität gegenüber Stannylverbindungen,^[209] dagegen gelingen die Reaktionen in Gegenwart von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$.^[209-214] Der Einsatz von **1**

3. Ergebnisse und Diskussion

und stöchiometrischer Mengen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ ermöglichte innerhalb von 2 h die Isolierung des Homokupplungsprodukts **XXX** in über 85 % Ausbeute (Abbildung 102).

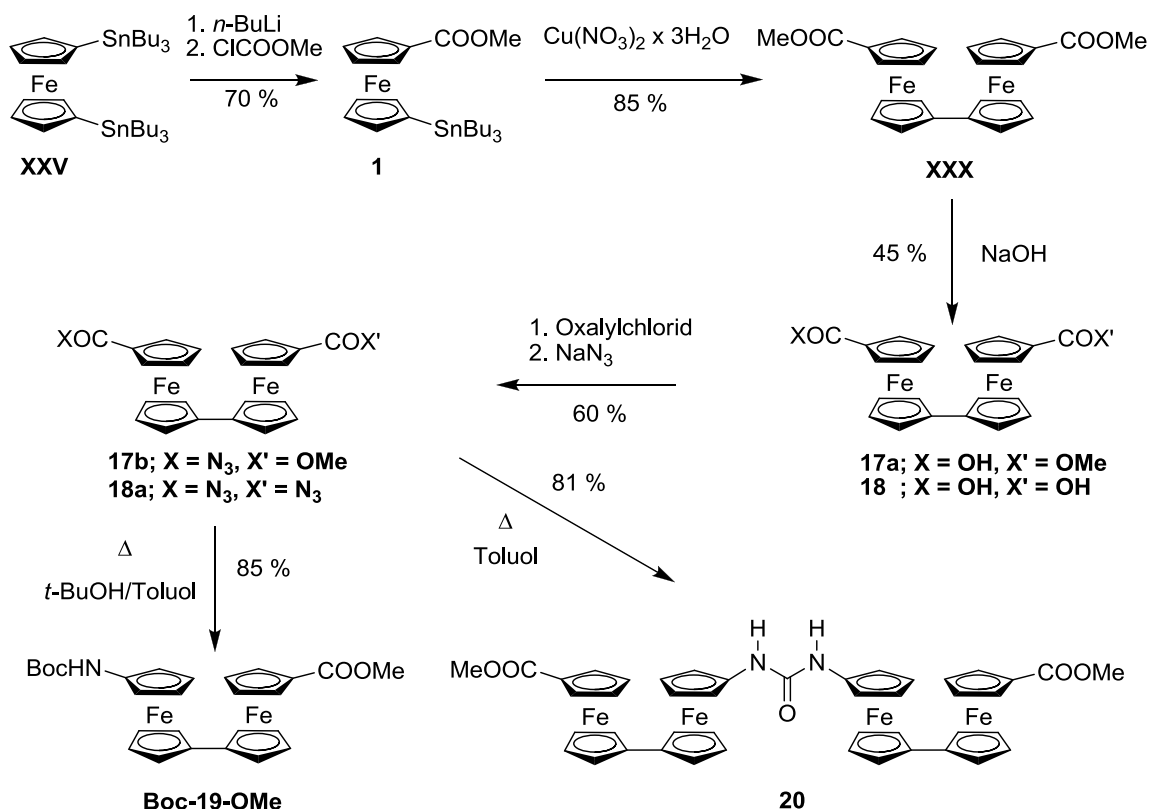


Abbildung 102: Synthese von **Boc-19-OMe** (Route A).

Problematisch erwies sich die selektive Desymmetrisierung der Verbindung **XXX** durch gezielte basische Hydrolyse zur Monosäure **17a**. Die Abtrennung der Disäure **18** war säulenchromatographisch nicht zufriedenstellend möglich, weshalb erst in der darauf folgenden Umsetzung das Monoazid **17b** vom Diazid **18a** säulenchromatographisch getrennt werden konnte. Die Curtius-Umlagerung von **17b** über das Isocyanat lieferte mit t -Butanol direkt die N - und C -geschützte Biferrocenaminosäure **Boc-19-OMe** in 88 % Ausbeute (Abbildung 102). Durch Verzicht auf t -Butanol bei der Curtius-Umlagerung, konnte das normalerweise nur in einer Nebenreaktion entstehende Harnstoffderivat **20** als Hauptprodukt isoliert werden. Analog erfolgte die Umsetzung des Diazids **18a** zum geschützten Diamin BocHN-Fn-Fn-NHBoc **18b**.

Da die Desymmetrisierung des Diesters **XXX** ein großes Problem bei der Synthese von **Boc-19-OMe** nach Route A darstellte, wurde eine andere Kupplungsmethode erarbeitet

(Route B), die direkt auf elegante Weise das gewünschte Produkt **Boc-19-OMe** in einer Pd-katalysierten Reaktion liefern sollte. Diese Syntheseroute ist Abbildung 103 zu entnehmen.

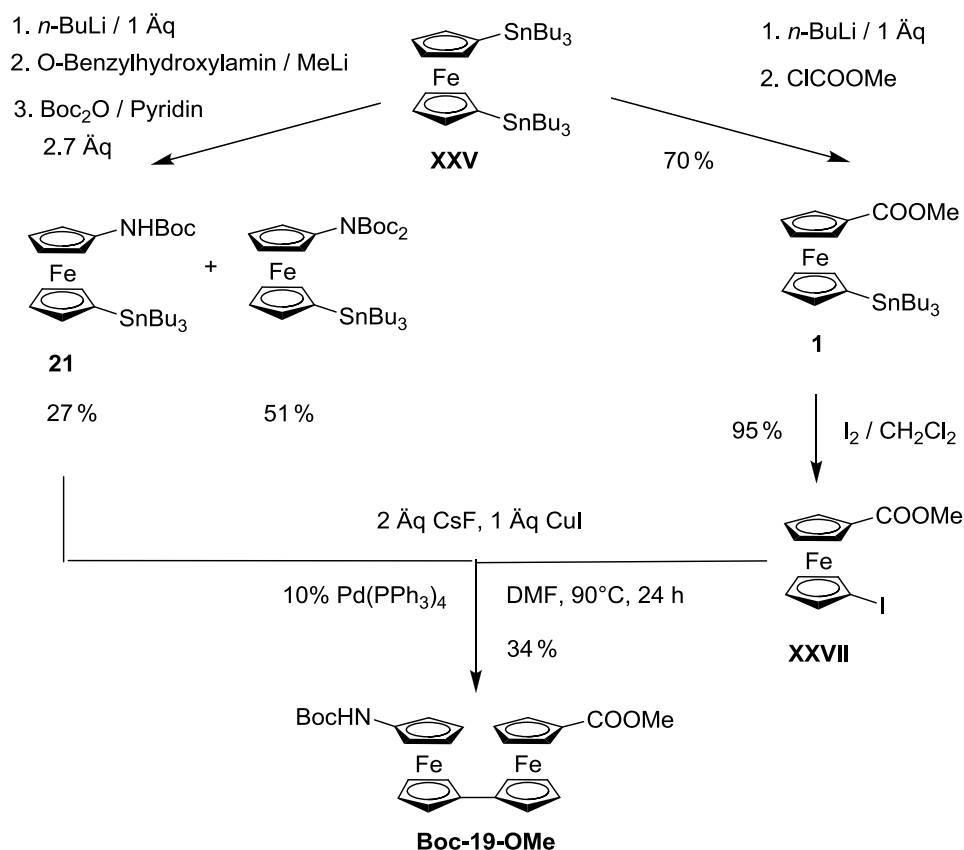


Abbildung 103: Alternativer Syntheseweg B zu **Boc-19-OMe**.

Die Pd-katalysierte Kreuzkupplung zu unsymmetrischen Biferrocenderivaten ist bisher wenig untersucht.^[215, 216] Meist werden Biferrocene mittels Ullmann-Kupplung mit Kupfer-Bronze in einer Festkörperreaktion hergestellt.^[217, 218] Seit der ursprünglichen Ullmann-Kupplung zu Biphenylen, wurden viele neue Kupplungsmethoden und Kombinationen etabliert.^[213] Für die Kupplung zu Ferrocenyl-Aryl-Verbindungen fällt die Wahl häufig auf die Negishi-Kupplung,^[215, 216, 219-231] denn diese stellt eine der robustesten und vielseitigsten Kreuzkupplungsmethoden dar. Die Kompatibilität mit funktionellen Gruppen ist jedoch oft ungenügend, da die Einführung des Zink-Substituenten meist durch Lithium-Halogen austausch mit *n*- oder *t*-BuLi und Transmetallierung auf Zink mit ZnCl₂ erfolgt. Die direkte Zinkinsertion in die

3. Ergebnisse und Diskussion

Kohlenstoff-Halogen-Bindung erweist sich dagegen als außerordentlich kompatibel mit häufig eingesetzten funktionellen Gruppen^[232-235] und sogar Aminosäurefunktionen^[222, 236], jedoch ist diese nur bei elektronenarmen Substraten erfolgreich. Selbst die Negishi-Kupplung von Substraten mit ungeschützten Amidfunktionen gelingt mit hochreaktiven Zinkreagenzien, jedoch ist die NHR-Gruppe nur mit den Bedingungen der Negishi-Kupplung kompatibel, wenn die oxidative Addition des Aryl-Halogenids nicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion darstellt. Ansonsten findet die Hydrolyse des Zn-Organyls statt.^[237] Die größte Herausforderung und das größte Hindernis für die Pd-katalysierte Kreuzkupplung zu Biferrocenen stellt die oxidative Addition der halogenierten Ferrocenkomponente dar.^[238] Iodferrocen **XII** wird im Gegensatz zu elektronenärmeren Iodcyclopentadienyl-Metallkomplexen $M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{I})(\text{CO})_3$ ($M = \text{Mn, Re}$) laut kinetischer Studien um den Faktor $5\text{-}6 \times 10^{-4}$ langsamer an $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ oxidativ addiert. Dies erklärt, warum die Ferrocenkomponente meist durch Transmetallierung auf den Palladiumkatalysator übertragen wird und nur selten durch oxidative Addition. Elektronenarme Substrate werden hingegen bevorzugt oxidativ addiert,^[239] weshalb für die neu entwickelte Synthese das elektronenarme I-Fn-COOMe **XXVII** als Substrat für die oxidative Addition gewählt wurde, anstelle des elektronenreichen I-Fn-NHBoc.

Neben der Negishi-Kupplung wird für die Darstellung von Ferrocenyl-Aryl-Verbindungen auch häufig auf die Stille-Kupplung zurückgegriffen.^[149, 231, 240-248] Diese weist neben der Suzuki-Kupplung^[52, 231, 249, 250] die größte Toleranz für funktionelle Gruppen auf. Baldwin stellte 2004 optimierte Bedingungen für die Stille-Kupplung von Aryl- und Vinylverbindungen vor, die auf dem Präkatalysatorsystem $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und Zusätzen von CuI und CsF beruhen.^[251, 252] Wahrscheinlich wird die Zinnverbindung zuerst auf CuI und anschließend auf die Pd-Spezies transmetalliert. Das CsF dient zum Abfangen des Zinn-Halogenid-Nebenprodukts, das in Form des polymeren Tri-*n*-butylzinnfluorids $[\text{FSn}(n\text{-Bu})_3]_n$ aus der Lösung ausfällt.

Baldwins Reaktionsbedingungen wurden für die Pd-katalysierte Stille-Kreuzkupplung zu **Boc-19-OMe** gewählt. Trotz der Toxizität der Zinnverbindungen, stellt die Stille-Kupplung eine geeignete Methode dar, da beide Präkursoren für die Kupplung auf einfache Weise herzustellen sind. Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei der Halogenverbindung um I-Fn-COOMe **XXVII**, bei der Zinnorganylverbindung dagegen

um BocHN-Fn-SnBu₃ **21**. Auf die Synthese von **XXVII** wurde bereits in Abschnitt 3.1.3. eingegangen. **21** wurde ausgehend von 1,1'-Di(tri-*n*-butylstannyl)ferrocen **XXV** durch Li/Sn-Austausch, elektrophile Aminierung mit *O*-Benzylhydroxylamin und anschließende Schützung der freien Aminofunktion mit Boc₂O in 21 % Ausbeute hergestellt. Die Stille-Kupplung der Verbindungen **1** und **21** erfolgte nach den Bedingungen von Baldwin [Pd(PPh₃)₄, CuI, CsF]. Das Zielmolekül **Boc-19-OMe** wurde nach 24 h bei 70°C in DMF in 34 % Ausbeute isoliert, wobei auch der Diester **XXX** als Nebenprodukt in 5 % Ausbeute entstand. Bei Pd-katalysierten Kupplungen können unerwünschte Metall-Halogen austauschreaktionen stattfinden, die nach Kupplung zur Isolierung symmetrischer Verbindungen führen. Kang beschrieb die CuI- bzw. MnBr₂-katalysierte Reaktion von Aryl- bzw. Heteroarylstannanen mit den entsprechenden Iodiden in Gegenwart von Natriumchlorid sowohl in Lösung, als auch an polymergebundenen Substraten.^[253, 254] Diese Syntheseroute eröffnet grundsätzlich neue Wege, da mittels abwechselnder Kreuzkupplung und Amidkupplung gefolgt von Entschützungsschritten der Aufbau von oligomeren amidverbrückten Biferrocenverbindungen direkt an der Festphase möglich wäre, ohne zuvor Biferrocene in Lösung synthetisieren zu müssen. Es konnte jedoch durch die CuI-katalysierte Kreuzkupplung von **XXVII** und **21** kein Umsatz zu **Boc-19-OMe** festgestellt werden.

Aus zwei Molekülen Bfca konnte einfach durch Amidknüpfung die vierkernige Ferrocenverbindung **Boc-22-OMe** aufgebaut werden (Abbildung 104). Basische Hydrolyse von **Boc-19-OMe** mit einem 20-fachen Überschuss an NaOH lieferte die Boc-geschützte Säure Boc-Bfca-OH **Boc-19-OH**. Die Schutzgruppenspaltung mit 50 % TFA in CH₂Cl₂ lieferte analog H-Bfca-OMe **H-19-OMe**. Die beiden Bausteine **Boc-19-OH** und **H-19-OMe** wurden mittels in situ-Aktivierung mit Ghosez-Reagenz zur amidverknüpften Verbindung **Boc-22-OMe** umgesetzt, die in 22 % Ausbeute nach säulenchromatographischer Aufreinigung isoliert werden konnte. Im Folgenden werden Eigenschaften wichtiger Zwischenverbindungen und der Zielverbindungen **Boc-19-OMe**, **20** und **Boc-22-OMe** detaillierter besprochen.

3. Ergebnisse und Diskussion

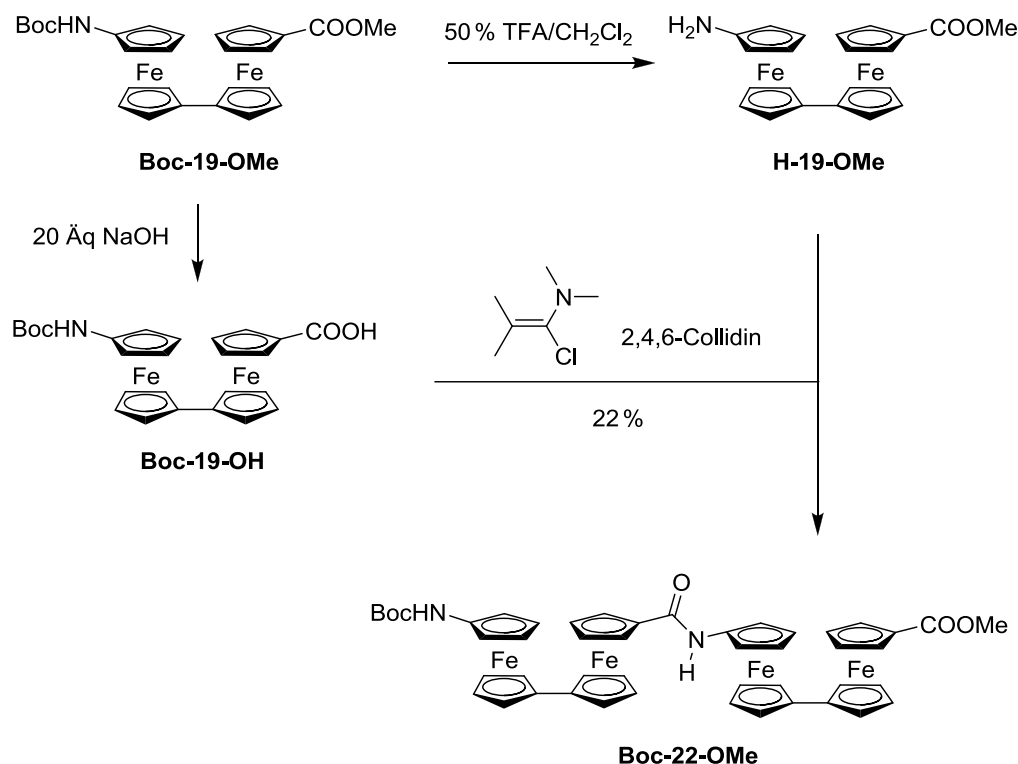


Abbildung 104: Synthese von Boc-22-OMe.

3.7.2. Strukturelle Charakterisierung

Das Monoazid **17b** kristallisiert bei 4°C aus einer Dichlormethan/Diethylether-Lösung in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ (Abbildung 105). Aufgrund von Packungseffekten liegen die Ferroceneinheiten in einer kompakten 1,1'-Konformation vor, genau wie dies für viele (un)symmetrische 1,1'-Biferrocenderivate $R\text{-Fn-Fn-R'}$ und deren gemischt-valente Systeme $[R\text{-Fn-Fn-R'}]^+$ im Festkörper gefunden wurde.^[217, 255-261] Die beiden verknüpften Cp-Ringe sind nur um 0.8° aus der Cp2-Cp3-Ebene gedreht, was auf den geringen Raumbedarf der beiden Cp-Ringe im Vergleich zu Phenylringen zurückzuführen ist. Der Torsionswinkel, der durch die Zentroide der Cp-Ringe Cp1-Cp2-Cp3-Cp4 aufgespannt wird beträgt $\pm 179.9^\circ$, was einer ideal parallelen Anordnung der beiden Ferroceneinheiten entspricht. Der Fe1...Fe2-Abstand beträgt 5.16 Å.

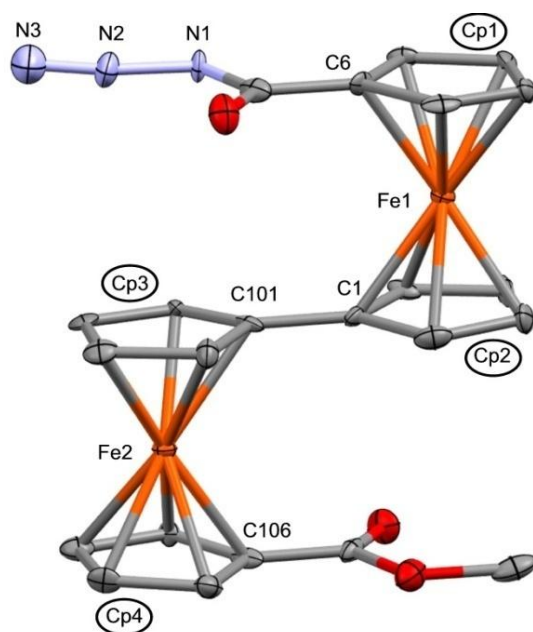


Abbildung 105: Molekülstruktur von **17b** im Kristall, CH-Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Das Diazid **18a** kristallisiert bei 4°C aus einer Dichlormethan/Diethylether-Lösung in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Abbildung 106). Die Ferroceneinheiten liegen in einer 1,1'-Konformation vor, wie bei allen anderen untersuchten Biferrocenderivaten. Aufgrund der zentrosymmetrischen Moleküle, ist die Cp2-Cp2'-Einheit exakt planar ausgerichtet. Der Fe1...Fe1'-Abstand beträgt 5.15Å.

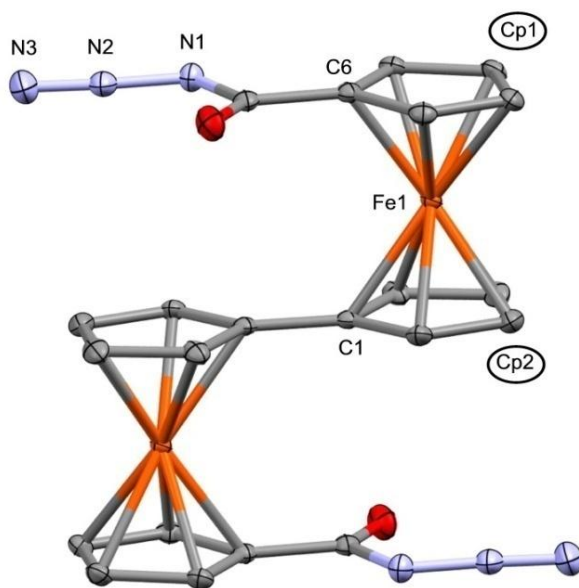


Abbildung 106: Molekülstruktur von **18a** im Kristall, CH-Wasserstoffe nicht abgebildet.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die vollständig geschützte Biferrocenaminosäure **Boc-19-OMe** kristallisiert aus einer Dichlormethan/Essigsäureethylester-Mischung bei 4°C in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Abbildung 107). Die miteinander verknüpften Cp-Ringe Cp2 und Cp3 sind aufgrund des Raumanspruches des NH_{Boc} -Substituenten um 7.6° gegeneinander verdreht (Winkel zwischen den beiden Ebenen der Cp2- und Cp3-Ringe) und die Ferroceneinheiten geringfügig gegeneinander gekippt (Torsion Cp1-Cp2-Cp3-Cp4: 171.3°). Es werden Ketten über intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen dem Carbamatproton H1A und O4 der Carboxylgruppe des Estersubstituenten ausgebildet mit einem $\text{N1}\cdots\text{O4}$ -Abstand von 2.997(4) Å. Der intramolekulare $\text{Fe1}\cdots\text{Fe2}$ -Abstand beträgt 5.14 Å. Die intermolekularen $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ -Abstände betragen 7.47 Å und 7.79 Å.

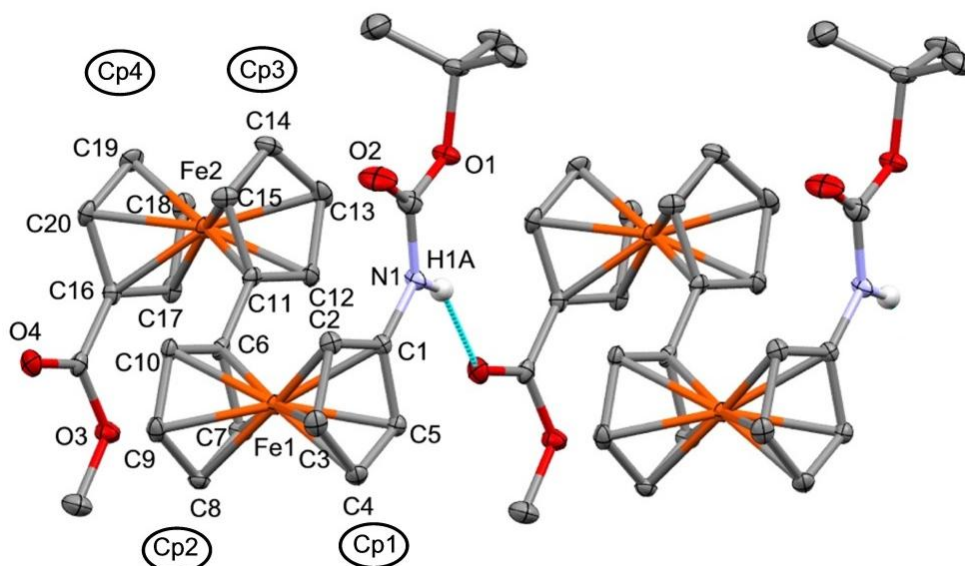


Abbildung 107: Molekülstruktur von **Boc-19-OMe** im Kristall mit intermolekularer Verknüpfung, CH-Wasserstoffe und Fehlordnung nicht abgebildet.

Harnstoff **20** kristallisiert aus einer Dichlormethan/Essigsäureethylester-Lösung bei 20°C in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Harnstoffgruppe ist in einer cis/trans-Konformation angeordnet und die Carboxylsubstituenten sind über zwei Positionen fehlgeordnet (Abbildung 108). Der $\text{Fe1}\cdots\text{Fe2}$ -Abstand beträgt 5.15 Å, der $\text{Fe3}\cdots\text{Fe4}$ -Abstand 5.13 Å. Innerhalb jedes Biferrocensubstituenten sind die Ferroceneinheiten nur geringfügig verdreht (Torsionswinkel Cp1-Cp2-Cp3-Cp4: -171.5°; Torsionswinkel: Cp5-Cp6-Cp7-Cp8: 175.2°). Aufgrund des großen Raumbedarfs der estersubstituierten Biferroceneinheiten, sind die beiden Biferrocensubstituenten der Harnstoffgruppe um

-80.1° (Torsionswinkel Cp6-Cp5-Cp1-Cp2) gegeneinander verdreht. Dadurch wird eine möglichst dichte Packung der Einheiten im Kristall garantiert. Es werden zentrosymmetrische Dimere mit achtegliedrigem Ring über H2 der Harnstoffgruppe und O1 eines Nachbarmoleküls $[-x, -y+1, -z+1]$ ausgebildet, wobei der $N2 \cdots O1$ -Abstand $2.915(5)$ Å beträgt. In Kraatzs harnstoffverbrücktem Dimer der Fca **VI** ist dagegen die Harnstoffgruppe trans/trans angeordnet und es werden Ketten über intermolekulare $NH \cdots CO$ -Wasserstoffbrücken zwischen der NH-Funktion der Harnstoffgruppe und der CO-Funktion der Estergruppe ausgebildet.^[96] In Tabelle 10 sind einige ausgewählte Strukturdaten der Verbindungen **17b**, **18a**, **Boc-19-OMe**, **[Boc-19-OMe]I₃** und **20** zusammengefasst.

Alle gezeigten Biferrocen-Festkörperstrukturen zeigen eine transoide Anordnung der Ferroceneinheiten oberhalb und unterhalb der Cp-Cp-Ebene und eine 1,1'-Konformation der Ferroceneinheiten, obwohl grundsätzlich eine Rotation um die Cp-Cp- sowie um die pseudo-C₅-Achsen möglich ist.

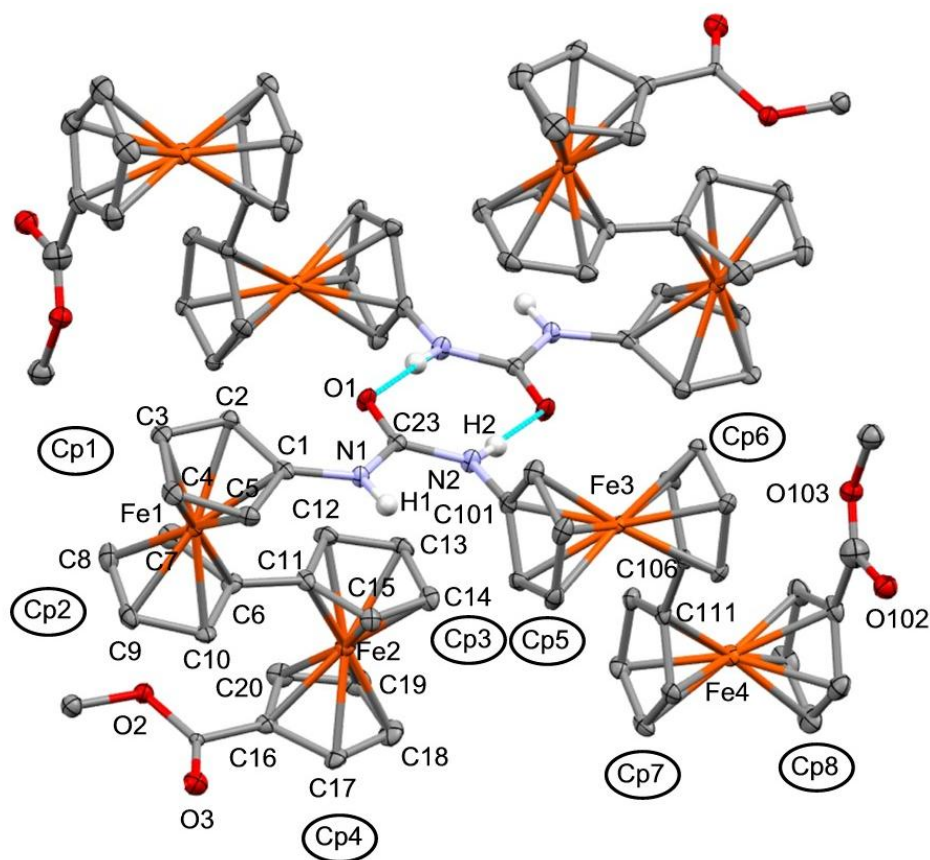


Abbildung 108: Molekülstruktur von **20** im Kristall, CH-Wasserstoffe nicht abgebildet.

3. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 10: Bindungslängen (Å) und -winkel (°) einiger Biferrocenverbindungen.

	17b	18a	Boc-19-OMe	[Boc-19-OMe]I₃	20
Cp1···Cp2	3.313	3.297	3.303	3.410	3.314
Cp3···Cp4	3.287	–	3.313	3.300	3.308
Cp5···Cp6	–	–	–	–	3.293
Cp7···Cp8	–	–	–	–	3.301
Cp1-Cp2-Cp3-Cp4	179.9	180.0	171.3	165.4	–171.5
Cp5-Cp6-Cp7-Cp8	–	–	–	–	175.2
Cp6-Cp5-Cp1-Cp2	–	–	–	–	-80.1
Ebenenwinkel Cp2-Cp3	1.3	0	7.6	14.0	8.8
Ebenenwinkel Cp6-Cp7	–	–	–	–	5.1
C6-C11	1.473(4)	1.465(3)	1.478(4)	1.452(5)	1.456(6)
C106-C111	–	–	–	–	1.479(6)
C1-N1	–	–	1.413(4)	1.377(4)	1.406(6)
C101-N2	–	–	–	–	1.423(6)
O4···H1A	–	–	2.19	2.04	–
N1···O4	–	–	2.997(4)	2.860(4)	–
H2···O1	–	–	–	–	2.04
N2···O1	–	–	–	–	2.915(5)

Cp bezeichnet den Zentroid des Cp-Ringes.

3.7.3. Spektroskopische Charakterisierung

In den UV/Vis-Spektren weisen die Biferrocene **XXX**, **Boc-19-OMe** und **18b** im Bereich der Ferrocenabsorption bei $\lambda_{\max} \approx 455$ nm eine Extinktion von $\varepsilon \approx 800$ -1000 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ auf. Somit üben die Methylester- und NH_{Boc} -Substituenten keinen entscheidenden Einfluss auf die Extinktion aus. Dagegen zeigen die Säureazide **17b** und **18a** eine erheblich größere Extinktion am Absorptionsmaximum von $\varepsilon \approx 1400$ und 1800 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Harnstoff **20** und Peptid **Boc-22-OMe** besitzen aufgrund der vier Ferroceneinheiten mit $\varepsilon \approx 2000 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ die höchsten Extinktionen. Das Absorptionsmaximum der Biferrocene verschiebt sich mit elektronenziehenden Substituenten zu höherer Wellenlänge bzw. geringerer Energie. Von $\lambda_{\max} = 454$ nm im *N*-geschützten Diamin **18b** über $\lambda_{\max} = 456$ -457 nm in **Boc-19-OMe**, **20** und **Boc-22-OMe** bis zu $\lambda_{\max} = 469$ nm im Monoazid **17b** und $\lambda_{\max} = 474$ nm im Diazid **18a** (Abbildung 109).

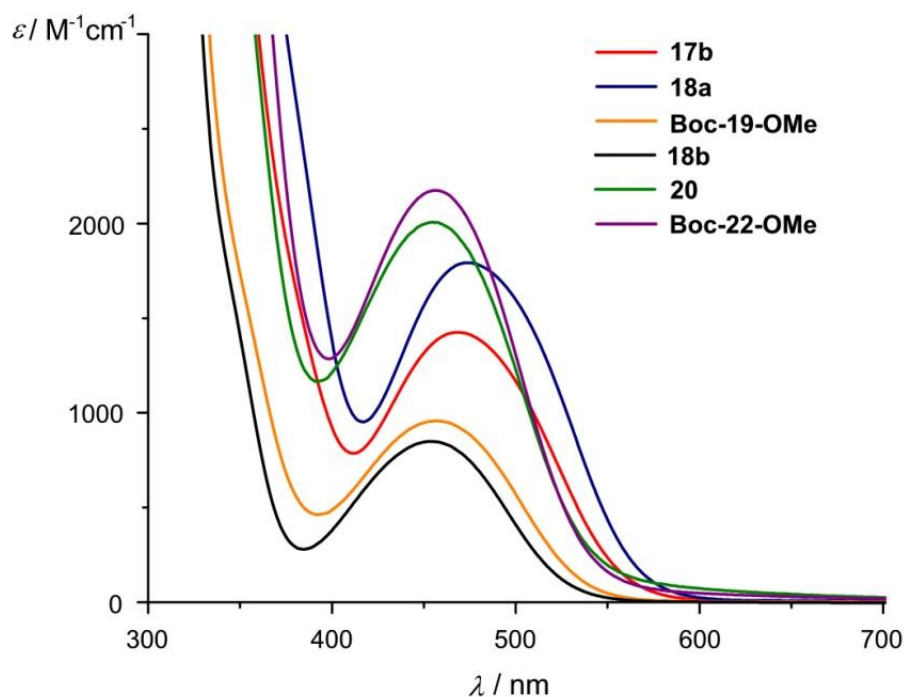


Abbildung 109: UV/Vis-Spektren der Verbindungen **17b**, **18a**, **18b**, **Boc-19-OMe**, **20** und **Boc-22-OMe** in Dichlormethan.

Die ^1H -NMR-spektroskopische Zuordnung der Cp-Protonen der unsymmetrischen Verbindungen **17b** und **Boc-19-OMe** ist nur für die NH- bzw. COOMe-substituierten Cp-Ringe mit den Protonen H2/5, H2a/5a, H3/4 und H3a/4a zweifelsfrei möglich. Eine genaue Zuordnung der Signale der Cp-Cp-Einheit („Fulvalen-Brücke“; H7/10, H7a/10a, H8/9 und H8a/9a) ist dagegen nicht möglich, da keine NOE-Kontakte zu beobachten sind. Dagegen können alle Resonanzen (H2/5, H3/4, H7/10 und H8/9) der symmetrischen Verbindungen **XXX**, **18a** und **18b** problemlos zugeordnet werden.

Die bevorzugte transoide Anordnung der Fn-Bausteine relativ zur Cp-Cp-Ebene verhindern die Faltung der einfachen Verbindung **Boc-19-OMe** und die Ausbildung einer Vorzugskonformation in Lösung. Erst in den Tetraferrocenen **20** und **Boc-22-OMe** mit flexiblen Harnstoff- und Amidbrücken sollte eine Faltung realisierbar sein. Tatsächlich zeigt **20** mehrere Kreuzsignale im NOESY-Spektrum, jedoch ist die genaue Zuordnung aufgrund der Überlagerung der Signale nicht möglich, sodass die genauen Korrelationen nicht bestimmt werden können. In Tabelle 11 sind relevante spektroskopische Daten der Verbindungen zusammengefasst.

3. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 11: ^1H -NMR-, IR- und UV/Vis-spektroskopische und elektrochemische Daten der Verbindungen **Boc-19-OMe**, **[Boc-19-OMe] I_3** , **18b**, **20** und **Boc-22-OMe**; δ (ppm), ν (cm^{-1}), λ_{max} (nm), ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

	Boc-19-OMe	[Boc-19-OMe]I_3	18b	20	Boc-22-OMe
$\delta(\text{NH})[\text{CDCl}_3]$	5.19	–	5.18	5.24	8.76 ^[a] , 8.22 ^[a]
$\nu(\text{NH}_{\text{frei}})[\text{CsI}]$	–	–	–	–	3410
$\nu(\text{NH}_{\text{gebunden}})[\text{CsI}]$	3350	3242	3300	3301	–
$\nu(\text{CO}_{\text{Ester, Carbamat}})[\text{CsI}]$	1717, 1701	1724, 1678	1699	1711	1713
$\nu(\text{CO}_{\text{Amid, Harnstoff}})[\text{CsI}]$	–	–	–	1638	1648
$\nu(\text{NH}_{\text{frei}})[\text{CH}_2\text{Cl}_2]$	3434, 3395	3397	3435, 3387	3419, 3396	3439
$\nu(\text{NH}_{\text{gebunden}})[\text{CH}_2\text{Cl}_2]$	–	–	–	–	–
$\nu(\text{CO}_{\text{Ester, Carbamat}})[\text{CH}_2\text{Cl}_2]$	1713	1740, 1715	1720	1709	1710
$\nu(\text{CO}_{\text{Amid}})[\text{CH}_2\text{Cl}_2]$	–	–	–	1688	1666
$\lambda_{\text{max}} (\epsilon)[\text{CH}_2\text{Cl}_2]$	457 (970)	–	454 (850)	457 (1990)	456 (2175)
$E_{1/2}(\text{mV})$	–170 +425	–	–225 +100	–260 –120 +420	–180 +460

^[a] in $[\text{D}_7]\text{-DMF}$.

3.7.4. Elektrochemische Charakterisierung

Symmetrische Biferrocene zeigen aufgrund der starken elektronischen Wechselwirkung der Redoxzentren über die kurze Brücke zwei deutlich separierte Redoxwellen. Auch für die symmetrischen Verbindungen **XXX**, **18a** und **18b** werden zwei separierte Wellen gefunden, wobei die Separierung mit $\Delta E_{1/2} = 325\text{--}380 \text{ mV}$ unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Interessanterweise zeigt das donorsubstituierte Biferrocen **18b** eine erheblich geringere Separierung der Redoxwellen als die akzeptorsubstituierten Biferrocene **XXX** und **18a**. Dies kann durch die partielle Delokalisierung der positiven Ladung auf den NH_{Boc} -Substituenten erklärt werden, wodurch formal ein größerer Abstand der Redox-, „Zentren“ resultiert.

Das symmetrische Harnstoffderivat **20** weist für die vier Ferroceneinheiten drei separierte Redoxwellen auf (Abbildung 110). Im ersten und zweiten Schritt werden vermutlich die beiden *N*-substituierten Ferroceneinheiten direkt an der Harnstoffbrücke oxidiert. Der Potentialunterschied von $\Delta E_{1/2} = 140 \text{ mV}$ kann auf eine Kommunikation dieser Zentren über die Harnstoffbrücke zurückgeführt werden. Ein praktisch identischer Wert ($\Delta E_{1/2} = 137 \text{ mV}$) wurde beim analogen Ferrocenderivat **VI** von Kraatz gefunden.^[96] Im dritten Schritt werden die beiden endständigen *C*-substituierten Ferroceneinheiten „gleichzeitig“ oxidiert. Das Zusammenfallen der Oxidationswellen

der endständigen, weit entfernten Eisenzentren zu einem Redoxereignis, lässt den Schluss zu, dass keine Kommunikation dieser beiden Zentren stattfindet.

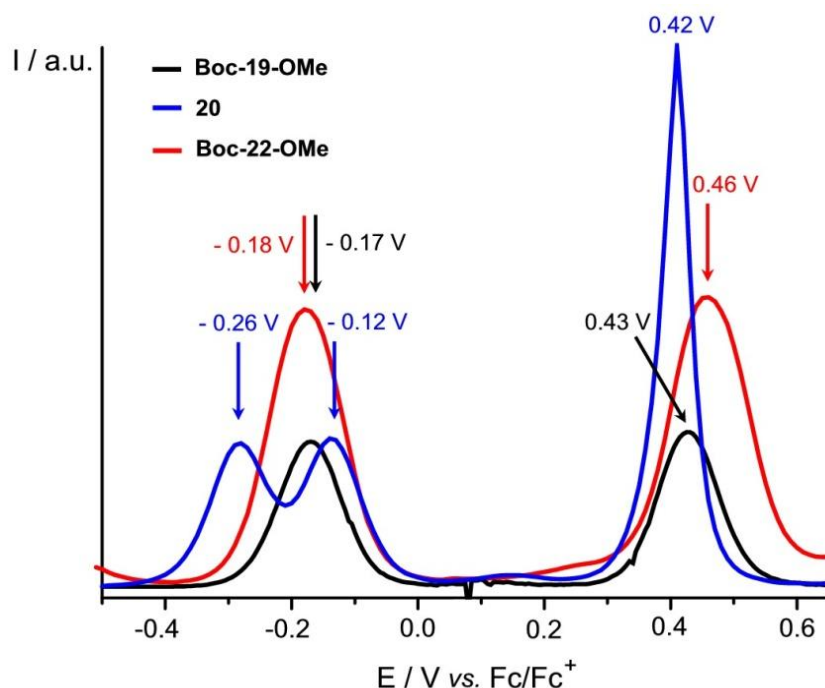


Abbildung 110: SWV von **Boc-19-OMe** (schwarz), **20** (blau) und **Boc-22-OMe** (rot) in CH_2Cl_2 .

Bei den unterschiedlich substituierten Biferrocenen **Boc-19-OMe** ($\Delta E_{1/2} = 595 \text{ mV}$) bzw. dem „Dimer“ **Boc-22-OMe** ($\Delta E_{1/2} = 640 \text{ mV}$) sind die zwei separierten Redoxwellen nicht alleinig auf eine Kommunikation, sondern vorwiegend auf die durch die verschiedenen Substituenten verschobenen Redoxpotentiale zurückzuführen. Das Peptid **Boc-22-OMe** zeigt nur zwei deutlich separierte, relativ breite Zweielektronenredoxereignisse (Abbildung 110). Die um ca. 45 mV größere Redoxseparierung von **Boc-22-OMe** gegenüber **Boc-19-OMe** kann entweder auf eine schwache Kommunikation der weit entfernten Zentren zurückgeführt werden oder aber auf rein elektrostatische Effekte. Im ersten Schritt werden vermutlich die beiden N-substituierten Zentren und im zweiten Schritt die beiden C-substituierten Einheiten oxidiert.

Um weitere Einblicke bezüglich der Bestimmung der Oxidationsorte in den verschiedenen Verbindungen zu erhalten, wurden theoretische Methoden herangezogen. DFT-Rechnungen wurden an **20** durchgeführt und die optimierten Geometrien der Neutralverbindung **20**, des Monokations $[\mathbf{20}]^+$, des Dikations $[\mathbf{20}]^{2+}$ und des

3. Ergebnisse und Diskussion

Tetrakationen $[20]^{4+}$ und deren NBO-Ladungen an den Eisenzentren bestimmt (Abbildung 111).

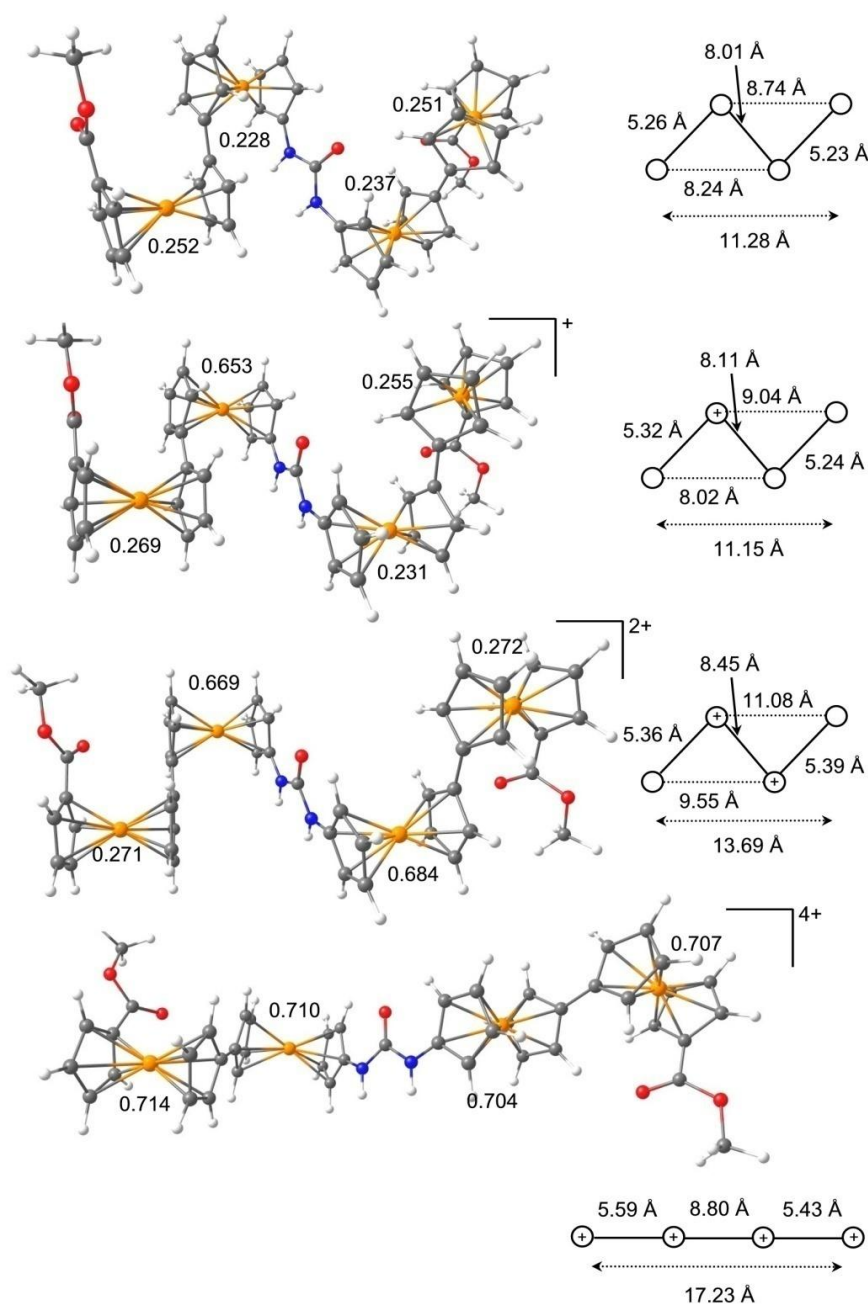


Abbildung 111: DFT-optimierte Geometrien und NBO-Analysen von 20^{n+} ($n = 0, 1, 2, 4$) im Singulett-, Dublett-, Triplett-, und Quintett-Zustand mit $\text{Fe} \cdots \text{Fe}$ -Abständen.

In der geometrieoptimierten Konformation der Neutralverbindung **20** mit Ferrocenstapeln betragen die NBO-Ladungen der Eisenzentren vom einen zum anderen C-Terminus 0.252, 0.228, 0.237 und 0.251. Im Monokation $[20]^+$ liegt ein N-substituiertes Fe^{III} -Zentrum an der Harnstoffbrücke vor. Die NBO-Ladungen betragen

0.269, 0.653, 0.231 und 0.255. Im Anschluss wird die zweite, zur Harnstoffbrücke benachbarte Ferroceneinheit oxidiert. Die NBO-Werte des Dikations $[20]^{2+}$ betragen 0.271, 0.669, 0.684 und 0.272. Während der Oxidation der Neutralverbindung **20** zum Tetrakation $[20]^{4+}$, nähert sich die Konformation mit Ferrocenstapeln immer mehr einer gestreckten Konformation an, aufgrund der Coulomb-Abstoßung der positiven Ladungen. In $20/[20]^+$ beträgt der Abstand der terminalen Fe-Zentren 11.2-11.3 Å, im Dikation $[20]^{2+}$ 13.7 Å und im Tetrakation $[20]^{4+}$ schließlich mehr als 17.2 Å. DFT-Rechnungen anhand der Modellverbindung **Boc-22-OMe** (*t*-Butyl-Gruppe gegen Methyl ersetzt) lieferten die optimierten Geometrien der Neutralverbindung **Boc-22-OMe**, des Dikations $[\text{Boc-22-OMe}]^{2+}$ und des Tetrakations $[\text{Boc-22-OMe}]^{4+}$ und deren NBO-Ladungen an den Eisenzentren (Abbildung 112).

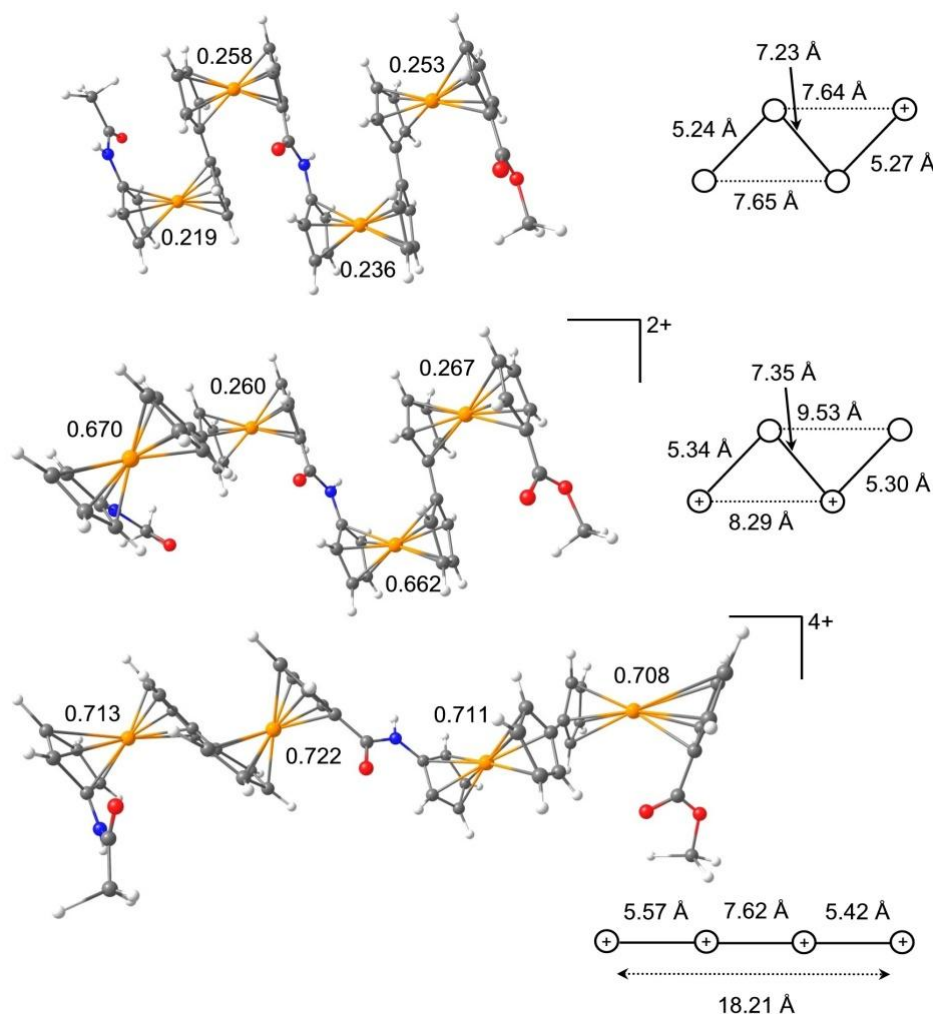


Abbildung 112: DFT-optimierte Geometrien und NBO-Analysen von **Boc-22-OMeⁿ⁺** (n = 0, 2, 4; *t*-Butyl-Gruppe gegen Methyl ersetzt) im Singulett-, Triplett- und Quintett-Zustand mit Fe^{III}-Fe-Abständen.

3. Ergebnisse und Diskussion

In der geometrieoptimierten Konformation der Neutralverbindung **Boc-22-OMe** mit Ferrocenstapeln betragen die NBO-Ladungen der Eisenzentren vom *N*- zum *C*-Terminus 0.219, 0.258, 0.236 und 0.253. Im Dikation **[Boc-22-OMe]²⁺** liegen wie erwartet die *N*-substituierten Ferroceneinheiten als Fe^{III} vor. Die NBO-Ladungen betragen 0.670, 0.260, 0.662 und 0.267. Die in der Neutralverbindung und dem Dikation vorliegende Konformation mit Ferrocenstapeln weicht im Tetrakation **[Boc-22-OMe]⁴⁺** aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung der vier positiven Ladungen einer gestreckten Konformation. Die NBO-Ladungen der Eisenzentren betragen hier 0.713, 0.722, 0.711 und 0.708. Der Fe^{III}-Fe-Abstand der *N*- und *C*-terminalen Einheiten wächst in der Reihe von 10.95 Å in **Boc-22-OMe** über 11.18 Å im Dikation **[Boc-22-OMe]²⁺** bis auf 18.21 Å im Tetrakation **[Boc-22-OMe]⁴⁺**.

Somit wird **20** zuerst in zwei Einelektronenoxidationen zum Dikation **[20]²⁺** oxidiert und anschließend in einem Zweielektronenprozess zum Tetrakation **[20]⁴⁺**. **Boc-22-OMe** wird dagegen in je zwei Zweielektronenprozessen zum Dikation **[Boc-22-OMe]²⁺** und Tetrakation **[Boc-22-OMe]⁴⁺** oxidiert (Abbildung 113).

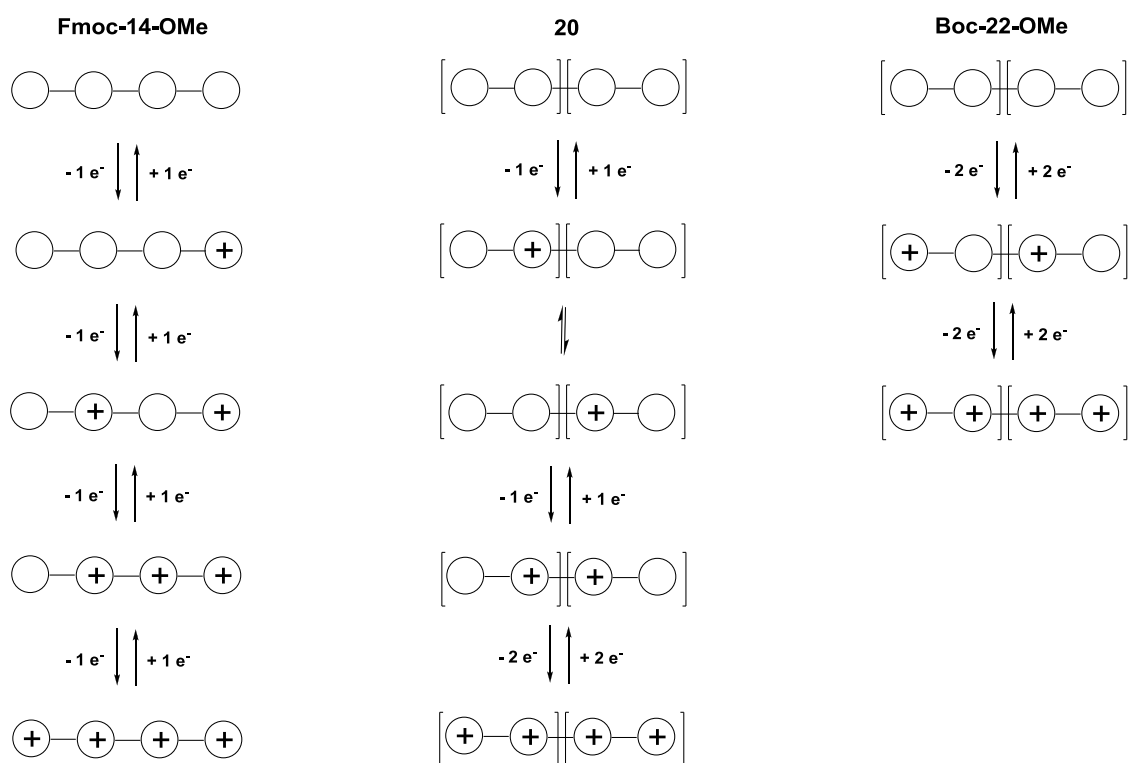


Abbildung 113: schematische Darstellung der Oxidationsprozesse in **Fmoc-14-OMe** (links), **20** (mitte) und **Boc-22-OMe** (rechts).

In **20** und **Boc-22-OMe** ist der Ort der Oxidation aufgrund der sehr unterschiedlich substituierten Ferroceneinheiten klar vorhersagbar, ganz im Gegensatz zu **Fmoc-14-OMe** (siehe Abschnitt 3.6.3.) mit vier ähnlich substituierten Fca-Bausteinen. Dieses wird in vier Einelektronenprozessen zum Tetrakation oxidiert. Dadurch ist es möglich, in **Boc-22-OMe** alternierende Fe^{II} - und Fe^{III} -Einheiten durch elektrochemische oder chemische Oxidation mit Iod zu erzeugen. Höhermolekulare Verbindungen von **Boc-22-OMe** mit oxidierten *N*-substituierten Ferroceneinheiten könnten somit möglicherweise als photoleitende molekulare Drähte eingesetzt werden. Die Stärke der elektronischen Wechselwirkung in den gemischt-valenten Verbindungen dieser Systeme wird im folgenden Abschnitt untersucht.

3.7.5. Präparative Oxidation zu gemischt-valenten Systemen

Boc-19-OMe wurde mit $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ in Dichlormethan zu $[\text{Boc-19-OMe}]^+$ bzw. $[\text{Boc-19-OMe}]^{2+}$ oxidiert und UV/Vis/NIR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 114).

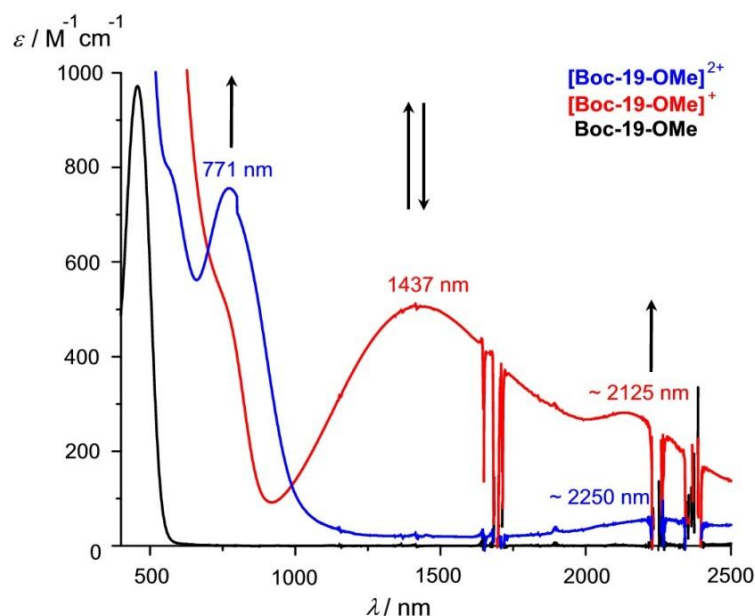


Abbildung 114: UV/Vis/NIR-Spektren von **Boc-19-OMe** während der Oxidation mit 0-2 Äquivalenten $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ in CH_2Cl_2 .

Bei der Zugabe eines Äquivalents Ag^+ entstehen drei neue Banden. Die charakteristische Ferrociniumbande bei ca. 760 nm ist nur als Schulter zu erkennen,

wogegen bei 1437 nm eine breite, recht intensive Bande ($\varepsilon \approx 505 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) entsteht, die dem IVCT der gemischt-valenten Biferrocinium-Verbindung zugeschrieben werden kann. Zum Vergleich zeigen die symmetrischen gemischt-valenten Verbindungen $[\text{Fc-Fc}]^+ [\text{V}]^+$ in Acetonitril und $[\text{XXX}]^+$ in Dichlormethan IVCT-Banden bei $\lambda_{\text{max}} = 1960 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 540 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^[262] und $\lambda_{\text{max}} = 1780 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 770 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).^[263] Die Verschiebung der Bande zu höherer Energie im Falle von $[\text{Boc-19-OMe}]^+$ ist auf die vertikale Verschiebung der Marcus-Parabeln aufgrund der Redoxasymmetrie zurückzuführen und dem daraus resultierenden größeren Energiebedarf beim optisch induzierten Elektronenübergang (vgl. Abbildung 67). Zudem ist eine weitere Bande bei $\lambda_{\text{max}} > 2150 \text{ nm}$ als Schulter zu erkennen, die wie bereits in Abschnitt 3.5.3. beschrieben, einem metallzentrierten dd-Übergang mit geringem CT-Charakter am *N*-substituierten Ferrocinium zugeordnet werden kann. Aufgrund der Überlagerung mit der IVCT-Bande ist eine hohe Extinktion von $\varepsilon = 280 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Bei der Zugabe eines weiteren Äquivalents Ag^+ wird $[\text{Boc-19-OMe}]^+$ zum Dikation $[\text{Boc-19-OMe}]^{2+}$ oxidiert, wobei sich die Ferrociniumbande bei 771 nm intensiviert und die IVCT-Bande verschwindet. Der wenig intensive Ligandenfeld-Übergang bei 2250 nm ($\varepsilon = 55 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) bleibt erkennbar. Durch Gaußentfaltung der IVCT-Bande in $[\text{Boc-19-OMe}]^+$ kann die elektronische Kopplungskonstante zu $H_{ab}([\text{Boc-19-OMe}]^+) = 355 \pm 35 \text{ cm}^{-1}$ und der Kopplungsparameter zu $\alpha = 0.050$ bestimmt werden (Gaußentfaltung siehe Abbildung 160 links im Anhang, $\nu_{1/2} = 2978 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{max}} = 7053 \text{ cm}^{-1}$, $\varepsilon = 505\text{-}77 = 428 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $d(\text{Fe}^{\text{II}}\cdots\text{Fe}) = 5.5 \pm 0.5 \text{ \AA}$). Die Wechselwirkung über die Cp-Cp-Einheit ist damit weitaus stärker als über die [Cp-CONH-Cp]-Einheit, wenn in erster Näherung die Redoxasymmetrie aufgrund der verschiedenen Substituenteneinflüsse vernachlässigt wird.

Die Oxidation von **20** mit einem Äquivalent $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ zum Monokation $[\text{20}]^+$ führt zum Auftreten zweier breiter, intensiver Banden im nahen Infrarot (Abbildung 115). Bei der energieärmeren Bande ($\lambda_{\text{max}} > 2000 \text{ nm}$) handelt es sich um einem metallzentrierten dd-CT-Übergang. Die energiereichere Bande bei $\lambda_{\text{max}} \approx 1418 \text{ nm}$ ($\varepsilon \approx 1140 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) entsteht aufgrund des IVCT zwischen den benachbarten $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentren. Hierbei sind theoretisch zwei Übergänge denkbar. Zum einen der optische Elektronentransfer von einer C-terminalen Ferroceneinheit zum benachbarten N-terminalen Ferrociniumion, zum anderen der IVCT' des N-terminalen Ferrocens zum N-terminalen Ferrociniumion

über die Harnstoffbrücke. Somit sollte die zu beobachtende IVCT-Bande aus zwei nicht entarteten Übergängen zusammengesetzt sein (Abbildung 116 links).

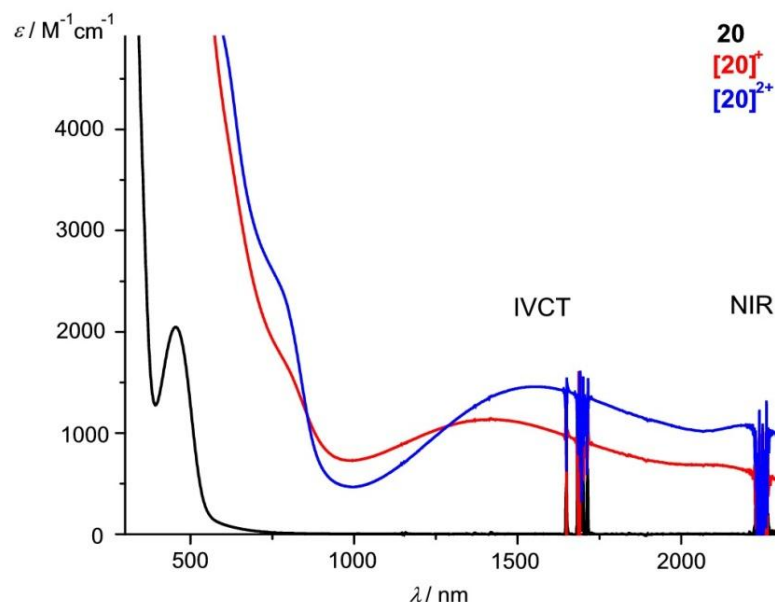


Abbildung 115: UV/Vis/NIR-Spektren von **20** und nach der Oxidation mit 1-2 Äquivalenten $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ zu **[20]⁺** und **[20]²⁺** in CH_2Cl_2 .

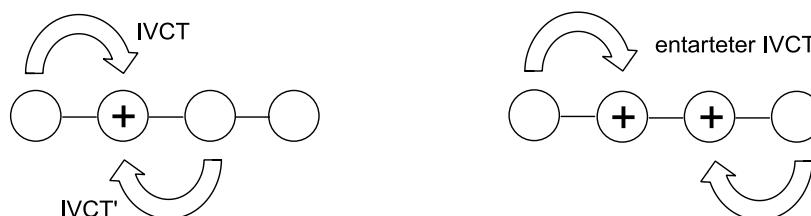


Abbildung 116: Möglichkeiten des optischen Elektronentransfers in den Monokationen **[20]⁺** und Dikationen **[20]²⁺**.

Die Gaußentfaltung liefert $H_{\text{ab}} = 465 \pm 45 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{1/2} = 3001 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{max}} = 7156 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon = 1118\text{-}402 = 716 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$, $d(\text{Fe}^{\text{III}}\cdots\text{Fe}) = 5.5 \pm 0.5 \text{ \AA}$, Abbildung 161, links im Anhang). Aufgrund der unterschiedlichen IVCT-Möglichkeiten kann H_{ab} für einen einzelnen Übergang nicht einfach bestimmt werden. Die Oxidation mit einem weiteren Äquivalent $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ zum Dikation **[20]²⁺** intensiviert beide NIR-Banden und verschiebt diese bathochrom (Abbildung 115). Die IVCT-Bande bei $\lambda_{\text{max}} \approx 1550 \text{ nm}$ ($\epsilon \approx 1460 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) entsteht aufgrund des zweifach entarteten, optischen Elektronentransfers zwischen den C-terminalen Ferroceneinheiten und den jeweils benachbarten N-terminalen Ferrociniumionen (Abbildung 116, rechts). Die Oxidation mit $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ zum

3. Ergebnisse und Diskussion

Tetrakation $[\mathbf{20}]^{4+}$ kann in Dichlormethan-Lösung nicht weiter untersucht werden, da die Löslichkeit von $[\mathbf{20}]^{4+}$ in CH_2Cl_2 zu gering ist. Die Gaußentfaltung der IVCT-Bande von $[\mathbf{20}]^{2+}$ liefert die elektronische Kopplungskonstante $H_{ab}([\mathbf{20}]^{2+}) = 589 \pm 60$ und den Kopplungsparameter $\alpha = 0.091$ ($\nu_{1/2} = 2740 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{max}} = 6451 \text{ cm}^{-1}$, $\varepsilon = 1398 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $d(\text{Fe}^{\text{II}}\cdots\text{Fe}) = 5.5 \pm 0.5 \text{ \AA}$, Abbildung 161 rechts im Anhang). Für einen einzelnen Übergang ergibt sich eine elektronische Kopplungskonstante $H_{ab} = 294 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$.

Die Oxidation von **Boc-22-OMe** mit zwei Äquivalenten $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ zur gemischt-valenten Verbindung $[\mathbf{Boc-22-OMe}]^{2+}$ führt im UV/Vis/NIR-Spektrum zum Auftreten zweier intensiver NIR-Banden im Bereich von 1450 und 2200 nm (Abbildung 117). Die intensivere Bande bei 1450 nm kann dabei dem IVCT zwischen den Fe^{II} - und Fe^{III} -Zentren zugeschrieben werden. In $[\mathbf{Boc-22-OMe}]^{2+}$ sind zwei nahezu isoenergetische IVCT-Übergänge innerhalb der Bfca-Einheiten möglich, als auch ein IVCT'-Übergang über die Amidbrücke, wie in Abbildung 118 gezeigt ist. Somit kann die elektronische Kopplungskonstante für einen einzelnen $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Übergang nicht angegeben werden, sondern nur für die Summe aller möglichen IVCT-Übergänge: $H_{ab}([\mathbf{Boc-22-OMe}]^{2+}) = 582 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ und Kopplungsparameter $\alpha = 0.080$ (Gaußentfaltung siehe Abbildung 160 rechts, $\nu_{1/2} = 3470 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{max}} = 7208 \text{ cm}^{-1}$, $\varepsilon = 1115\text{-}150 = 965 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $d = 5.5 \pm 0.5 \text{ \AA}$).

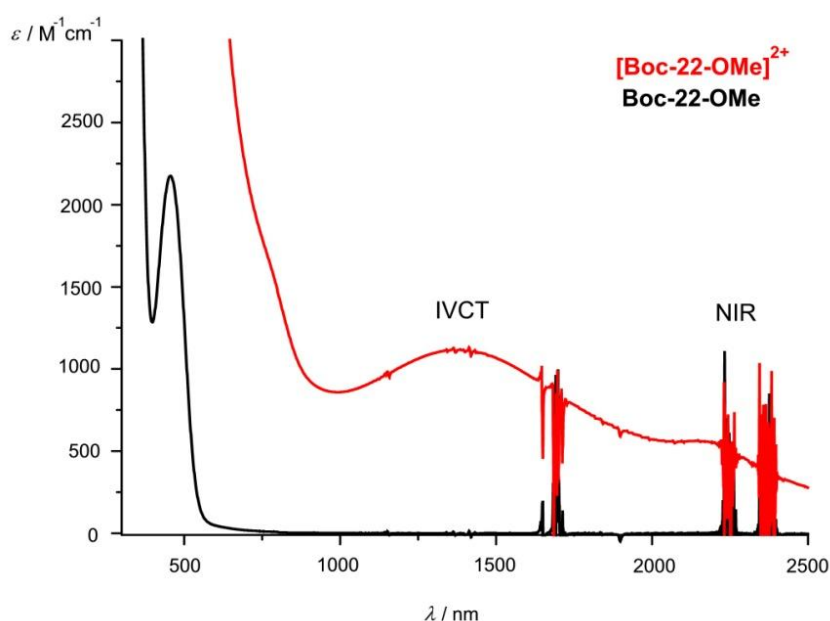


Abbildung 117: UV/Vis/NIR-Spektren von **Boc-22-OMe** und $[\mathbf{Boc-22-OMe}]^{2+}$ in CH_2Cl_2 .

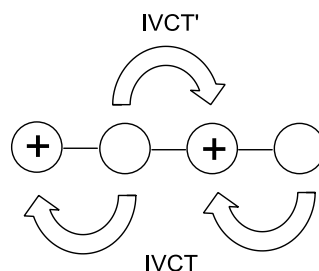


Abbildung 118: Möglichkeiten des optischen Elektronentransfers im Dikation $[\text{Boc-22-OMe}]^{2+}$.

Boc-19-OMe und Harnstoff **20** wurden präparativ mit drei bzw. sechs Äquivalenten Iod in Dichlormethan ($E_{\text{ox}} = -0.16 \text{ V}$ vs. $\text{FcH}/[\text{FcH}]^+$) zu den gemischt-valenten Verbindungen $[\text{Boc-19-OMe}]\text{I}_3$ und $[\text{20}](\text{I}_3)_2$ oxidiert. Diese gemischt-valenten Verbindungen wurden Mößbauer- (Abbildung 119) und ESR-spektroskopisch (Abbildung 122) vermessen.

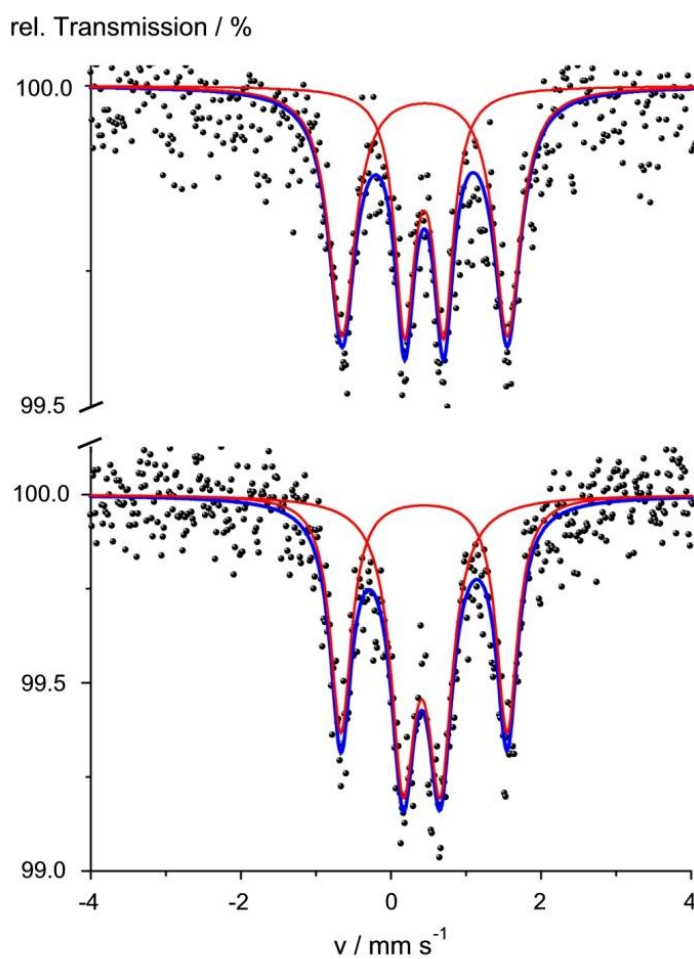


Abbildung 119: Mößbauerspektrum von $[\text{Boc-19-OMe}]\text{I}_3$ oben und $[\text{20}]\text{I}_6$ unten bei 295 K.

3. Ergebnisse und Diskussion

Das Mößbauerspektrum von **[Boc-19-OMe]I₃** zeigt zwei Dubletts mit einem Intensitätsverhältnis $\approx 1:1$, mit Isomerie-Verschiebungen $\delta = 0.440, 0.428 \text{ mm s}^{-1}$ und Quadrupol-Aufspaltungen $\Delta E_Q = 2.184, 0.525 \text{ mm s}^{-1}$ bei 295 K und belegt damit das Vorliegen von lokalisierten Fe^{II}- und Fe^{III}-Zentren im Festkörper. Ebenso verhält es sich mit **[20](I₃)₂** mit Isomerie-Verschiebungen $\delta = 0.439, 0.409 \text{ mm s}^{-1}$ und Quadrupol-Aufspaltungen $\Delta E_Q = 2.214, 0.495 \text{ mm s}^{-1}$ bei 295 K im Festkörper und ebenfalls mit einem Intensitätsverhältnis $\approx 1:1$.

[Boc-19-OMe]I₃ kristallisiert in Form von dunkelgrünen bis braunen Nadeln aus einer Dichlormethan/Diethylether-Mischung bei 4°C in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n (Abbildung 120). Die Kristallpackung von **[Boc-19-OMe]I₃** ist analog der Neutralverbindung **Boc-19-OMe**. Der Cp1-Cp2-Abstand im NH_{Boc}-substituierten Ferrocen beträgt 3.41 Å und spricht daher für das Vorliegen einer Ferrociniumeinheit. Dagegen weist der Cp3-Cp4-Abstand mit 3.30 Å den typischen Wert für eine Ferroceneinheit auf. Somit liegen in **[Boc-19-OMe]I₃** im Festkörper bei $T = 173 \text{ K}$ lokalisierte Fe^{II}- und Fe^{III}-Zentren vor, passend zu den Mößbauerdaten bei $T = 295 \text{ K}$. Das Triiodid-Ion ist benachbart zur N-terminalen Ferrociniumeinheit (Fe1...I3-Abstand = 4.75 Å) angeordnet und füllt vorhandene Kanäle im Kristall aus. Die C1-C6-Bindungslänge der Cp2-Cp3-Einheit in **[Boc-19-OMe]I₃** beträgt 1.452(5) Å und spricht für einen partiellen Doppelbindungscharakter zwischen der Cp2-Cp3-Einheit, wohingegen in **Boc-19-OMe** ein Wert von 1.478(4) Å gefunden wird. Ebenso wird für die bekannte Verbindung [Fc-Fc]I₃ **VI**^[257, 264] eine kürzere C1-C6-Bindung innerhalb der Cp-Cp-Einheit von 1.455 Å (Torsion Cp-Cp: 6.5°) im Vergleich zur Neutralverbindung Fc-Fc **V**^[265] mit 1.459 Å (Torsion Cp-Cp: 1.1°) gefunden. Auch die C1-N1-Bindungslänge in **[Boc-19-OMe]I₃** ist mit 1.377(4) Å signifikant kürzer als in der Neutralverbindung mit 1.413(4) Å. Dies lässt auf einen teilweisen Doppelbindungscharakter schließen, wobei Elektronendichte vom NH-Substituenten in die elektronenarme Ferrociniumeinheit delokalisiert und das Stickstoffatom „positiviert“ wird. Die Cp-Ringe Cp2 und Cp3 sind um 14.0° (Winkel zwischen den Ebenen der Cp2-Cp3-Einheit) gegeneinander verdreht. Die Ringtorsion der beiden Cp-Cp-Einheiten beeinflusst möglicherweise den Elektronentransfer in gemischt-valenten symmetrischen 1,1'-substituierten Biferrocen-Triiodiden im Festkörper.^[266] Die Größe, die Form und die Ladungsverteilung des Gegenions kann nach Hendrickson ebenfalls

einen entscheidenden Einfluss auf die Geschwindigkeit des intramolekularen Elektronentransfers im Festkörper in Biferrociniumsalzen haben.^[267, 268]

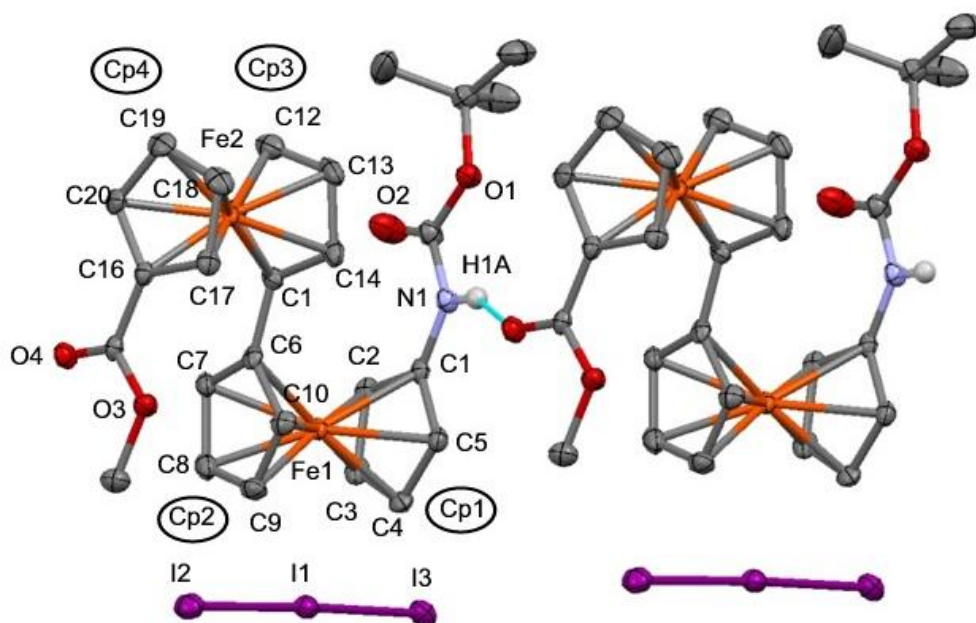


Abbildung 120: Molekülstruktur von **[Boc-19-OMe]I₃** im Kristall mit intermolekularer Verknüpfung, CH-Wasserstoffe nicht abgebildet.

Es werden wie in der neutralen Verbindung **Boc-19-OMe** intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen NH1A und O4 ausgebildet. Der N1 $\cdots$ O4-Abstand ist mit 2.860(4) Å sehr viel kürzer, als in **Boc-19-OMe** mit 2.997(4) Å. Dies kann möglicherweise über eine Wasserstoffbrücke mit positiver Partialladung an der *N*-substituierten Ferrociniumeinheit und negativer Partialladung an der *C*-substituierten Ferroceneinheit erklärt werden. Die dadurch entstehende elektrostatische Anziehung führt zu einer Verkürzung des N $\cdots$ O-Abstandes. Auch das Festkörper-IR-Spektrum spricht aufgrund der zu niedrigerer Energie verschobenen NH-Streckschwingung in **[Boc-19-OMe]I₃** von $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3242 \text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zur neutralen Verbindung **Boc-19-OMe** mit $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3350 \text{ cm}^{-1}$ für das Vorliegen einer längeren NH-Bindung, aufgrund der positiven Partialladung am Stickstoffatom (Abbildung 121).

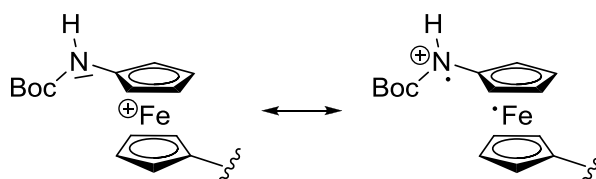


Abbildung 121: Grenzstrukturen für Ferrociniumeinheiten mit NHR-Substituent.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die verlängerte NH-Bindung wird auch bei DFT-Rechnungen in den geometrieoptimierten Konformationen aller Verbindungen mit Ferrociniumeinheiten beobachtet. In diesen Einheiten ist ein Teil der positiven Ladung bis auf das N-Atom delokalisiert, wodurch das Stickstoffatom „positiviert“ und das H-Atom acider wird.

Im Gegensatz zu Ferrocinium- und unsubstituierten Biferrociniumsalzen, deren ESR-Signale meist erst unter $T = 12\text{ K}$ zu beobachten sind, ist die Aufnahme von ESR-Spektren gemischt-valenter 1,1'-disubstituierter Biferrocene oft schon bei 77 K möglich, auch wenn die Signale aufgrund der schnellen Elektronenspinrelaxation stark verbreitert sind. Bei Abkühlung auf 12 K , kann in diesen Systemen $g_{\perp}$ sogar in g_x und g_y aufgelöst werden.^[262] $\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp}$ gibt Aufschluss über die Anisotropie der Elektronenverteilung des Systems. Geringe Werte sprechen für eine höhere Elektronentransferrate und eine daraus resultierende eher isotrope Elektronenverteilung, wohingegen ein großer Δg -Wert für eine stärker anisotrope Elektronenverteilung aufgrund eines langsameren Elektronentransfers spricht. **[Boc-19-OMe]I₃** zeigt im Festkörper-ESR-Spektrum bei 77 K zwei Signale bei $g_{\parallel} = 3.022$ und $g_{\perp} = 1.940$ (Abbildung 122). Das ESR-Spektrum von **[20](I₃)₂** in THF-Matrix bei 77 K zeigt eine zusätzliche Verbreiterung der Signale. Die Werte von $g_{\parallel} = 3.032$ und $g_{\perp} = 1.945$ sind ähnlich den Werten von **[Boc-19-OMe]I₃**.

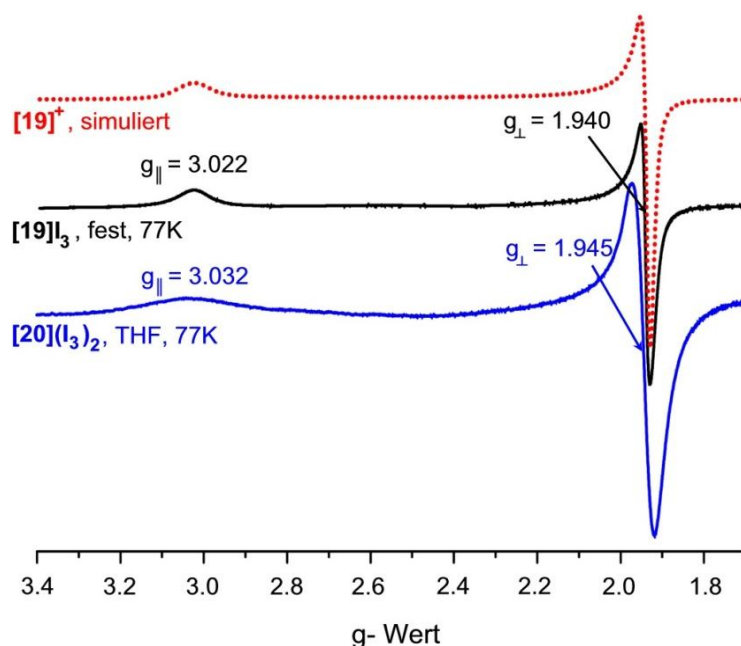


Abbildung 122: ESR-Spektrum von **[Boc-19-OMe]I₃** (schwarz) im Festkörper mit Simulation (rot) und von **[20](I₃)₂** (blau) in THF bei 77 K .

Vergleiche mit den Δg -Werten symmetrischer gemischt-valenter Biferrocene sind nicht aussagekräftig, da im Fall von **[Boc-19-OMe]I₃** und **[20](I₃)₂** aufgrund der Asymmetrie der Systeme andere Voraussetzungen gegeben sind. 1,1''-Diiod-biferroceniumtriiodid **[I-Fn-Fn-I]I₃** hat bei 77 K im Festkörper ein axiales Spektrum mit $\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp} = 2.79 - 2.02 = 0.77$. Die unsymmetrische Verbindung **[CH₃(CH₂)₄-Fn-Fn-(CH₂)₄CH₂Br]⁺** besitzt bei 77 K mit $g_{\parallel} = 3.00$ und $g_{\perp} = 1.95$ ähnliche Werte wie **[Boc-19-OMe]I₃** und **[20](I₃)₂**.^[255]

Alle hier vorgestellten Biferrocenverbindungen liegen im Festkörper in einer transoiden Anordnung der 1,1'-Ferroceneinheiten oberhalb und unterhalb der Cp-Cp-Achse vor. Das Auftreten intensiver IVCT-Banden in den gemischt-valenten Systemen **[Boc-19-OMe]⁺**, **[20]⁺**, **[20]²⁺** und **[Boc-22-OMe]²⁺** mit H_{ab} -Werten von 350-600 cm⁻¹ spricht für das Vorliegen moderat wechselwirkender Eisenzentren in diesen Verbindungen (Robin-Day-Klasse II). Die gemischt-valente vierkernige Verbindung **[Boc-22-OMe]²⁺** besitzt alternierende Fe^{II}/Fe^{III}-Zentren, wodurch eine photoinduzierte Elektronenlochleitung in Oligomeren auf Basis von **Boc-22-OMe** möglich erscheint.

3.7.6. Tetraferrocenylstannan

3.7.7. Synthese

Bei der Kupplung von 1-Brom-ferrocen-1'-carbonsäure-methylester **XXIX**^[269] mit Kupfer-Bronze bei 130°C wurde neben dem gewünschten C-C Kupplungsprodukt, dem substituierten Biferrocen **XXX**^[207], ein weiteres orange-farbiges Produkt mittels Säulenchromatographie isoliert. Alle analytischen Daten deuten dabei auf das Sn-C-Kupplungsprodukt, das tetrasubstituierte Tetraferrocenylstannan **Sn[(C₅H₄COOCH₃)Fe(C₅H₄)]₄ **16**. Es konnten keine weiteren Intermediate isoliert werden, jedoch zeigt sich in einem FD-Massenspektrum der Reaktionsmischung ein Signal mit auffälligem Br/Sn-Isotopenmuster bei $m/z = 928$, das dem Bromtri(ferrocenyl)stannan **BrSn[(C₅H₄COOCH₃)(C₅H₄)Fe]₃** zugeordnet werden konnte (Abbildung 162, links im Anhang). Die Bildung von **16** könnte über mehrere mechanistische Reaktionspfade erfolgen. Bekanntermaßen können Di- und**

3. Ergebnisse und Diskussion

Triorganozinnverbindungen direkt aus elementarem Zinn und organischen Halogenverbindungen^[270] hergestellt werden, zudem wird die Transmetallierung von Kupfer auf Zinn unter bestimmten Bedingungen^[271] als reversibel beschrieben. Gewöhnlicherweise entstehen bei der Ullmann-Kupplung von 1,1'-bis-(tri-*n*-butylstannyl)ferrocen **XXV** mit CuCl Polymere mit niedrigem Molekulargewicht, was wahrscheinlich durch die Insertion von Cu in die C-Sn-Bindung, die anschließende Eliminierung von ClSn(*n*-Bu)₃ und die resultierende C-C-Bindungsknüpfung mit CuI zustande kommt.^[272] Die Ullmann-Kupplung von Fc-I **XII** mit Cu(I) in Gegenwart von Triphenylphosphan (PPh₃) liefert das Ferrocenyl-Phosphonium-Salz [Fc(PPh₃)]⁺.^[273]

3.7.8. Spektroskopische Charakterisierung

16 zeigt die zu erwartenden ¹H- und ¹³C-NMR-Resonanzen mit ^{117/119}Sn-Satelliten^[274] mit ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C) = 601 Hz, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C) = 574 Hz, ²J(^{117/119}Sn-¹³C2/5) = 55 Hz und ³J(^{117/119}Sn-¹³C3/4) = 44 Hz (Abbildung 123). Das ¹¹⁹Sn-Signal erscheint bei δ = -65 ppm. Zum Vergleich sind die ¹¹⁹Sn-Resonanzen von SnPh₄ bei δ = -137 ppm^[275] und von SnFcMes₂Me bei δ = -109 ppm^[276] zu finden.

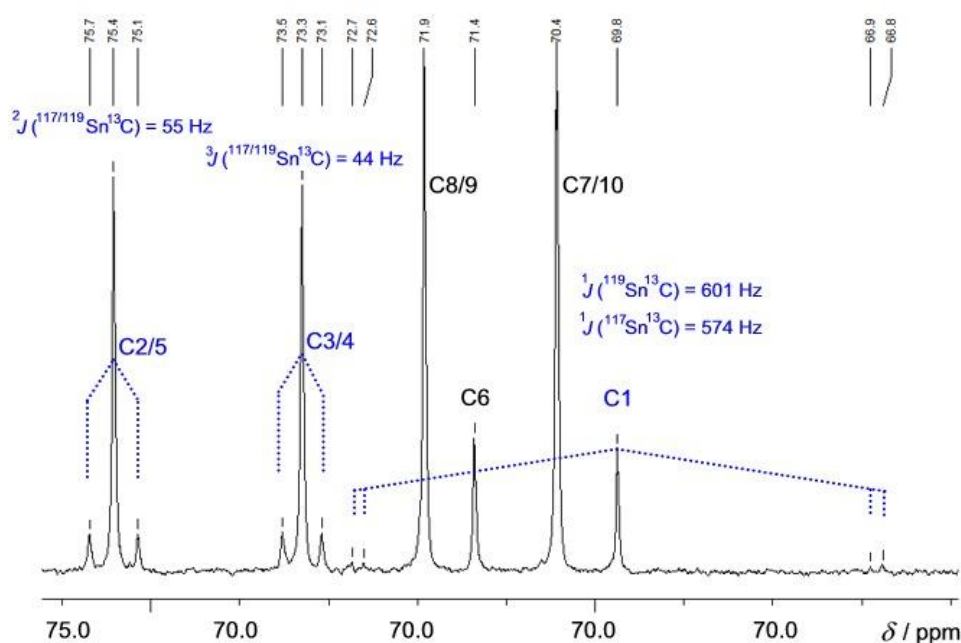


Abbildung 123: Ausschnitt aus dem ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **16** in CDCl₃.

Das FD-Massenspektrum mit dem zu erwartenden Molpeak bei $m/z = 1092$ und auffälligem Sn-Isotopenmuster bestätigt das Vorliegen des Tetraferrocenyls **16** (Abbildung 162, rechts im Anhang). Im UV/Vis-Spektrum in CH_2Cl_2 ist die charakteristische Ferrocenabsorption bei 448 nm ($\epsilon = 1110 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu finden (vgl. $\lambda_{\text{max}}(\text{SiFc}_4) = 452 \text{ nm}^{[277]}$) und im Festkörper-IR-Spektrum die Streckschwingung der Carbonylgruppen bei 1719 cm^{-1} .

16 kristallisiert aus einer Dichlormethan-Lösung bei Raumtemperatur in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ (Abbildung 124). Die zwei C-Sn-C Winkel ($108.84(5)^\circ / 110.74(9)^\circ$) unterscheiden sich nur geringfügig vom Tetraederwinkel (109.47°) und durch die Sn-C Bindungslänge von $2.1229(17) \text{ \AA}$ ergibt sich eine beinahe perfekte lokale tetraedrische Symmetrie der SnC_4 -Einheit. In der homologen Verbindung SiFc_4 sind die C-Si-C Winkel ($106\text{--}112^\circ$) und die Si-C Abstände ($1.853\text{--}1.870 \text{ \AA}$) stärker aufgeweitet,^[278] genau wie in Tetrakis(1,2(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenyl)stannan ($105\text{--}111^\circ$; $2.134\text{--}2.153 \text{ \AA}$).^[277] Die intramolekularen Fe $\cdots$ Fe-Abstände in **16** sind mit $5.68\text{--}6.33 \text{ \AA}$ ein wenig größer als in der Siliziumverbindung SiFc_4 ($5.27\text{--}6.14 \text{ \AA}$).

Die DFT-optimierte Geometrie von **16** (B3LYP, LanL2DZ) bestätigt die experimentell gefundenen Werte (Sn-C $2.113 \text{ \AA}$; C-Sn-C $109.1^\circ/109.7^\circ$; Fe $\cdots$ Fe $5.74\text{--}6.47 \text{ \AA}$).

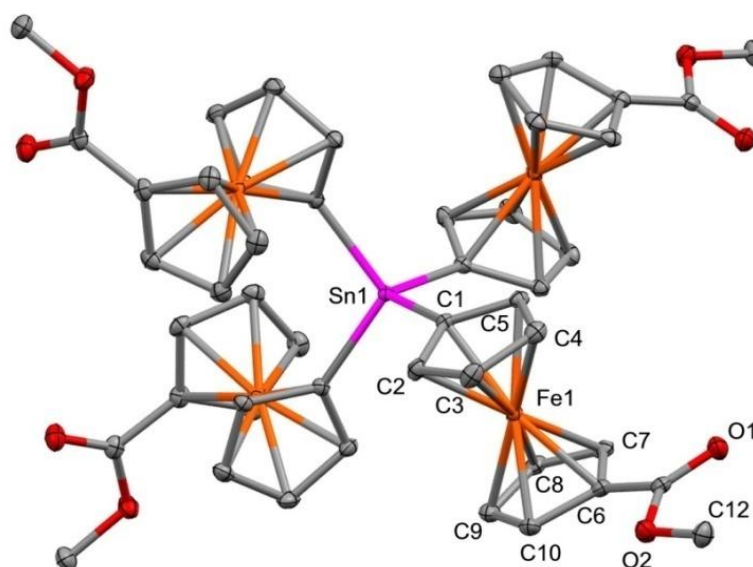


Abbildung 124: Kristallstruktur von **16** (CH-Wasserstoffatome sind nicht dargestellt).

3.7.9. Elektrochemische Charakterisierung

Starre, sternförmige Ferrocenderivate wurden bereits mittels Negishi-Kupplung an einen Benzolring (C_6 -Symmetrie) oder einer Cymantreneinheit (C_5 -Symmetrie) durch Vollhardt bzw. Astruc hergestellt.^[228, 229] In dem sterisch anspruchsvollen Pentaferrocenylcymantren bzw. Hexaferrocenylbenzol kommunizieren die Ferroceneinheiten elektronisch miteinander, was durch elektrochemische Untersuchungen belegt werden konnte, auch wenn die Ferroceneinheiten nicht koplanar zueinander bzw. zur Cymantren-/Benzoleinheit ausgerichtet sind. In einem homodinuklearen Fe^{II} -Hexaarylbenzolkomplex interagieren die weit entfernten Eisenzentren vorwiegend über π - π -Wechselwirkungen der propellerähnlich angeordneten Arylsubstituenten miteinander durch toroidale Delokalisierung.^[279]

Eine elektronische Kommunikation findet sich auch in dem beinahe C_4 -symmetrischen Cyclopentadienylderivat $Co(\eta^4-C_4Fc_4)(\eta^5-C_5H_5)$,^[280] in **16** und dem pseudo-tetraedrischen niedrigeren Homologen $SiFc_4$. Tetraferrocenylmethan CFc_4 , mit beinahe lokaler tetraedrischer Symmetrie, wurde ausgehend von Diferrocenylketon und Lithiumferrocen synthetisiert und NMR- und IR-spektroskopisch untersucht.^[281] Leider sind jedoch keine elektrochemischen und kristallographischen Daten bekannt. Die boranaloge Verbindung, die als Zwitterion BFc_4 mit einer Ferrocinium- und drei Ferroceneinheiten vorliegt, wurde elektrochemisch untersucht und als gemischt-valente Verbindung aufgrund einer breiten IVCT-Bande bei $\lambda \approx 2200$ nm charakterisiert, mit lokalisierten Redoxzuständen im Festkörper. Das Fehlen der Koplanarität der redoxaktiven Untereinheiten in den beschriebenen Verbindungen deutet auf eine elektronische Kommunikation der Ferroceneinheiten durch den Raum und nicht über Bindungen.

Das Tetraferrocenylstannan **16** wird in drei Schritten zum Tetrakation ($1e^-/1e^-/2e^-$) mit einer Aufspaltung von 0.12 V oxidiert, was auf eine Wechselwirkung der Zentren untereinander hindeutet (Abbildung 125). Das analoge Tetrakis(1,2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)-ferrocenyl)stannan wird ebenfalls in drei Schritten oxidiert, jedoch mit einer Separierung von $\Delta E_{1/2} = 0.12$ V und 0.14 V in einer $2e^-/1e^-/1e^-$ Sequenz.^[277] Der Einfluss des Zentralatoms zeigt sich in der größeren Separierung der ersten zwei Oxidationswellen des Tetraferrocenyls $SiFc_4$ (0.18 V^[278]) im Vergleich zu

16, wie auch für die Diferrocenylene $E[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}]_2\text{Me}_2$ ($E = \text{C, Si, Ge}$).^[92] Dies bedeutet, dass bei abnehmender Zentralatomgröße der Abstand der Ferroceneinheiten abnimmt, was eine erhöhte elektrostatische Wechselwirkung zur Folge hat und daher die Oxidation der einzelnen Zentren erschwert.

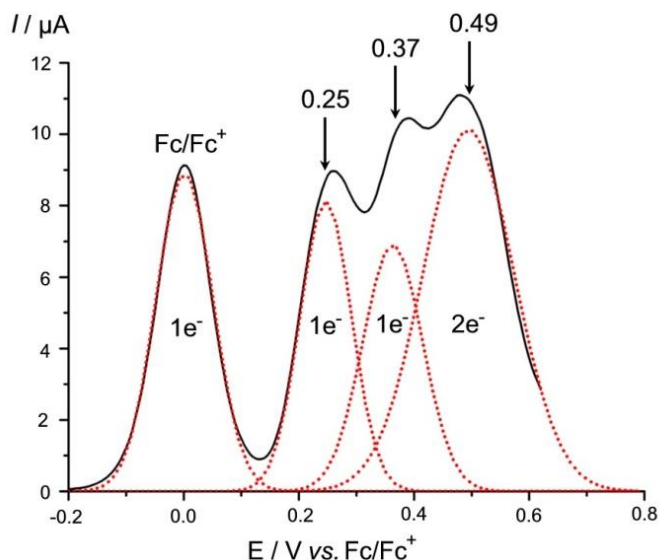


Abbildung 125: SWV von **16** in CH_2Cl_2 .

3.7.10. Präparative Oxidation zu gemischt-valenten Systemen

16 wurde partiell mit bis zu 1.6 Äquivalenten $[\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3][\text{SbCl}_6]$ („Magic Blue“, $E_{1/2} = 0.70 \text{ V}$ gegen $\text{FcH}/[\text{FcH}]^{+[80]}$) in CD_2Cl_2 oxidiert und die Oxidation ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt (Abbildung 126). Alle Cp-Protonen sind paramagnetisch verbreitert und tieffeldverschoben, während die Methylprotonen der Estergruppe zu höherem Feld verschoben sind. Da die Protonen aller Ferroceneinheiten betroffen sind, ist der Elektronentransfer in Lösung schneller als die ^1H -NMR-Zeitskala.

DFT-Berechnungen und NBO-Analysen des Kations **[16]⁺** deuten auf eine Valenzlokalisierung in dem gemischt-valenten System hin (Abbildung 127, natürliche Ladungen an den Eisen-Atomen: 0.70, 0.24-0.26; schwach gekoppelt; Robin-Day Klasse $\text{II}^{[74, 201]}$). Die berechneten isotropen Fermi-Kontakt-Konstanten der Ferrociniumeinheiten von **[16]⁺** haben für alle Cp-Protonen ein positives Vorzeichen ($A_{\text{Fc}} \approx +1.8 \text{ MHz}$), die Methylprotonen der Estergruppe hingegen ein negatives Vorzeichen ($A_{\text{Fc}} \approx -0.2 \text{ MHz}$).^[282] Dies bestätigt die experimentell beobachteten

3. Ergebnisse und Diskussion

paramagnetischen ^1H -NMR-Verschiebungen bei der Oxidation mit $[\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3][\text{SbCl}_6]$.

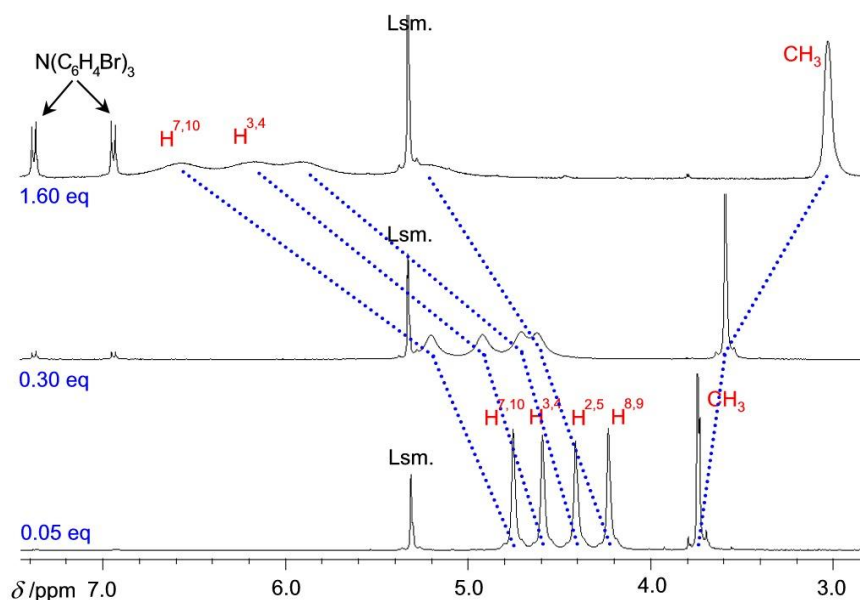


Abbildung 126: ^1H -NMR-Spektren von **16** während der partiellen Oxidation mit $[\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3][\text{SbCl}_6]$ „Magic Blue“ in CD_2Cl_2 .

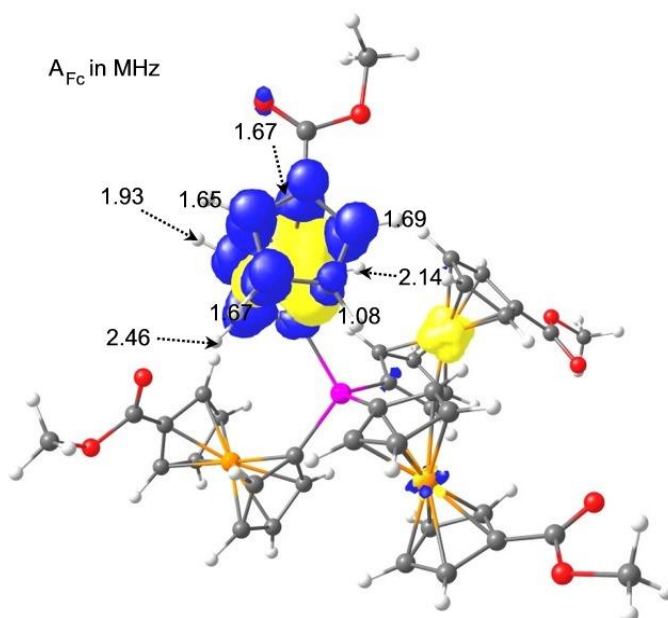


Abbildung 127: berechnete SCF-Spindichte und Fermi-Kontakt-Verschiebungen von $[\mathbf{16}]^+$ des Sn-Kations.

16 wurde präparativ mit $[\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3][\text{SbCl}_6]$ „Magic Blue“ partiell oxidiert. Das Mößbauerspektrum in Abbildung 128 zeigt zwei Dubletts mit Isomerverschiebungen $\delta = 0.438, 0.432 \text{ mm s}^{-1}$ und Quadrupolaufspaltungen $\Delta E_Q = 2.346, 0.351 \text{ mm s}^{-1}$ bei

295 K und belegt das Vorhandensein von lokalisierten $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentren (vgl. BFc_4 ^[283]: $\Delta E_Q = 2.31, 0.15 \text{ mm s}^{-1}$). Die geringe Quadrupolaufspaltung für Fe^{III} deutet auf das Vorliegen eher lokalisierter Zentren im Festkörper.^[284] Diese Beobachtung wird durch das Auftreten zweier CO_{Ester} -Streckschwingungen ($\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1739/1713 \text{ cm}^{-1}$) in Dichlormethan auf Grundlage der schnellen IR-Zeitskala (10^{12} s^{-1}) auch in Lösung gestützt.

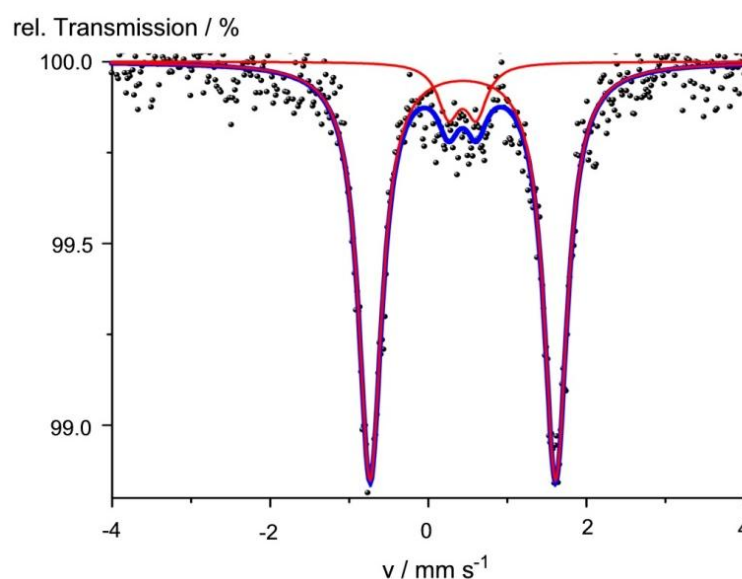


Abbildung 128: Mößbauerspektrum der partiell mit $[\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3][\text{SbCl}_6]$ oxidierten Verbindung **16**.

Die stufenweise Oxidation von **16** mit $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ in Dichlormethan ($E_{1/2} = 0.70 \text{ V}$ gegen $\text{FcH}/[\text{FcH}]^{+ [80]}$) lässt deutlich die typische Ferrociniumbande bei ca. 636 nm erkennen, die mit der Zugabe weiterer Äquivalente Ag^+ an Intensität gewinnt (Abbildung 129). Jedoch kann trotz eines Überschusses an Ag^+ keine vollständige Oxidation von **16** zum Tetrakation $[\text{16}]^{4+}$ beobachtet werden, da die Lösung zu trübe wurde, um weiter analysiert zu werden. Während der Oxidation entsteht ein neues Absorptionsbande bei 1986 nm. Die Intensität erhöht sich bis zu einer Zugabe von 2-3 Äquivalenten Ag^+ aufgrund der Bildung von $[\text{16}]^{2+}$ via $[\text{16}]^+$. Weitere Oxidation verringert die Intensität der Bande (Bildung von $[\text{16}]^{3+}$), wodurch diese als IVCT-Bande identifiziert werden kann. Wenn davon ausgegangen wird, dass diese Bande vorwiegend von $[\text{16}]^+$ bei der Zugabe von einem Äquivalent Ag^+ herrührt, und von $[\text{16}]^{2+}$ bei der Zugabe von zwei bis drei Äquivalenten Ag^+ , kann die elektronische Kopplung von $[\text{16}]^+$ und $[\text{16}]^{2+}$ durch die Hush-Beziehung^[285] mit $d(\text{Fe}^{\text{III}}\cdots\text{Fe}) = 6 \text{ \AA}$ für beide Kationen, $\nu_{\text{max}} = 4800, 4500 \text{ cm}^{-1}$, ϵ

3. Ergebnisse und Diskussion

= 125, 280 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ und $\nu_{1/2} = 3035, 3345 \text{ cm}^{-1}$ für $[\mathbf{16}]^+$ bzw. $[\mathbf{16}]^{2+}$ bestimmt werden, und zwar durch die Anpassung der spektroskopischen Daten mittels Gaußfunktionen. Folglich ergibt sich $H_{ab} = 145 \pm 10$ bzw. $220 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ und der daraus resultierende Interaktionskoeffizient $\alpha = 0.03$ bzw. 0.05 für $[\mathbf{16}]^+$ und $[\mathbf{16}]^{2+}$. Aufgrund der Molekülsymmetrie sind beim Kation $[\mathbf{16}]^+$ drei entartete $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Übergänge und beim Dikation $[\mathbf{16}]^{2+}$ vier entartete Übergänge möglich. Um die elektronische Kopplung beider Kationen direkt miteinander vergleichen zu können, muss daher H_{ab} für einen einzelnen Übergang berechnet werden. Für beide gemischt-valente Kationen werden mit $H_{ab}(\mathbf{16}^+) = 48 \text{ cm}^{-1}$ und $H_{ab}(\mathbf{16}^{2+}) = 55 \text{ cm}^{-1}$ sehr ähnliche Werte erhalten, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die elektronische Kopplung in beiden gemischt-valenten Kationen sehr ähnlich und unabhängig vom Oxidationsgrad der anderen Substituenten am Zinnatom ist.

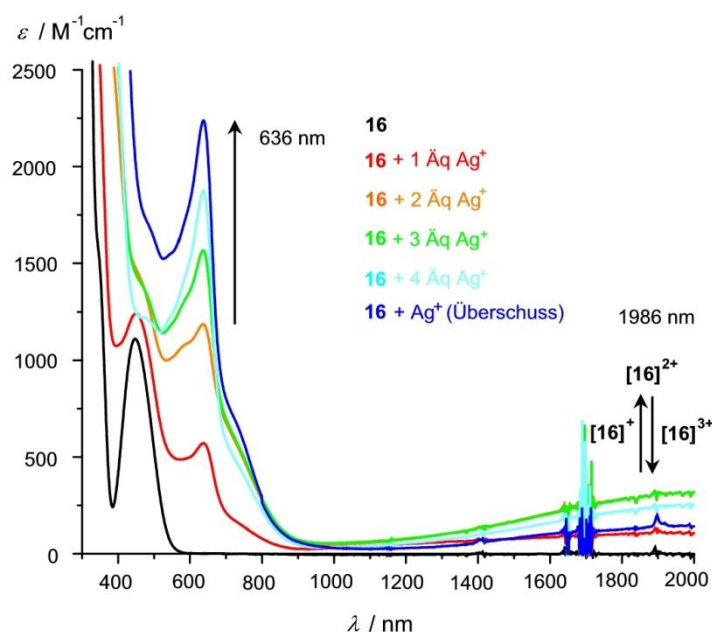


Abbildung 129: UV/Vis/NIR-Spektren von **16** während der Oxidation mit $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ in CH_2Cl_2 .

Somit lassen sich die gemischt-valenten Kationen von **16** als schwach gekoppelte Klasse II Systeme beschreiben, ähnlich anderer σ -verbrückter Oligoferrocene wie z.B. $[\text{HCFc}_3]^+$ mit $H_{ab} = 205 \text{ cm}^{-1}$ und $\alpha = 0.035$.^[91] $[\text{HCFc}_3]^+$ zeigt für einen einzelnen $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -IVCT-Übergang mit $H_{ab}([\text{HCFc}_3]^+) = 205/2 \text{ cm}^{-1} = 103 \text{ cm}^{-1}$ eine stärkere Kopplung als $[\mathbf{16}]^+$ und $[\mathbf{16}]^{2+}$, was auf den Größeneffekt des Zentralatoms (Kohlenstoff vs. Zinn) zurückgeführt werden kann.

4. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Etablierung einer gezielten, schrittweisen Synthese von Oligoferrocenen über π -konjugierte Amidbrücken. Die Kombination von redoxschaltbaren Einheiten zur Nutzung als molekulare Schalter und Amidgruppen, die mittels Wasserstoffbrücken stabile Foldamerstrukturen ausbilden können, ist interessant für die Konstruktion neuartiger molekularer Biomaterialien. Sowohl die Sekundärstruktur in Lösung, als auch im Festkörper und besonders die Redoxchemie dieser oligonuklearen Ferrocene, und der daraus abgeleiteten gemischt-valenten Kationen wurden untersucht, um die Eigenschaften redoxaktiver gemischt-valenter Peptide besser zu verstehen. Die Zusammenhänge zwischen Gesamtladung und Faltungseigenschaften wurden genauer untersucht, da die Ladung einzelner Ferroceneinheiten Einfluss auf die Struktur oligomerer Systeme haben sollte. Erkenntnisse über den Ort der Oxidation in Multioxidationsprozessen und die Realisierbarkeit des Ladungstransports durch partiell oxidierte Ferrocenamide liefern die Grundlage, um diese Eigenschaften möglicherweise in Form photoleitender molekularer Drähte nutzen zu können.

4.1. Bausteinsynthese

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde die Synthese der Literatur bekannten zentralen Bausteins der amidverbrückten Oligoferrocene, die artifizielle Ferrocenaminosäure 1'-Aminoferrocen-1-carbonsäure (Fca) der beiden bekannten Routen zur Fmoc-Fca-OH **XIX** (Route A) bzw. Boc-Fca-OH **XXIV** (Route B) optimiert und eine weitere alternative Syntheseroute (Route C) entwickelt (Abbildung 130).

Die ursprüngliche Syntheseroute von Fmoc-Fca-OH **XIX** ermöglicht nicht immer die Isolierung der Zielverbindung **XIX**. Der neue Syntheseweg A verkürzt die notwendigen Syntheseschritte von sieben auf fünf, und liefert reproduzierbare Gesamtausbeuten an **XIX** in Höhe von 20 % über fünf Stufen. Schlüsselschritt für die Einführung der

4. Zusammenfassung

Aminofunktion stellt die CuI-katalysierte Goldbergreaktion dar, die im Gegensatz zur Originalroute die direkte Einführung des NH-Acetyl-Substituenten gewährleistet.

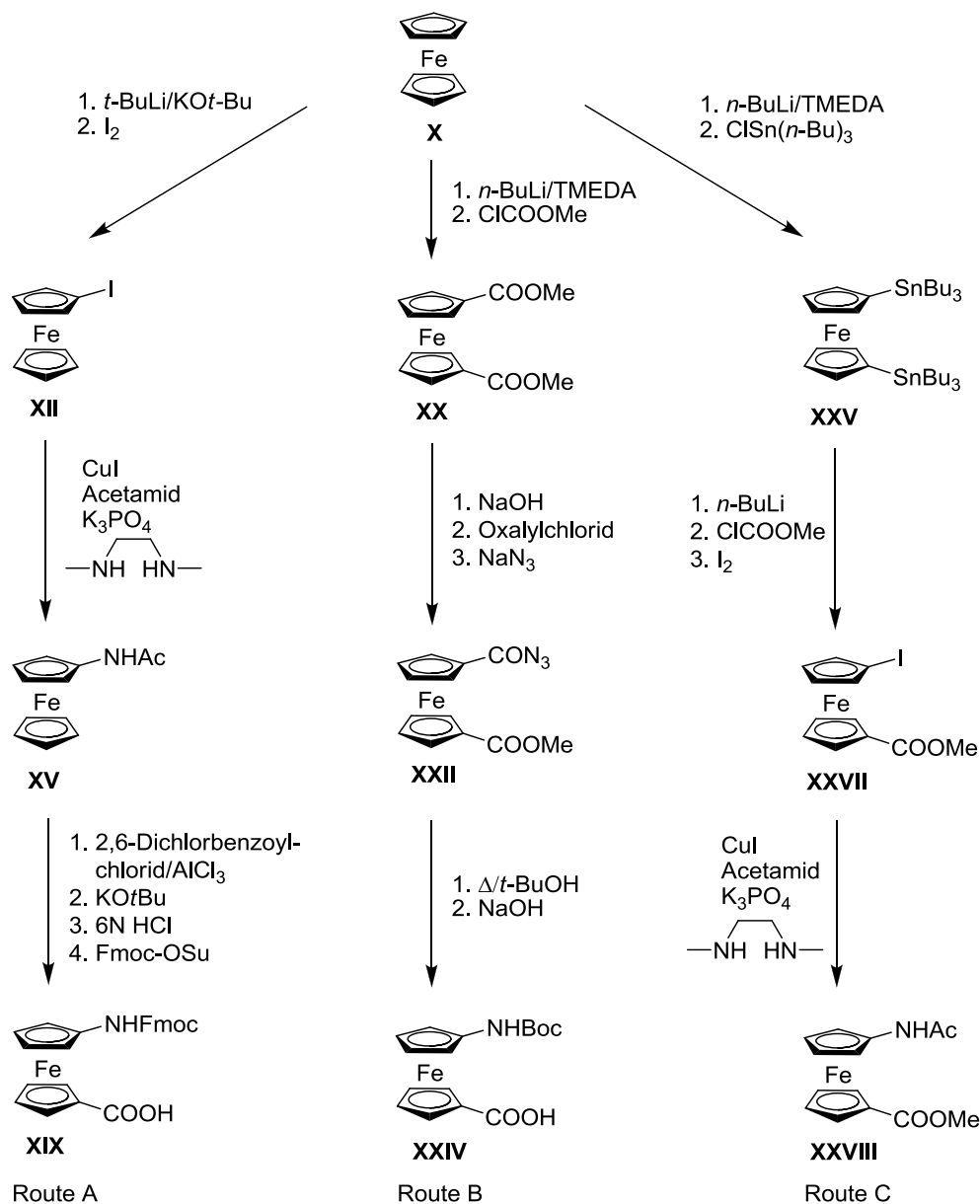


Abbildung 130: optimierte Syntheserouten A, B und C zur Darstellung *N*-geschützter Ferrocenaminosäuren.

Der durch Rapić etablierte Syntheseweg B zur Boc-Fca-OH **XXIV** wurde verkürzt und weiter optimiert. Die Anzahl der Reaktionsschritte wurde von sieben auf sechs verringert, indem auf direktem Weg ausgehend von Ferrocen **X** die Schlüsselverbindung MeOOC-Fn-COOMe **XX** hergestellt wurde. Dabei wurde die Gesamtausbeute an **XXIV** von 14 % auf 25 % gesteigert.

Zudem wurde eine alternative Syntheseroute C für Ac-Fca-OMe **XXVIII** entwickelt, die auf der CuI-katalysierten Goldberg-Reaktion beruht. Diese Route ermöglicht einen einfachen Zugang zu Ac-Fca-OMe **XXVIII** ausgehend von I-Fn-COOMe **XXVII**. Das Acetylderivat **XXVIII** kann anschließend zu den *N*-geschützten Aminosäuren Fmoc-Fca-OH **XIX** oder Boc-Fca-OH **XXIV** umgesetzt werden.

Damit stehen ausreichende Mengen an Fca zur Synthese von Ferrocenpeptiden und mehrkernigen, amidverknüpften Ferrocenen zur Verfügung.

4.2. Fluorogene redoxschaltbare Ferrocenrezeptoren zur Anionenerkennung

Ausgehend von Boc-Fca-OH **XXIV** lässt sich das Tripeptid **3** mit zwei Fluorophoreinheiten und verschiedenen Absorptions- und Emissionsprofilen synthetisieren, das als „Multiwellenlängen“-Sensor für die Erkennung von Anionen dient (Abbildung 131).

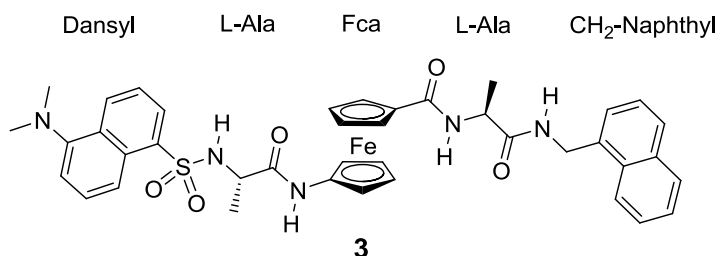


Abbildung 131: „Multiwellenlängen-Sensor“ **3**.

Das Fluorophorsystem besteht aus dem FRET-Paar Naphthyl und Dansyl, die jeweils über einen L-Alanin-Spacer an das Ferrocenrückgrat mittels Amidbindung gebunden sind. Die Vorzugskonformation des Rezeptors **3** wurde mittels theoretischer Berechnungen (DFT), NMR-Untersuchungen (¹H, ¹H-NOESY und VC-¹H-NMR in CD₂Cl₂) und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Alle Untersuchungsmethoden belegen das Vorliegen eines 1,2'-Strukturmotivs, das durch zwei intramolekulare Wasserstoffbrücken von den NH-Gruppen der angrenzenden Ferroceneinheit zu den CO- bzw. SO-Gruppen der Peripherie bestimmt wird. Dadurch wird ein neun- und ein elfgliedriges Ringsystem ausgebildet. Die Ferroceneinheit löscht

4. Zusammenfassung

die Emission der Fluorophore Naphthyl und Dansyl aufgrund von nutzbaren PET- und Energietransferwegen zwischen den angeregten Chromophoreinheiten und der Ferroceneinheit.

Die Bindung von Anionen (F^- , Cl^- , Br^- , HSO_4^- , NO_3^- , H_2PO_4^- , Ac-Ala-O^-) im Wirt-Gast-Komplex stellt die Fluoreszenz der Chromophore teilweise wieder her. Aufgrund der zwei Chromophore können bei drei Kombinationen aus Anregungs- und Beobachtungswellenlängen ($\lambda_{\text{exc}} = 284 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 335 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{exc}} = 284 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 506 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 506 \text{ nm}$) drei verschiedene Fluoreszenzverstärkungsfaktoren in Anwesenheit der Anionen beobachtet werden. Daher ist eine Diskriminierung einiger Anionen auf Basis der Fluoreszenzantwort möglich (Abbildung 132).

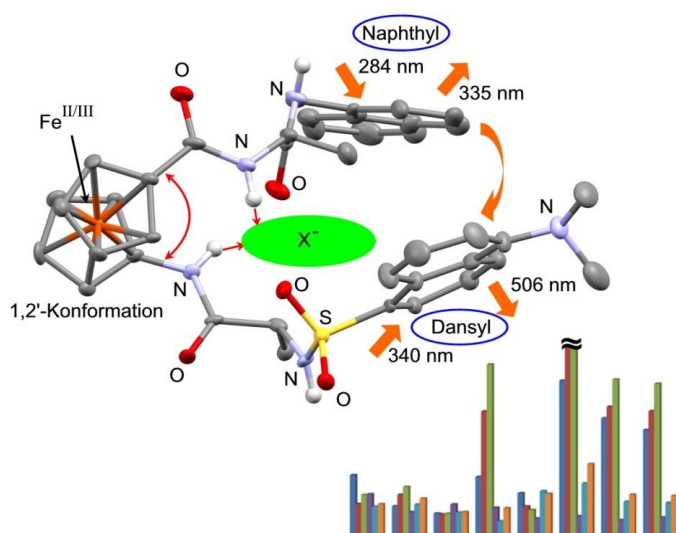


Abbildung 132: Schematische Darstellung der molekularen Erkennung und der Signalausgabe durch die Anionenrezeptoren $3/[3]^+$.

Rezeptor **3** lässt sich mit $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ zum kationischen Ferrociniumrezeptor $[3]^+$ oxidieren. Dieser zeigt, verglichen mit **3**, aufgrund der zusätzlichen elektrostatischen Anziehung andere Verstärkungsfaktoren in Anwesenheit von Anionen. Somit können insgesamt sechs Intensitätswerte bei den oben beschriebenen Anregungs- und Beobachtungswellenlängen für jedes Anion mittels der Rezeptoren **3** und $[3]^+$ ermittelt werden. Das Intensitätsmuster jedes untersuchten Anions (F^- , Cl^- , Br^- , HSO_4^- , NO_3^- , H_2PO_4^- und Ac-Ala-O^-) ist genügend charakteristisch. Daher können alle sieben untersuchten Anionen durch den Rezeptor **3** und den analogen geladenen Rezeptor $[3]^+$ und sechs relative Fluoreszenzintensitäten diskriminiert werden.

4.3. Amidverknüpfte Oligoferrocene - Darstellung durch Lösungsmethoden

Die dreikernigen Verbindungen **Ac-6** und **Fmoc-6** lassen sich schrittweise durch Peptidkuppelung via Säurefluoridmethode herstellen (Abbildung 133). Im Festkörper liegt **Ac-6** in einer gefalteten, „Zick-Zack“-Struktur mit 1,2'-Konformation der Fca-Einheiten und zwei intramolekularen NH···CO-Wasserstoffbrücken vor, die zwei achtegliedrige Ringe ausbilden (Abbildung 134, links). DFT-Rechnungen und NOESY-NMR-Untersuchungen von **Ac-6** und **Fmoc-6** belegen, ebenso wie Dipolmessungen an **Fmoc-6** in Dioxan, das Vorliegen der im Festkörper gefundenen „Zick-Zack“-Struktur auch in der Gasphase und in Lösung.

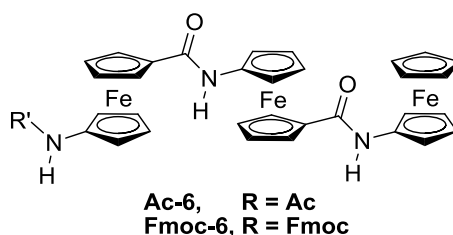


Abbildung 133: **Ac-6** und **Fmoc-6**.

Elektrochemisch werden **Ac-6** und **Fmoc-6** in drei Eielektronenprozessen reversibel oxidiert. Dies lässt auf eine Interaktion der Redoxzentren schließen. Die partielle Oxidation von **Ac-6** mit Iod führt zur Oxidation der *N*-monosubstituierten Ferroceneinheit im ersten Schritt, wie mittels ^1H -NMR-Titration belegt und durch DFT-Rechnungen weiter untermauert wird. DFT-Rechnungen beschreiben die zentrale Fca-Einheit in $[\text{Ac-6}]^{2+}$ als Ort der zweiten Oxidation unter Erhalt der Foldamerstruktur. Die Mößbauerspektren von Salzen der Mono- und Dikationen von **Ac-6** und **Fmoc-6** belegen das Vorliegen lokalisierter $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentren bei 295 K im Festkörper. Spektroelektrochemische Experimente an **Ac-6** führen zum Auftreten einer IVCT-Bande im nahen Infrarot bei ca. 1050 nm. Daraus kann die elektronische Kopplungskonstante für das Monokation zu $H_{\text{ab}}([\text{Ac-6}]^+) = 145 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ und für das Dikation zu $H_{\text{ab}}([\text{Ac-6}]^{2+}) = 200 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden. Damit zählen diese gemischt-valenten Kationen zur Robin-Day-Klasse II. Erst im dritten Schritt wird die terminale *N*-substituierte Fca-Einheit oxidiert und es kommt laut DFT-Berechnungen zu

4. Zusammenfassung

einem Aufbrechen der gefalteten Sekundärstruktur, aufgrund der Coulomb-Abstoßung der geladenen Einheiten im Trikation $[\text{Ac-6}]^{3+}$. Dies kann als redoxgeschaltete bzw. redoxkontrollierte Konformationsänderung aufgefasst werden, wobei sich das „Knäul“ zu einem „Draht“ entfaltet (Abbildung 134).

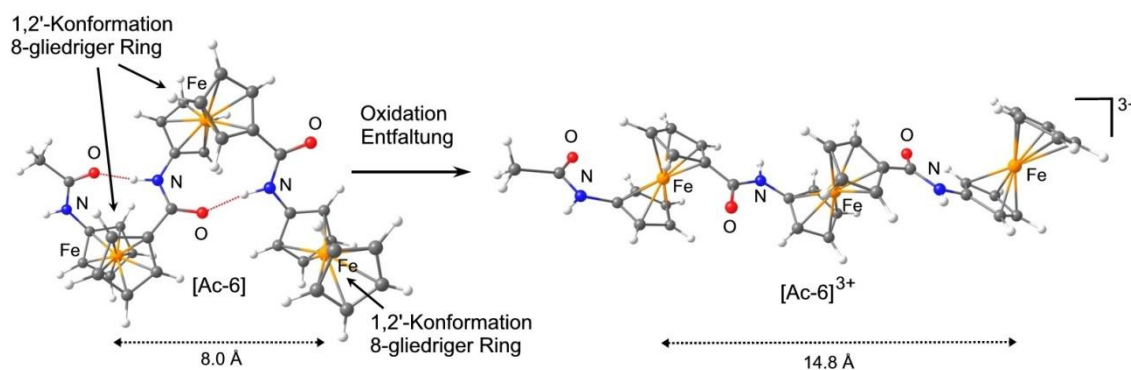


Abbildung 134: redoxkontrollierte Entfaltung der „Zick-Zack“-Konformation von **Ac-6** während der „in silico“-Oxidation zu $[\text{Ac-6}]^{3+}$.

Höhere Fca-Oligomere sind nur durch effiziente Verknüpfung der Bausteine möglich, weshalb verschiedene Kupplungsmethoden getestet wurden. Als optimal stellt sich die in situ-Aktivierung mit Ghosez-Reagenz zum Säurechlorid heraus (Abbildung 135), die unter nahezu neutralen Bedingungen stattfindet. Die Kupplungsreaktivität der Säurechloride übertrifft die der Säurefluoride und Aktivester, wie Benchmark-Reaktionen von Boc-Fca-X bzw. Fmoc-Fca-X ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{OAt}$) mit **H-8-OMe** zu **Boc-10-OMe** bzw. **Fmoc-10-OMe** in Lösung zeigen. Als Nebenprodukte entstehen in geringem Maße die entsprechenden Säureanhydride, die weniger aktiv als Acylierungsreagenzien sind.

In THF-Lösung sprechen NOESY-Experimente von **Boc-10-OMe** und **Fmoc-10-OMe** für das Vorliegen der „Zick-Zack“-Konformation mit 1,2'-Konformation der Ferrocene und intramolekularer $\text{NH} \cdots \text{CO}$ -Wasserstoffbrücke mit achthgliedrigem Ring. Diese Konformation ist auch nach DFT-Rechnungen verschiedener Konformere von **Boc-10-OMe** (*t*-Butyl gegen Methyl ersetzt) die energetisch günstigste auf der Potentialhyperfläche. Die selektive Oxidation von **Boc-10-OMe** unter Bildung von $[\text{Boc-10-OMe}]^+$ führt im UV/Vis/NIR-Spektrum zum Auftreten zweier NIR-Banden. Die energiereichere Bande wird einem IVCT der $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentren zugeordnet und die energieärmere Bande einem metallzentrierten dd-Übergang mit geringem CT-Charakter

innerhalb der *N*-substituierten Ferrociniumeinheit. Die elektronische Kopplungskonstante beträgt $H_{ab}([\mathbf{Boc-10-OMe}]^+) = 215 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ wodurch diese Verbindung, nach Robin und Day, zur Klasse II gezählt werden muss.

Die partielle Oxidation von **Boc-10-OMe** mit [Thianthrenium][BF₄] im ¹H-NMR-Experiment führt in dem nicht koordinierenden Lösungsmittel CD₂Cl₂ zur Oxidation der *N*-terminalen Ferroceneinheit im ersten Schritt. Das Valenzisomer mit einem Fe^{III}-Zentrum am *N*-Terminus stellt nach DFT-Rechnungen am Modell **[Boc-10-OMe][BF₄]** das energetische Minimum dar (*t*-Butyl gegen Methyl ersetzt, Koordination des [BF₄][−]-Anions am NH_{Boc}-Substituenten). Der gleiche Befund mit lokalisierten Fe^{II}/Fe^{III}-Valenzen findet sich auch im Fall der Oxidation mit [N(*p*-C₆H₄Br)₃][B(C₆F₅)₄] in [D₈]-THF, wohl aufgrund der Koordination von THF an der NH_{Boc}-Funktion. Dagegen werden in CD₂Cl₂ in Gegenwart des schwach koordinierenden Anions [B(C₆F₅)₄][−] schnell austauschende Fe^{II}/Fe^{III}-Zentren auf der ¹H-NMR-Zeitskala vorgefunden. Somit üben nach den paramagnetischen NMR-Studien die beteiligten Gegenionen und Lösungsmittel einen entscheidenden Einfluss auf die Ladungslokalisierung in **[Boc-10-OMe]⁺** aus.

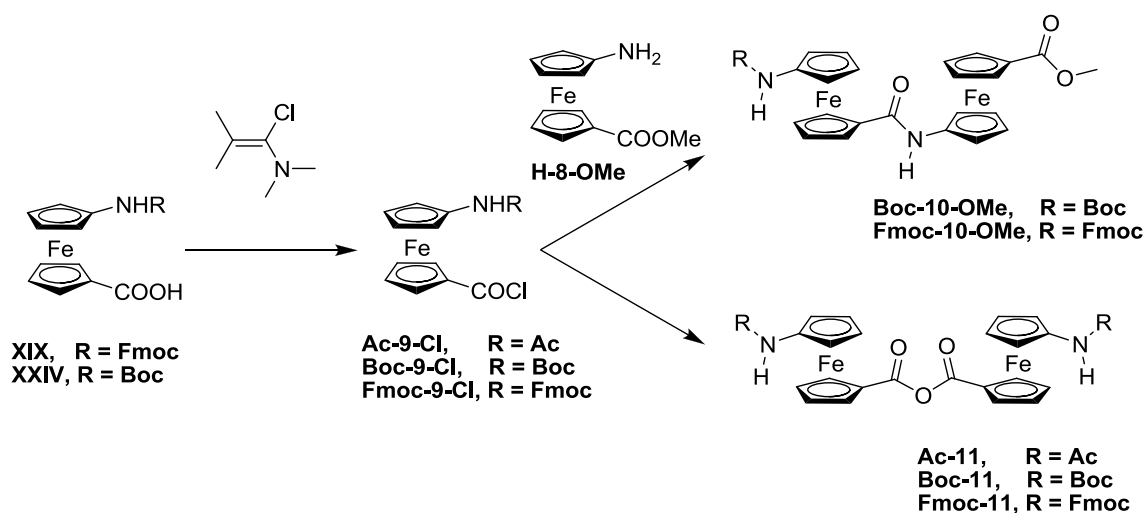


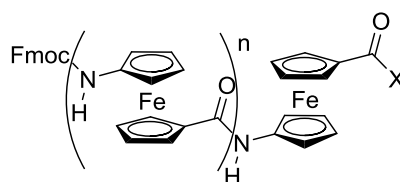
Abbildung 135: Schema der Synthese amidverbrückter Ferrocene und der Fca-Anhydride mittels Säurechlorid-kupplung durch in situ-Aktivierung mit Ghosez-Reagenz.

4.4. Anhydride der Fca

Die Fca-Anhydride **Ac-11**, **Boc-11** und **Fmoc-11** wurden gezielt durch die in situ-Aktivierung der Aminosäuren Ac-Fca-OH **XXVII**, Boc-Fca-OH **XXIV** und Fmoc-Fca-OH **XIX** mit Ghosez-Reagenz und Zugabe der Base 2,4,6-Collidin hergestellt (Abbildung 135). In der Festkörperstruktur von **Boc-11** wird ein zwölfgliedriger Ring durch die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke vorgefunden. Da der Aufbau und die Art der Brücke einen entscheidenden Einfluss auf die elektronische Wechselwirkung der Ferroceneinheiten ausüben, ist die elektrochemische Untersuchung dieser Verbindungen im Hinblick auf die zu synthetisierenden Fca-Oligomere von Bedeutung. Neben der Amidkupplung („Kopf-Schwanz“-Verknüpfung), sind auch alternierende „Kopf-Kopf“- und „Schwanz-Schwanz“-Verknüpfungen via Harnstoff- bzw. Anhydrid-Funktion denkbar. Im elektrochemischen Experiment zeigen die beiden Redoxzentren in **Ac-11**, **Boc-11** und **Fmoc-11** nur eine geringfügige elektronische Wechselwirkung. Im UV/Vis/NIR-Spektrum kann das Auftreten einer IVCT-Bande während der Oxidation von **Boc-11** über $[\text{Boc-11}]^+$ zu $[\text{Boc-11}]^{2+}$ nicht beobachtet werden, weshalb die Verbindung zur Robin-Day-Klasse I-II gezählt werden muss. Es wird jedoch eine NIR-Bande beobachtet, die einem metallzentrierten dd-Übergang innerhalb der *N*-substituierten Ferrocineinheit zuzuordnen ist. Diese Interpretation wird durch zeitabhängige Rechnungen (TD-DFT) an einkernigen NHR-substituierten Ferrocineumverbindungen und deren UV/VIS/NIR-spektroskopische Untersuchung gestützt. Somit sind Fca-Oligomere mit alternierenden Anhydrid- und Harnstoffbrücken weniger für den Aufbau von molekularen Drähten geeignet als amidverknüpfte Ferrocene.

4.5. Amidverknüpfte Oligoferrocene - Synthese an der Festphase

Zur Synthese oligomerer Ferrocenamids an der Festphase wurde die in situ-Kupplungsmethode mittels Ghosez-Reagenz angewendet. Durch die Wahl eines geeigneten Harzes (Tentagel, Hypogel) und eines entsprechenden Linkers (Wang, RAM) wurden die Oligoamide **Fmoc-12-OMe**, **Fmoc-13-OMe**, **Fmoc-14-OMe**, **Fmoc-14-NH₂** und **Fmoc-15-OMe** mit drei bis fünf Fca-Einheiten mittels manueller Festphasensynthese erhalten (Abbildung 136).



Fmoc-12-OMe, $n = 2$, $X = \text{Gly-OMe}$
Fmoc-13-OMe, $n = 2$, $X = \text{OMe}$
Fmoc-14-OMe, $n = 3$, $X = \text{OMe}$
Fmoc-14-NH₂, $n = 3$, $X = \text{NH}_2$
Fmoc-15-OMe, $n = 4$, $X = \text{OMe}$

Abbildung 136: mittels Festphasensynthese hergestellte amidverknüpfte Oligoferrocene.

Diese Oligoferrocene wurden massenspektrometrisch, NMR-, UV/Vis- und IR-spektroskopisch charakterisiert und die Redoxchemie der Verbindungen untersucht. In Lösung sind in allen Verbindungen die gleichen Kreuzkorrelationen in den NOESY-Spektren zu finden, wie für **Ac-6** und **Fmoc-6** beschrieben. Somit ist das dort gefundene „Zick-Zack“-Bindungsmotiv mit 1,2'-Konformation und achtegliedrigem Wasserstoffbrückenring an jeder Fca-Einheit auch in den höheren Oligoferrocenamiden **Fmoc-12-OMe** bis **Fmoc-15-OMe** verwirklicht (Abbildung 137). Das Auftreten von drei bzw. vier Redoxsignalen bei unterschiedlichen Potentialen belegt eine elektronische und elektrostatische Wechselwirkung der amidverknüpften Fca-Einheiten in den drei- bzw. vierkernigen Verbindungen. Ab fünf Einheiten werden nur noch zwei, deutlich getrennte Redoxereignisse mit einem Intensitätsverhältnis von 3:2 beobachtet, aufgrund der alternierenden Oxidation der Fca-Einheiten.

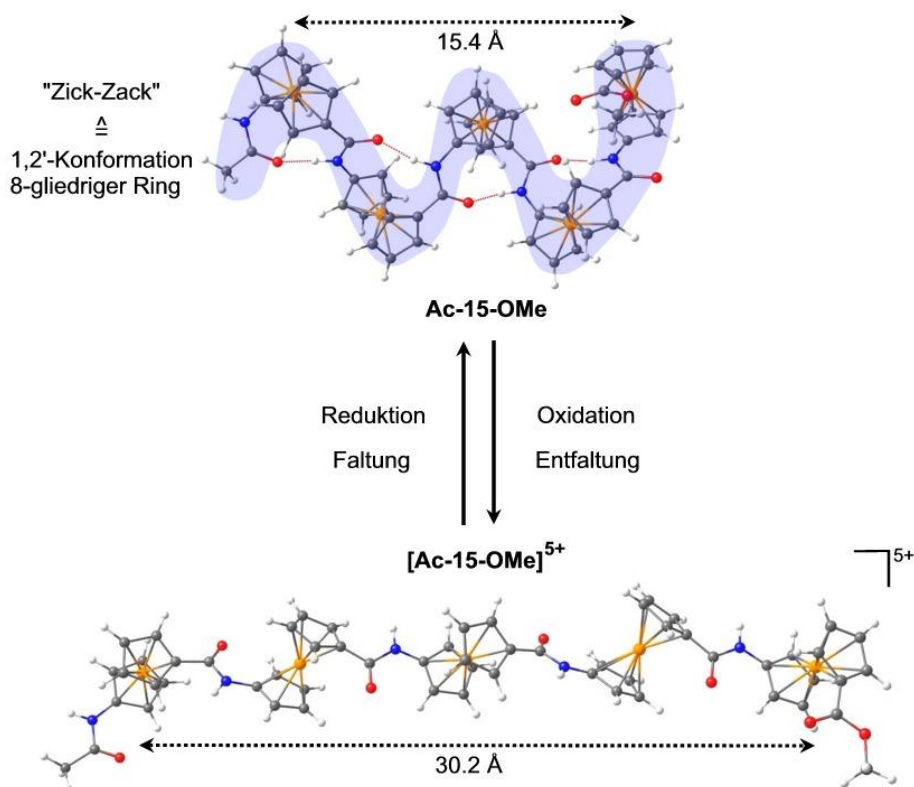


Abbildung 137: redoxkontrollierte Entfaltung von Ac-15-OMe zu [Ac-15-OMe]⁵⁺ im DFT-Modell.

Das Tripeptid **Fmoc-13-OMe** und das Tetrapeptid **Fmoc-14-OMe** lassen sich in THF-Lösung mit Ag[SbF₆] oder [Thianthrenium][BF₄] partiell oxidieren und UV/Vis/NIR-spektroskopisch untersuchen. Das Auftreten einer IVCT-Bande in beiden Fällen spricht für die Zugehörigkeit der gemischt-valenten Verbindungen zur Robin-Day-Klasse II. Eine genaue Bestimmung der elektronischen Kopplungskonstante H_{ab} ist jedoch nicht möglich, da eine gezielte stöchiometrische Oxidation zu [Fmoc-13-OMe]ⁿ⁺ ($n = 1 - 3$) bzw. [Fmoc-14-OMe]ⁿ⁺ ($n = 1 - 4$) aufgrund des niedrigen Oxidationspotentials von Ag⁺ in THF und der geringen Stabilität von [Thianthrenium]⁺⁺ in THF nicht erreicht werden kann. Theoretische Untersuchungen an neutralen und oxidierten Modellsystemen von [Ac-14-OMe]ⁿ⁺ ($n = 0 - 4$) und [Ac-15-OMe]ⁿ⁺ ($n = 0 - 5$) dienen dazu, eine Vorstellung über den Ort der Oxidation und den Einfluss der elektrostatischen Wechselwirkung auf die Konformation der Foldamere in den mehrfach geladenen Kationen zu erhalten. DFT-Berechnungen beschreiben das Aufbrechen der „Zick-Zack“-Foldamerstrukturen der Tetra- und Pentapeptide während der vollständigen Oxidation im letzten Oxidationsschritt. Die gestreckte Konformation des Pentakations [Ac-15-OMe]⁵⁺ ist gegenüber der „Zick-Zack“-Konformation

erheblich stabilisiert. Die Entfaltung führt zu einer Abstandsänderung der terminalen Einheiten, die etwa einer Verdoppelung der Kettenlänge entspricht, weshalb höher molekulare Oligomere der Fca möglicherweise als redoxkontrollierte Schalter eingesetzt werden können (Abbildung 137).

4.6. Amid-/harnstoffverknüpfte Biferrocene und Tetraferrocenylstannan

In Analogie zur Fca wurde die bisher unbekannte Biferrocenaminosäure 1'-Aminobiferrocen-1-carbonsäure (Bfca) in Form der N- und C-geschützten Verbindung **Boc-19-OMe** auf zwei verschiedene Weisen dargestellt (Abbildung 138).

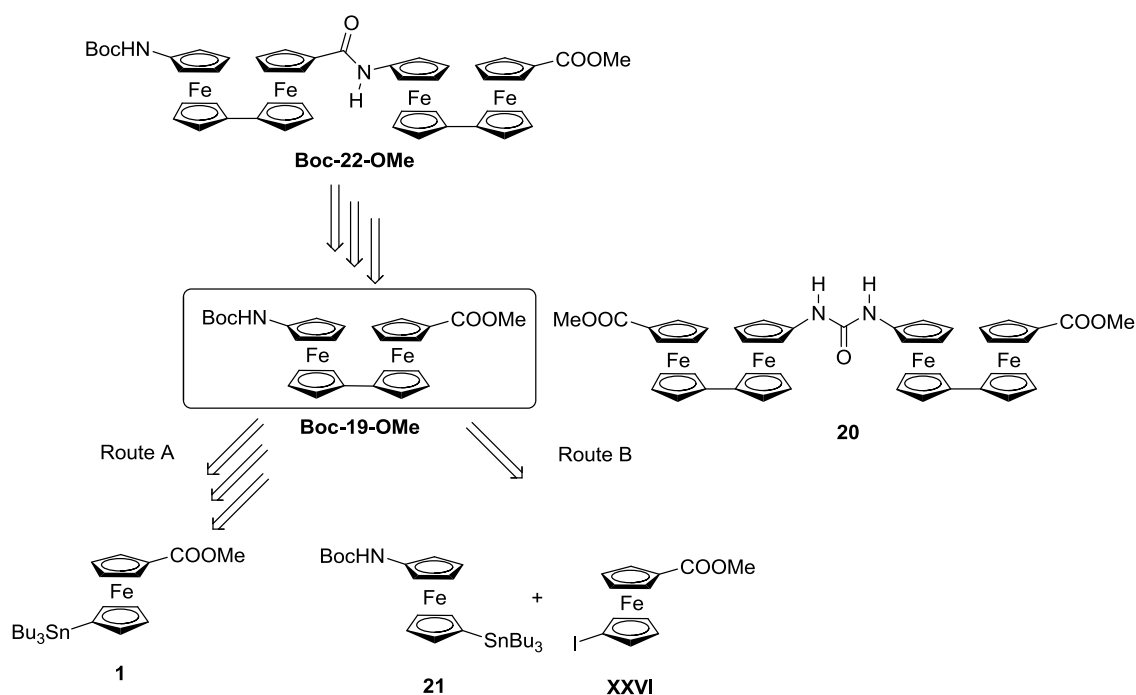


Abbildung 138: Retrosynthesen der Verbindungen **Boc-22-OMe** und **Boc-19-OMe**.

Die Kupfer(II)nitrat vermittelte Homokupplung des Stannylferrocens **1** stellt den Schlüsselschritt der Route A dar. In Route B ist die Pd-katalysierte Stille-Kreuzkupplung von Stannan **21** und der Iod-Verbindung **XXVI** entscheidend. Bei letzterer handelt es sich um die erste bekannte Syntheseroute, die direkt unsymmetrische Biferrocene mittels Stille-Kupplung liefert. Während der Curtius-Umlagerung (Route A), wird in einer Nebenreaktion das Harnstoffderivat **20** gebildet.

Die elektrochemischen Untersuchungen der symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Biferrocene zeigen eine starke elektronische Wechselwirkung der Zentren innerhalb des Biferrocensystems. Im elektrochemischen Experiment sind für **Boc-19-OMe** zwei Redoxwellen zu beobachten. Dies ist einerseits auf die unterschiedlich substituierten Ferroceneinheiten und andererseits auf die elektronischen und elektrostatischen Wechselwirkungen der Redoxzentren zurückzuführen. Die Harnstoffverbindung **20** wird im SWV in drei reversiblen Redoxprozessen oxidiert. In den ersten beiden Eielektronenoxidationsschritten werden die der Harnstoff-Funktion benachbarten *N*-terminalen Ferroceneinheiten oxidiert und im dritten Schritt folgt die „gleichzeitige“ Oxidation der terminalen *C*-substituierten Ferroceneinheiten. Der Potentialunterschied der ersten beiden Oxidationen belegt eine elektronische und elektrostatische Wechselwirkung der *N*-substituierten Ferroceneinheiten über die Harnstoffbrücke, wohingegen die beiden *C*-terminalen Einheiten keine Wechselwirkung zeigen.

Durch die Amidkupplung zweier Bfca-Moleküle konnte das Peptid **Boc-22-OMe** hergestellt werden (Abbildung 138). Dieses wird elektrochemisch in zwei Zweielektronenprozessen bis zum Tetrakation oxidiert. Zuerst die *N*- und anschließend die *C*-terminalen Ferroceneinheiten. Die gezielte Oxidation von **Boc-19-OMe** und **20** gelingt mit Iod und liefert die gemischt-valenten Verbindungen **[Boc-19-OMe]I₃** und **[20](I₃)₂**. Die Festkörperstruktur von **[Boc-19-OMe]I₃** beweist das Vorliegen einer *N*-substituierten Fe^{III}- und einer *C*-substituierten Fe^{II}-Einheit, aufgrund der charakteristischen Fe^{II/III}-C-Abstände. Das Mößbauerspektrum von **[Boc-19-OMe]I₃** und **[20](I₃)₂** belegt das Vorliegen lokalisierter Fe^{II}/Fe^{III}-Zentren im Festkörper, genau wie das ESR-Spektrum bei 77 K im Festkörper.

Die chemische Oxidation von **Boc-19-OMe**, **20** und **Boc-22-OMe** mit stöchiometrischen Mengen Ag⁺ führt in allen Fällen zum Auftreten zweier Banden im nahen Infrarot. Die energiereichere Bande kann einem IVCT und die energieärmere Bande einem metallzentrierten dd-Übergang mit CT-Charakter innerhalb der *N*-substituierten Ferrociniumeinheit zugeordnet werden. Die elektronischen Kopplungskonstanten betragen $H_{ab}(\text{[Boc-19-OMe]}^+) = 355 \pm 35 \text{ cm}^{-1}$, $H_{ab}(\text{[20]}^+) = 465 \pm 45 \text{ cm}^{-1}$, $H_{ab}(\text{[20]}^{2+}) = 589 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ und $H_{ab}(\text{[Boc-22-OMe]}^{2+}) = 582 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$. Es handelt sich somit um moderat gekoppelte valenzlokalisierte Klasse-II-Systeme. Die

gezielte Oxidation zu oligomeren Verbindungen mit streng alternierenden $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Einheiten basierend auf **Boc-22-OMe** könnte den Einsatz als elektronenlochleitende molekulare Drähte ermöglichen.

Das Tetraferrocenylstannan **16** wird nach der Kupfer-Bronze vermittelten Ullmann-Kupplung der Bromverbindung **XXIX** zum Biferrocen **XXX** als Nebenprodukt in sehr geringen Mengen isoliert (Abbildung 139). **16** lässt sich im elektrochemischen Experiment in einer $1\text{e}^-/1\text{e}^-/2\text{e}^-$ -Abfolge reversibel zum Tetrakation $[\mathbf{16}]^{4+}$ oxidieren, mit einer Separierung von jeweils $\Delta E_{1/2} = 0.12\text{ V}$ zwischen den Redoxereignissen. Die chemische Oxidation von **16** mit stöchiometrischen Mengen $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ führt zum Auftreten einer Intervalenz-Charge-Transfer-Bande, die sich intensiviert und erst nach Oxidation zu $[\mathbf{16}]^{3+}$ an Intensität verliert. Durch Gaußentfaltung der NIR-spektroskopischen Daten, werden die elektronischen Kopplungskonstanten mittels Hush-Beziehung zu $H_{ab}([\mathbf{16}]^+) = 145\text{ cm}^{-1}/3 = 48\text{ cm}^{-1}$ und zu $H_{ab}([\mathbf{16}]^{2+}) = 220\text{ cm}^{-1}/4 = 55\text{ cm}^{-1}$ für einen einzelnen $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -IVCT-Übergang bestimmt. Somit handelt es sich um schwach gekoppelte Klasse-II-Systeme mit valenz-lokalisierten $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentren, ähnlich zu analogen σ -verbrückten Oligoferrocenen. Die Kommunikation ist aufgrund der nicht planaren Anordnung der Cp-Ringe in **16** eher einer through-space-Wechselwirkung als einer through-bond-Wechselwirkung zuzuschreiben.

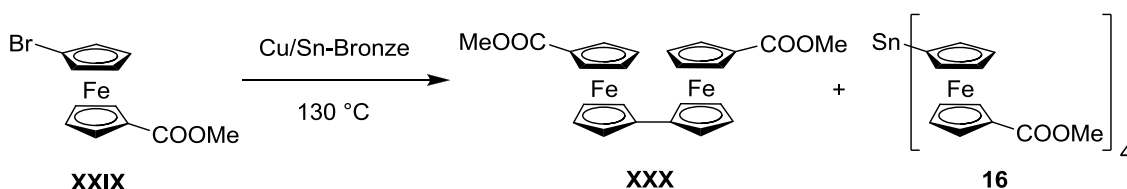


Abbildung 139: Synthese von **XXX** und **16**.

5. Experimenteller Teil

5.1. Arbeitstechnik und Geräte

Die Reaktionen mit luft- und wasserempfindlichen Verbindungen wurden mittels Standard Schlenktechnik unter Inertgasatmosphäre (Argon 4.6, Westfalen AG Münster) in absolutierten, destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden mit einem Heißluftfön auf über 400°C erhitzt, im Hochvakuum (10^{-2} bis 10^{-3} mbar) evakuiert und mit Inertgas beschickt (sekuriert).

Lösungsmittel und Reagenzien:

Die Reagenzien und Lösungsmittel wurden von den gewerblichen Zulieferern ABCR, Acros, Alfa-Aesar, IRIS-Biotech, Rapp Polymere und Sigma-Aldrich bezogen.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden wie folgt getrocknet:

Dichlormethan	Calciumhydrid
Diethylether	Calciumhydrid
Dioxan	Natrium
Methanol	Magnesium
Petrolether 40-60°C	Calciumhydrid
Tetrahydrofuran	Natriumsuspension
Toluol	Natrium

Fmoc-Gly-Cl,^[172] [Thianthrenium][BF₄],^[193] [N(*p*-C₆H₄Br)₃][B(C₆F₅)₄]^[195] und die Ferrocenderivate Fn(SnBu₃)₂,^[286] I-Fn-I,^[161] Br-Fn-COOMe,^[159] Boc-Fca-OH^[142] und Fmoc-Fca-OH^[58] wurden nach bekannten Syntheserouten hergestellt.

Festphasensynthese:

Die Reaktionen wurden manuell in einem Festphasensynthesekolben (100 ml) durchgeführt, der über eine Auslassfritte (Pore II) und einen Schutzgaseinlass verfügt.

Näheres zur Festphasensynthese siehe Abschnitt 5.7. Als Harz wurde Tentagel S PHB der Firma IRIS Biotech (Marktreidwitz) oder Hypogel 400 PHB bzw. Hypogel 400 RAM der Firma Rapp Polymere (Tübingen) eingesetzt.

Nomenklatur der Oligoferrocenamide:

Die Benennung erfolgt ausgehend vom *N*-Terminus und endet am *C*-Terminus. Das *N*-terminale Ferrocen erhält keinen Index, das *C*-terminale Ferrocen erhält den Index *z*, und die restlichen Ferroceneinheiten werden alphabetisch indiziert. Je nach Länge der Kette erhalten die inneren Ferrocene die Indizes beginnend bei *a*. Das zugehörige Amid- bzw. Carbamatproton erhält den Index des zugehörigen Ferrocens. Die Nomenklatur ist in Abbildung 140 dargestellt.

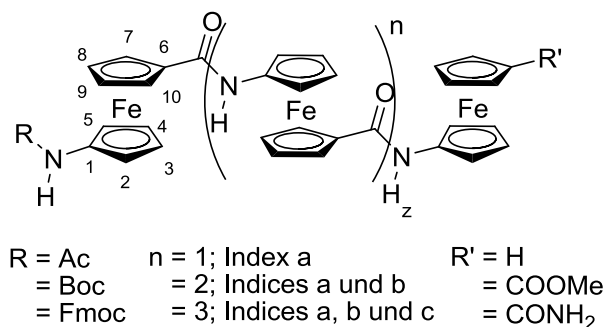


Abbildung 140: Nomenklatur der Oligoferrocenamide

Cyclovoltammetrie:

Elektrochemische Experimente wurden auf einem SP-50 Analysator der Firma BioLogic durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente eine Glassy-Carbon (GC)-Elektrode, als Gegenelektrode ein Platindraht und eine 0.01 M Ag/AgNO₃-Elektrode als Referenz-Elektrode. Die Messungen wurden bei 100 mV s⁻¹ für die cyclovoltammetrischen Experimente und bei 10 mV s⁻¹ für die square-wave-voltammetrischen Experimente durchgeführt in 0.1 M [n-Bu₄N][PF₆] in Dichlormethan. Die Potentiale sind relativ zum Ferrocen/Ferrocinium-Paar FcH/[FcH]⁺ angegeben unter den experimentellen Bedingungen ($E_{1/2} = 225 \pm 5$ mV).

Dipolmoment:

Dipolmomente wurden mit einem Dipolmeter Typ DM 01 (Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten GMBH, Weilheim) und einer DFL2-Messzelle in der

Schalterstellung M1 bei 20°C in Dioxan bestimmt. Die Messzelle wurde mit den Lösungsmitteln Cyclohexan, Benzol und Di-*n*-Butylether geeicht. Der Brechungsindex der zu untersuchenden Lösungen wurde mit einem Abbé-Refraktometer bei 20°C bestimmt. Als Vergleichswert wurde das Dipolmoment von Acetylferrocen in Dioxan bestimmt (3.30 D) und mit den Literaturwerten in Cyclohexan (3.23 D^[287]) und Benzol (3.03 D^[288]) verglichen.

Dünnschicht- / Säulenchromatographie:

Es wurden POLYGRAM SIL G/UV₂₅₄ (0.2 mm Schichtdicke) bzw. POLYGRAM ALOX G/UV₂₅₄ (0.2 mm Schichtdicke) DC-Karten der Firma Machery Nagel verwendet. Anfärbereagenzien waren aufgrund der Farbigkeit der Ferrocenderivate nicht notwendig. Für die säulenchromatographische Trennung mittels Säulenchromatographie kamen Kieselgel 60 der Firma Machery Nagel oder Alox I neutral der Firma Acros zum Einsatz.

DFT-Rechnungen:

DFT-Modellierungen und NBO-Analysen erfolgten mit dem Gaussian 03-Programm^[289] unter Verwendung des Funktional B3LYP und des Basissatzes LanL2DZ. Alle Strukturen wurden durch Frequenzanalyse als Minimum ($N_{\text{imag}} = 0$) charakterisiert. Die Rechnungen wurden teils eigenständig, teils von Prof. Dr. Katja Heinze durchgeführt. TD-DFT Berechnungen wurden von Prof. Dr. Katja Heinze mit dem BVP86 Funktional und dem DGDZVP2-Basissatz durchgeführt.

Elektronenspinresonanz:

CW-ESR-Messungen erfolgten an einem Miniscope MS 300 der Firma Magnettech GmbH. Die Frequenz der Mikrowellenstrahlung (X-Band) wurde von einem 5340A Frequenz-Zähler der Firma Hewlett Packard erzeugt. Die Tieftemperaturmessungen wurden mit Hilfe eines Kühlfingers mit flüssigem Stickstoff (Magnettech GmbH) durchgeführt. Es wurde auf den Standard Mn²⁺ in Zinksulfid referenziert (*g*-Werte bei 2.118, 2.066, 2.027, 1.986, 1.946 und 1.906).

Elementaranalysen:

Elementaranalysen wurden durch das mikroanalytische Laboratorium des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg mit Hilfe eines CHN-Analysators Vario EL der Firma Elementar durchgeführt bzw. durch das mikroanalytische Laboratorium der Chemischen Institute der Universität Mainz.

Emissionsspektroskopie:

Emissionsspektren wurden mit Hilfe eines Varian Cary Eclipse Fluoreszenzspektrometer mit einer Spaltbreite von 5 bzw. 10 nm aufgenommen. Quantenausbeuten wurden durch Integrieren der Fläche unter den Emissionsbanden auf der Wellenzahlskala erhalten und beziehen sich auf eine Referenzsubstanz (Naphthalin $\Phi = 0.23$ in Cyclohexan,^[290] oder Dansyl-NH₂ $\Phi = 0.60$ in Dioxan^[291]).

Kalorimetrie (DSC):

Kalorimetrische Messungen erfolgten auf einem Mettler Toledo TC-15 (Modul DSC 50) bei folgenden Bedingungen:

Argon-Durchflussgeschwindigkeit : 150 ml min⁻¹

Heizrate: 10°C min⁻¹

Temperaturbereich: 30-600°C.

Kernresonanzspektroskopie:

NMR-Spektren wurden auf folgenden Geräten aufgenommen:

Bruker Avance II 400 (¹H: 399.89 MHz, ¹³C{¹H}: 100.55 MHz) oder Bruker Avance DRX 400 (¹H: 400.31 MHz, ¹³C{¹H}: 100.07 MHz) bei 20°C bzw. 25°C.

Die angegebenen Werte der chemischen Verschiebung (δ in ppm) beziehen sich auf das Lösungsmittelsignal als internen Standard relativ zu externem Tetramethylsilan. Die ⁿJ_(X,X) Kopplungskonstanten sind in Hertz (Hz) angegeben. Die ¹³C-Spektren wurden ¹H-Breitband-entkoppelt aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgte nach erster Ordnung. Die Zuordnung der Resonanzen erfolgte aufgrund von 2D-Korrelations-Experimenten.

[D]₆-Aceton:

¹H-NMR: $\delta = 2.04$

¹³C-NMR: $\delta = 29.8$

5. Experimenteller Teil

CD ₂ Cl ₂ :	¹ H-NMR: δ = 5.32	¹³ C-NMR: δ = 53.8
CDCl ₃ :	¹ H-NMR: δ = 7.26	¹³ C-NMR: δ = 77.0
[D] ₈ -THF:	¹ H-NMR: δ = 3.58	¹³ C-NMR: δ = 67.4
[D] ₇ -DMF:	¹ H-NMR: δ = 2.91	¹³ C-NMR: δ = 162.7, 35.2
[D] ₆ -DMSO:	¹ H-NMR: δ = 2.49	¹³ C-NMR: δ = 39.5

Es gelten folgende Abkürzungen: s = Singulett, br s = breites Signal, d = Dublett, pt = pseudo Triplet (Dublett eines nicht aufgelösten Dubletts), t = Triplet, q = Quartett, m = Multiplett.

Infrarotspektroskopie:

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte auf einem Excalibur FTS 3100 FT-IR-Gerät der Firma Biorad. Für die Spektren in Lösung wurden KBr-Fenster verwendet. Feststoffe wurden als CsI-Presslinge vermessen. Es sind meist nur charakteristische Schwingungen angegeben, die zur Diskussion der Verbindungen interessant erscheinen.

Die Abkürzungen bedeuten: vs = sehr stark; s = stark; m = mittel; w = schwach; br = breit; sh = Schulter.

Massenspektrometrie:

ESI-Massenspektren wurden auf einem Micromass Q-TOF-Ultima Spektrometer, FD-Massenspektren auf einem FD Finnigan MAT90 Spektrometer aufgenommen. Die Messung der MALDI-TOF-Spektren erfolgten auf einem Shimadzu Axima CFR MALDI-TOF Spektrometer mit einer HABA-Matrix (2-(4-Hydroxyphenyl-azo)-benzoesäure) und Kaliumiodid als Kalium-Ionen Quelle.

Mößbauerspektrometrie:

Die ⁵⁷Fe-Mößbauerspektren wurden auf einem Spektrometer der Firma Oxford Instruments gemessen. Als Strahlungsquelle diente ⁵⁷Co/Rh. Die Isomerieverschiebung δ ist relativ zu α -Eisen-Folie bei 295 K angegeben. Zum Fitten der experimentellen Daten wurde die Mößbauer-Analyse-Software Recoil 1.03 verwendet.^[292] Die Messungen wurden von Teuta Gasi (AK Prof. Dr. Claudia Felser, Universität Mainz) durchgeführt.

Pulverdiffraktometrie:

Die Messungen wurden am Karlsruher Institut für Technologie von Dr. Olaf Walter durchgeführt. Die Intensitäts-Messungen wurden mit Graphit-monochromatisierter Mo- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71073$) durchgeführt. Die Verbindung wurde in eine Kapillare befüllt und das Diffraktogramm wurde auf einem Bruker SMART APEX CCD X-ray Diffraktometer aufgenommen.

Schmelzpunktbestimmungen:

Die Schmelzpunkte wurden an einem Gerät der Firma Gallenkamp (Melting Point Apparatus MFB 595010) in offenen Glaskapillaren bestimmt. Die Werte sind nicht korrigiert.

Spektroelektrochemie:

Der Aufbau der Apparatur und die Durchführung sind den Literaturstellen zu entnehmen.^[293, 294] Die Messungen wurden von Michael Linseis (AK Rainer F. Winter, Universität Regensburg) durchgeführt.

SQUID:

Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden an einem Quantum Design SQUID Magnetometer MPMS XL durch Dr. Luca M. Carrella (AK Prof. Dr. Eva Rentschler, Universität Mainz) durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei einem Magnetfeld von 1 Tesla oder 0.1 Tesla im Temperaturbereich von 2 bis 300 K auf einer Länge von 4 cm an 24 Messpunkten. Für die Messungen wurden die gepulverten Proben in Gelatinekapseln eingewogen.

Thermogravimetrie (TG):

Die Thermogravimetrie-Daten wurden mit einem Mettler TC-15 unter Argon in einem Temperaturbereich von 30-800°C und einer Heizrate von 10°C min⁻¹ erhalten.

UV/Vis/NIR-Spektroskopie:

UV/Vis/NIR-Spektren wurden auf einem Varian Cary 5000 Spektrometer gemessen mit 1.0 cm Zellen der Firmen Hellma oder Suprasil. Häufig sind nur die typischen Ferrocen- (bei ca. 450 nm) bzw. Ferrociniumabsorptionen (bei ca. 700-800 nm) angegeben.

Anionennachweis-Experimente:

2 (Boc-Fca-Ala-NP) (11.4 mg, 20.5 μmol) wurde in CH_2Cl_2 (10 ml) gelöst. 1 ml dieser Lösung wurde mit CH_2Cl_2 (24 ml) zur Stammlösung S1 verdünnt.

3 (DN-Ala-Fca-Ala-NP) (15.5 mg, 20.4 μmol) wurde in CH_2Cl_2 (10 ml) gelöst. 1 ml dieser Lösung wurde mit CH_2Cl_2 (24 ml) zur Stammlösung S2 verdünnt.

Auf gleiche Weise wurde mit den oxidierten kationischen Verbindungen **2**(BF_4) oder **3**(BF_4) verfahren. Daraus ergaben sich analog die Stammlösungen S1+ und S2+.

Die Stammlösungen (SX) der $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{X}]$ -Salze wurden durch Lösen der entsprechenden Salze (10 μmol) in CH_2Cl_2 (10 ml) hergestellt.

Zu den jeweiligen Stammlösungen S1, S2, S1+ oder S2+ (2 ml) wurde die Analytlösung SX (1.65 ml) gegeben. Die Mischung wurde 18 h bei Raumtemperatur äquilibriert, bevor die Fluoreszenzspektren gemessen wurden.

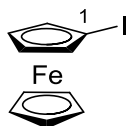
^1H -NMR Job-plot-Experimente:

2 (Boc-Fca-Ala-NP) (11.1 mg, 2 μmol) wurde in CDCl_3 (5 ml) gelöst. $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{X}]$ (2 μmol) wurde in CDCl_3 (5 ml) gelöst. Anschließend wurde die Rezeptor- und die Analytlösung in dem gewünschten Verhältnis gemischt, bevor das ^1H -NMR Spektrum gemessen wurde.

3 (DN-Ala-Fca-Ala-NP) (15.2 mg, 2 μmol) wurde in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ 5:1 (6 ml) gelöst. Das $n\text{-Bu}_4\text{N}$ -Salz $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{X}]$ (2 μmol) wurde in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ 5:1 (6 ml). Anschließend wurde die Rezeptor- und die Analytlösung in dem gewünschten Verhältnis gemischt, bevor das ^1H -NMR Spektrum aufgenommen wurde.

5.2. Synthese der Fca-Vorstufen

5.2.1. Synthese von XII^[147, 159, 295]

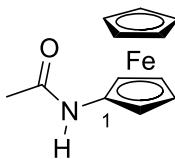


Ansatz:	17.7 g (95.0 mmol)	Ferrocen X
	100 ml (190.0 mmol)	<i>t</i> -BuLi (1.9 molar)
	1.1 g (9.5 mmol)	KOt-Bu
	700 ml	THF (absolut)
	25.7 g (100.1 mmol)	Iod

Durchführung:

In einen sekurierten 1000 ml Dreihalskolben wurden Ferrocen und KOt-Bu unter Schutzgas vorgelegt. Die Apparatur wurde erneut evakuiert und mit Argon beschickt. Das Ferrocen wurde in absolutem THF (700 ml) gelöst und das *t*-Buli (100 ml) in den Tropftrichter überkanüliert. Die Lösung wurde mittels Trockeneis/Ethanol-Kältebad auf -78°C gekühlt. Nach 15 min wurde innerhalb von 30 min das *t*-BuLi zugetropft und die Suspension 1 h bei -78°C gerührt, bevor Iod als Feststoff zugegeben wurde. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, nach ca. 3 h Wasser (100 ml) zugegeben, erneut 15 min gerührt und das THF im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Ether aufgenommen, im Scheidetrichter mit wässriger Na₂S₂O₃-Lösung (2× 100 ml) und gesättigter wässriger NaCl-Lösung (1× 100 ml) gewaschen und über NaSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt. Säule: (Al₂O₃, 5 x 40 cm, PE 40-60°C).

Ausbeute: 22.2 g (71.2 mmol, 75 %), dunkelroter Feststoff.

5.2.2. Synthese von XV^[58]

Ansatz:	11.5 g (36.8 mmol)	Iodferrocen XII
	2.61 g (44.1 mmol)	Acetamid
	1.40 g (7.36 mmol)	Kupfer(I)iodid
	1.62 g (14.72 mmol)	<i>N,N'</i> -Dimethylethylendiamin
	15.6 g (73.6 mmol)	Kaliumphosphat
	200 ml	Dioxan (absolut)

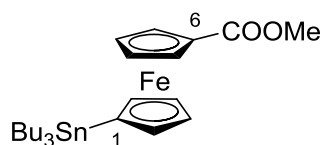
Durchführung:

In einen sekurierten Dreihalskolben wurden Iodferrocen, Acetamid, Dimethylethylendiamin, CuI und Kaliumphosphat in ca. 200 ml abs. Dioxan suspendiert und 24 h bei 110°C gerührt. Die erhaltene dunkelbraune Suspension wurde über Kieselgur filtriert, mit THF nachgewaschen und das Lösungsmittel des Filtrates im Vakuum entfernt. Der erhaltene orange farbene Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser (1× 100 ml), 5 %iger NH₃-Lösung (1× 100 ml), wässriger 5 %iger HCl (2× 100 ml), Wasser (1× 100 ml) und mit wässriger gesättigter NaCl-Lösung (1× 50 ml) gewaschen. Nach anschließender Trocknung über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Öl wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, 4 x 20 cm, CH₂Cl₂/EE 10:1) aufgereinigt. Das Produkt wurde mit Essigsäureethylester eluiert.

Ausbeute: 7.45 g (30.8 mmol, 83 %)

Aussehen: orange farbener, kristalliner Feststoff

5.2.3. Synthese von 1



Ansatz: 16.5 g (21.5 mmol) 1,1'-Di(tri-*n*-butylstannyl)ferrocen
 8.6 ml (21.5 mmol) *n*-BuLi (2.5 molar)
 10 ml (128.3 mmol) Chlorameisensäuremethylester
 100 ml THF

Durchführung:

n-BuLi wurde zu einer Lösung von 1,1'-Di(tri-*n*-butylstannyl)ferrocen in THF (100 ml) bei -78°C über 15 Minuten zugetropft. Nach weiteren 45 min Rühren bei -78°C fiel ein orange farbener Feststoff aus. Die Suspension wurde zu einer Lösung von Chlorameisensäuremethylester in THF bei -78°C langsam überkanüliert. Nach der Zugabe wurde 2 h gerührt und dabei langsam auf 20°C aufgetaut, bevor die Reaktion mit gesättigter wässriger NaHCO₃-Lösung abgebrochen wurde. Die organische Phase wurde mit Et₂O verdünnt und mit Wasser (1× 100 ml) und gesättigter wässriger NaCl-Lösung (1× 100 ml) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (Säule: Al₂O₃, 5 x 40 cm, PE 40-60°C). Das Produkt wurde mit PE 40-60°C/CH₂Cl₂ 1:1 eluiert.

Ausbeute: 8.00 g (15.0 mmol, 70 %)

Aussehen: rotes Öl

Summenformel: C₂₄H₃₈O₂FeSn

Molmasse: 533.11 g mol⁻¹

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃):

5. Experimenteller Teil

δ = 4.75 (s, 2H, H7/10), 4.38 (s, 2H, H2/5), 4.31 (s, 2H, H8/9), 4.03 (s, 2H, H3/4), 3.80 (s, 3H, OCH₃), 1.63-1.48 (m, 6H, SnCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.48-1.39 (m, 6H, SnCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.13-0.99 (m, 6H, SnCH₂CH₂CH₂CH₃), 0.99-0.85 (m, 9H, SnCH₂CH₂CH₂CH₃).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃):
 δ = 172.5 (s, COOMe), 76.0 (s, C3/4), 72.4 (s, C2/5), 71.3 (s, C6+C8/9), 70.7 (s, C1), 70.0 (s, C7/10), 51.4 (s, OCH₃), 29.2 (s, SnCH₂CH₂CH₂CH₃), 27.4 (s, SnCH₂CH₂CH₂CH₃), 13.7 (s, SnCH₂CH₂CH₂CH₃), 10.2 (s, SnCH₂CH₂CH₂CH₃).

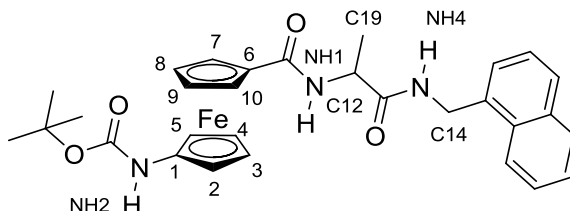
MS (FD): 533 (100) [M]⁺

IR (Verreibung)

[cm⁻¹]: 3088 (w, CH_{Ar}), 2955 (s, CH_{Alk}), 2926 (s, CH_{Alk}), 2866 (s, CH_{Alk}), 2853 (s, CH_{Alk}), 1721 (vs, CO), 1465 (s), 1375 (m), 1278 (s, C-O), 1190 (m), 1138 (s), 1027 (m).

5.3. Synthese der Anionenrezeptoren

5.3.1. Synthese von 2



Ansatz:	313 mg (0.91 mmol)	Boc-Fca-OH
	380 mg (0.85 mmol)	HOBt
	350 µl (2.51 mmol)	HBTU
	380 mg (1.10 mmol)	Ala-NP×TFA
	1.25 ml (9.10 mmol)	Triethylamin
	20 ml	Dichlormethan
	5 ml	Tetrahydrofuran

Durchführung:

Boc-Ala-NP (0.9 g, 2.74 mmol) wurde in Dichlormethan (7 ml) vorgelegt, bevor 50 %ige CF_3COOH in CH_2Cl_2 (10 ml) bei 0°C zugetropft wurde. Die Mischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen (5 ml). Dieser Vorgang wurde 3× wiederholt, um überschüssige Trifluoressigsäure zu entfernen. Das Produkt Ala-NP×TFA wurde anschließend im Vakuum getrocknet.

Zu einer Lösung von Boc-Fca-OH (313 mg, 0.91 mmol) in Dichlormethan (20 ml) wurde HOBt (140 mg, 0.91 mmol), HBTU (355 mg, 0.91 mmol) und Triethylamin (250 µl, 1.82 mmol) bei 0°C gegeben und die Mischung 30 min gerührt. Anschließend wurde Ala-NP×TFA (380 mg, 1.10 mmol) in THF (5 ml) bei 0°C zugegeben, gefolgt von Triethylamin (1 ml, 7.28 mmol). Nachdem die Reaktionsmischung 18 h bei 20°C gerührt wurde, wurde mit Dichlormethan (50 ml) verdünnt und die organische Phase mit

5. Experimenteller Teil

5 %iger wässriger Zitronensäure (2× 50 ml), H₂O (2× 50 ml), gesättigter wässriger NaHCO₃-Lösung (2× 50 ml), gesättigter wässriger NaCl-Lösung (1× 50 ml) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, wurde Boc-Fca-Ala-NP säulenchromatographisch an Kieselgel mit CH₂Cl₂/Essigsäure-ethylester (2:1) eluiert.

Ausbeute: 420 mg (0.75 mmol, 82 %)

Aussehen: oranger Feststoff

Summenformel: C₃₀H₃₃FeN₃O₄

Molmasse: 555.45 g mol⁻¹

¹H-NMR: (400 MHz, CD₂Cl₂):
δ = 8.03-7.98 (m, 1H, H^{NP}), 7.88-7.83 (m, 1H, H^{NP}), 7.77 (d, 1H, H^{NP}, ³J_{H,H} = 8.1 Hz), 7.54-7.49 (m, 3H, H^{NP}) 7.48-7.44 (m, 1H, H^{NP}), 7.42-7.37 (m, 1H, H^{NP}), 7.36 (t, 1H, NH4, ³J_(NH4,H14) = 5.1 Hz), 7.11 (s, 1H, NH2), 6.87 (br. s, 1H, NH1), 4.96 (dd, 1H, H14, ²J_(H14,H14) = 15.0 Hz, ³J_(H14,NH4) = 6.0 Hz), 4.79 (dd, 1H, H14, ²J_(H14,H14) = 15.0 Hz, ³J_(H14,NH4) = 5.2 Hz), 4.61 (m, 1H, H12), 4.58 (s, 1H, H7/10), 4.47 (s, 1H, H2/5), 4.42 (s, 1H, H7/10), 4.36 (m, 1H, H8/9), 4.26 (m, 1H, H8/9), 4.21 (m, 1H, H2/5), 3.89 (m, 2H, H3/4), 1.48-1.47 (m, 12H, C(CH₃)₃, H19).

¹³C-NMR: (100 MHz, CD₂Cl₂):
δ = 173.5 (C13), 170.8 (C11), 153.9 (C15), 134.2 (s, C^{NP}), 134.1 (s, C^{NP}), 131.7 (s, C^{NP}), 129.0 (s, C^{NP}), 128.6 (s, C^{NP}), 126.8 (s, C^{NP}), 126.4 (s, C^{NP}), 126.2 (s, C^{NP}), 125.8 (s, C^{NP}), 123.8 (s, C^{NP}), 97.6 (s, C¹), 80.5 (s, C(CH₃)₃), 76.7 (s, C6), 71.8 (s, C8/9), 71.4 (s, C8/9), 70.3 (s, C7/10), 69.4 (s, C7/10), 66.0 (s, C3/4), 65.7 (s,

C3/4), 63.0 (s, C2/5), 62.6 (s, C2/5), 49.8 (s, C12), 41.8 (s, C14), 28.4 (s, C(CH₃)₃), 18.5 (s, C19).

MS (FD): 555 [M]⁺ (100), 1110 [2M]⁺ (1)

EA: C₃₀H₃₃FeN₃O₄ × ¹/₄CH₂Cl₂ (Analysenbericht Heinze 32)
ber. C 63.00, H 5.86, N 7.29
gef. C 62.96, H 5.89, N 7.29

UV/Vis (CH₂Cl₂)

λ (nm)/ ε (M⁻¹ cm⁻¹): λ_{max} (ε) = 232 (18580), 263 (9960), 272 (11100), 282 (11080), 290 (7675, sh), 336 (540, sh), 444 (260).

QA (CH₂Cl₂): λ_{exc} = 284 nm: Φ = 0.003.

IR (CsI)[cm⁻¹]: 3421 (m, NH), 3327 (m, NH), 1719 (s, CO_{Carbamat}), 1699 (s, CO_{Carbamat}), 1654 (sh, CO_{Amid}), 1635 (s, CO_{Amid}), 1555 (m, CN), 1542 (m, CN).

IR (CH₂Cl₂)[cm⁻¹]: 3430 (m, NH), 3313 (w, NH), 1712 (s, CO_{Carbamat}), 1673 (s, CO_{Amid}), 1659 (s, CO_{Amid}), 1536 (s, CN), 1510 (s, CN).

CV (CH₂Cl₂): E_{1/2} = 50 mV

Schmelzpunkt: 115-116°C

Oxidation von 2 zu 2(BF₄):

2 (11.4 mg, 20.5 μmol) wurde in Dichlormethan (3 ml) gelöst und AgBF₄ (5.0 mg, 25.7 μmol) als Feststoff zugegeben. Die Farbe der Lösung schlug unmittelbar von gelb nach grün um, und es bildete sich ein feiner grauer Niederschlag (Silber). Die Suspension wurde 1 h gerührt, bevor das Filtrat mittels Spritzenfilter (Porenfilter

5. Experimenteller Teil

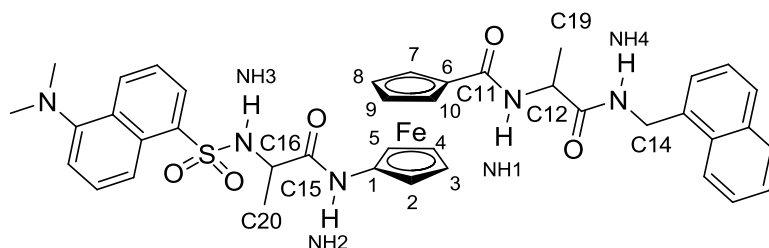
0.2 μm) vom Feststoff abgetrennt wurde. Die grüne Lösung wurde mit Dichlormethan auf 10 ml Gesamtvolumen verdünnt.

UV/Vis (CH_2Cl_2)

λ (nm)/ ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): λ_{max} (ϵ) = 392 (1930), 563 (190), 825 (430).

QA(CH_2Cl_2): λ_{exc} = 284 nm: Φ = 0.023.

5.3.2. Synthese von 3



Ansatz:	385 mg (0.69 mmol)	Boc-Fca-Ala-NP
	380 mg (0.85 mmol)	DN-Ala-OBt
	350 µl (2.51 mmol)	Triethylamin
	9 ml	Dichlormethan
	9 ml	Trifluoressigsäure

Durchführung:

DN-Ala-Ot-Bu (1.44 g, 3.9 mmol) wurde in Dichlormethan gelöst (12 ml). Zur gelben Lösung wurde CF_3COOH (12 ml) bei 0°C zugetropft. Die farblose Lösung wurde 2 h bei 20°C gerührt. Durch die Zugabe von wässriger NaHCO_3 -Lösung färbte sich die wässrige Phase gelb (pH 9). Diese wurde mit Et_2O (1× 50 ml) und Ethylacetat (2× 50 ml) gewaschen. Nach dem Ansäuern der wässrigen Phase auf pH 3 mit 5 %iger wässriger HCl, wurde mit Ethylacetat so lange extrahiert, bis die wässrige Phase beinahe farblos war (3× 70 ml). Die organische Phase wurde mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (1× 50 ml) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, wurde das Produkt DN-Ala-OH in 100 % Ausbeute (1.26 g, 3.9 mmol) als gelb fluoreszierender Feststoff isoliert.

DN-Ala-OH (695 mg, 2.17 mmol) wurde in CH_2Cl_2 (20 ml) gelöst und mit DCC (488 mg, 2.38 mmol) und HOBt (370 mg, 2.38 mmol) aktiviert und 16 h bei 20°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel 60 mit CH_2Cl_2 /Ethylacetat (2:1) wurde der Aktivester DN-Ala-OBt (760 mg, 1.73 mmol) in 80 % Ausbeute isoliert.

Boc-Fca-Ala-NP (385 mg, 0.69 mmol) wurde in CH_2Cl_2 (9 ml) gelöst. CF_3COOH (9 ml) wurde bei 0°C zugetropft und die tief rote Lösung bei 20°C 2 h gerührt. Das

5. Experimenteller Teil

Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen (5 ml). Der Vorgang wurde 3× wiederholt, um überschüssige Trifluoressigsäure zu entfernen. Anschließend wurde der Rückstand in Dichlormethan (20 ml) aufgenommen und die Lösung auf 0°C gekühlt, bevor Triethylamin (0.35 ml, 2.51 mmol) und DN-Ala-OBt (380 mg, 0.85 mmol) bei 0°C zugegeben wurden. Die Reaktionsmischung wurde 18 h bei 20°C gerührt. Nach dem Verdünnen mit Dichlormethan (50 ml), wurde die organische Phase mit 5 %iger wässriger Zitronensäure (2×), H₂O (2×), gesättigter wässriger NaHCO₃-Lösung (2×) und gesättigter wässriger NaCl-Lösung (1×) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und DN-Ala-Fca-Ala-NP mittels Säulenchromatographie an Kieselgel 60 mit CH₂Cl₂/Essigsäureethylester (3:2) eluiert.

Ausbeute: 320 mg (0.42 mmol, 61 %)

Aussehen: orange farbener, kristalliner Feststoff

Summenformel: C₄₀H₄₁FeN₅O₅S

Molmasse: 759.69 g mol⁻¹

¹H-NMR: (400 MHz, CD₂Cl₂):
δ = 8.74 (s, 1H, NH₂), 8.53 (d, 1H, H^{DN}, ³J_{H,H} = 8.5 Hz), 8.33 (d, 1H, H^{DN}, ³J_{H,H} = 8.6 Hz), 8.24 (d, 1H, H^{DN}, ³J_{H,H} = 7.2 Hz), 8.05-8.01 (m, 1H, H^{NP}), 7.92-7.85 (m, 1H, H^{NP}), 7.81 (d, 1H, H^{DN}, ³J_{H,H} = 8.2 Hz), 7.59-7.46 (m, 5H, H^{DN,NP}), 7.45-7.41 (m, 1H, H^{NP}), 7.18 (d, 1H, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, H^{DN}), 7.16 (t, 1H, NH₄, ³J_(NH₄,H14) = 5.3 Hz), 6.62 (d, 1H, NH₁, ³J_(NH₁,H12) = 7.6 Hz), 6.36 (d, 1H, NH₃, ³J_(H16/NH3) = 8.2 Hz), 5.04 (dd, 1H, H14, ²J_(H14,H14) = 15.0 Hz, ³J_(H14,NH4) = 6.0 Hz), 4.87 (dd, 1H, H14, ²J_(H14,H14) = 15.0 Hz, ³J_(H14,NH4) = 5.1 Hz), 4.82 (s, 1H, H₂/5), 4.66 (dq, 1H, H12, ³J_(H12,NH1) = 7.6 Hz, ³J_(H12,H19) = 6.8 Hz), 4.63 (s, 1H, H₇/10), 4.37 (s, 1H, H₈/9), 4.34 (s, 1H, H₇/10), 4.26 (s, 1H, H₈/9), 4.04 (dq,

1H, H16, $^3J_{(H16,NH3)} = 8.2$ Hz, $^3J_{(H16,H20)} = 6.8$ Hz), 3.93 (s, 1H, H2/5), 3.89 (s, 1H, H3/4), 3.88 (s, 1H, H3/4), 2.85 (s, 6H, H17,18), 1.28 (d, 3H, H19, $^3J_{(H19,H12)} = 6.8$ Hz), 1.26 (d, 3H, H20, $^3J_{(H20,H18)} = 6.8$ Hz).

 ^{13}C -NMR:

(100 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 174.3$ (s, C13), 171.0 (s, C15), 170.5 (s, C11), 152.5 (s, C^{DN}), 135.6 (s, C^{DN}), 134.2 (s, C^{NP}), 133.8 (s, C^{NP}), 131.7 (s, C^{NP}), 131.1 (s, C^{DN}), 130.3 (s, C^{DN}), 129.9 (s, C^{DN}), 129.1 (s, C^{DN}), 129.1 (s, C^{NP}), 128.8 (s, C^{DN}), 128.7 (s, C^{NP}), 126.8 (s, C^{NP}), 126.4 (s, C^{NP}), 126.3 (s, C^{NP}), 125.8 (s, C^{NP}), 123.7 (s, C^{NP}), 123.5 (s, C^{DN}), 119.1 (s, C^{DN}), 115.1 (s, C^{DN}), 95.3 (s, C1), 76.0 (s, C6), 72.4 (s, C8/9), 71.2 (s, C8/9), 70.4 (s, C7/10), 70.0 (s, C7/10), 66.0 (s, C3/4), 65.9 (s, C3/4), 64.2 (s, C2/5), 63.6 (s, C2/5), 53.4 (s, C16), 49.6 (s, C12), 45.5 (s, C17/18), 42.0 (s, C14), 19.3 (s, C20), 18.4 (s, C19).

MS (FD):

759 $[\text{M}]^+$ (100), 1518 $[2\text{M}]^+$ (2)

EA:

$\text{C}_{40}\text{H}_{41}\text{FeN}_5\text{O}_5\text{S} \times \frac{1}{7} \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Analysenbericht Heinze 1)

ber. C 62.47, H 5.39, N 9.07, S 4.15

gef. C 62.50, H 5.23, N 9.22, S 4.01

UV/Vis (CH_2Cl_2)

λ (nm)/ ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): λ_{max} (ϵ) = 233 (28400), 260 (23800), 271 (20050), 281 (14900), 293 (9600), 344 (4800), 445 (320) nm

QA (CH_2Cl_2):

$\lambda_{\text{exc}} = 338$ nm: $\Phi = 0.037$

IR (CsI)[cm^{-1}]:

3400 (m, NH), 3285 (m, NH), 3235 (sh, NH), 1679 (sh, CO), 1659 (s, CO), 1632 (s, CO), 1592 (s, CN), 1577 (sh, CN), 1532 (s, CN).

IR (CH₂Cl₂)[cm⁻¹]: 3413 (m, NH), 3286 (br, NH), 3252 (sh, NH), 1685 (sh, CO), 1656 (s, CO), 1606 (s), 1576 (m), 1533 (sh, CN), 1511 (s, CN).

CV (CH₂Cl₂): $E_{1/2} = 105 \text{ mV (Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{)}, E_{1/2} = 510 \text{ mV (DN)}$

Schmelzpunkt: 174-176°C

Oxidation von 3 zu 3(BF₄):

3 (15.5 mg, 20.4 µmol) wurde in Dichlormethan (5 ml) gelöst und AgBF₄ (5.0 mg, 25.7 µmol) wurde als Feststoff zugegeben. Die Farbe der Lösung schlug unmittelbar von gelb nach grün um, und es bildete sich ein feiner grauer Niederschlag (Silber). Die Suspension wurde 1h gerührt, bevor das Filtrat mittels Spritzenfilter (Porenfilter 0.2 µm) vom Feststoff abgetrennt wurde. Die grüne Lösung wurde mit Dichlormethan auf 10 ml Gesamtvolumen verdünnt.

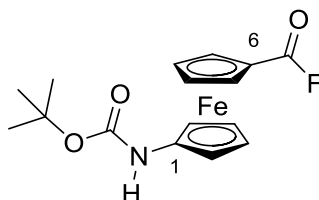
UV/Vis (CH₂Cl₂)

$\lambda \text{ (nm)}/ \epsilon \text{ (M}^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{):}$ $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 574 (200), 800 (425)$.

QA(CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{exc}} = 338 \text{ nm: } \Phi = 0.060$.

5.4. Synthese amidverknüpfter Oligoferrocene in Lösung

5.4.1. Synthese von Boc-4-F



Ansatz:	1.79 g (5.18 mmol)	Boc-Fca-OH
	0.45 ml (5.24 mmol)	Cyanurfluorid
	0.90 ml (11.17 mmol)	Pyridin
	40 ml	Dichlormethan (absolut)

Durchführung:

Boc-Fca-OH wurde in Dichlormethan gelöst und Pyridin und Cyanurfluorid bei 0°C zur Lösung getropft und die Mischung 2.5 h bei 0°C gerührt. Zur rötlichen Lösung wurde Eiswasser gegeben (50 ml) und die organische Phase abgetrennt. Nach dem Waschen mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (1× 50 ml) wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der rote Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgetrennt (SiO₂ PE 40-60°C/Et₂O 2:1). Das Produkt wurde mit PE 40-60°C/Et₂O 1:1 eluiert.

Aussehen: rötlicher, kristalliner Feststoff

Ausbeute: 1.56 g (4.49 mmol, 86 %).

Summenformel: C₁₆H₁₈NO₃FFe

Molmasse: 347.17 g mol⁻¹

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃):

5. Experimenteller Teil

δ = 5.77 (s, 1H, NH), 4.86 (pt, 2H, H7/10), 4.62 (br. s, 2H, H2/5), 4.56 (pt, 2H, H8/9), 4.09 (pt, 2H, H3/4), 1.52 (s, 9H, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃):
 δ = 162.5 (d, CO_{Fluorid}, $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 334$ Hz), 152.8 (s, CO_{Carbamat}), 98.8 (s, C1), 80.6 (s, C(CH₃)₃), 74.1 (d, C8/9, $^4J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 1$ Hz), 72.1 (d, C7/10, $^3J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 2$ Hz), 66.3 (s, C3/4), 65.0 (d, C6, $^2J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 71$ Hz), 61.5 (s, C2/5), 28.2 (s, C(CH₃)₃).

MS (FD): 347 [M]⁺ (100)

EA: C₁₆H₁₈NO₃FFe (Analysenbericht 23772)
ber. C 55.32, H 5.23, N 4.03
gef. C 55.61, H 5.34, N 4.02

CV (CH₂Cl₂): $E_{1/2} = 270$ mV

UV/Vis (CH₂Cl₂)

λ (nm)/ ϵ (M⁻¹ cm⁻¹): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 287$ (4800), 356 (610), 445 (450)

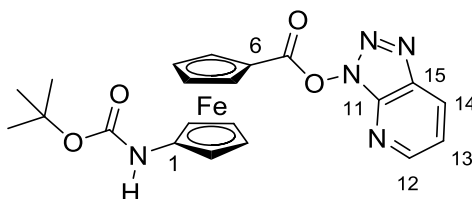
IR (CsI)[cm⁻¹]: 3348 (m, NH), 1805 (s, CO_{Fluorid}), 1697 (s, CO_{Carbamat}), 1545 (s, CN).

IR (CH₂Cl₂)[cm⁻¹]: 3431 (m, NH), 1798 (s, CO_{Fluorid}), 1728 (s, CO_{Carbamat}), 1533 (s, CN).

Schmelzpunkt: 97-99°C

R_f (SiO₂): 0.49 (Et₂O/PE 1:2)

5.4.2. Synthese von Boc-4-OAt



Ansatz:	185 mg (0.55 mmol)	Boc-Fca-OH
	210 mg (0.55 mmol)	HATU
	145 mg (0.55 mmol)	H-Fca-OMe 8
	200 µl (1.5 mmol)	2,4,6-Collidin
	40 ml	Dichlormethan

Durchführung:

Boc-Fca-OH wurde in absolutem Dichlormethan gelöst und HATU und 2,4,6-Collidin zur orange farbenen Lösung gegeben, wobei die Farbe nach rot umschlug. Danach wurde **8** als Feststoff zugegeben und die Reaktionsmischung 20 h bei 20°C gerührt. Die organische Phase wurde mit wässriger gesättigter NaHCO₃-Lösung (1× 20 ml), 5 %iger wässriger Zitronensäure (2× 20 ml) und gesättigter NaCl-Lösung (1× 20 ml) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde säulenchromatographisch aufgereinigt. Das Produkt **Boc-4-OAt** wurde an Kieselgel 60 mit PE 40-60°C/Et₂O 1:1 bis 1:2 eluiert, gefolgt von **Boc-10-OMe** (180 mg, 0.2 mmol, 37 %).

Ausbeute: 115 mg (0.25 mmol, 45 %)

Aussehen: rötlicher, kristalliner Feststoff

Summenformel: C₂₁H₂₁N₅O₄Fe

Molmasse: 463.27 g mol⁻¹

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃):

5. Experimenteller Teil

δ = 8.77 (dd, 1H, H12, $^3J_{\text{HH}} = 3.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz), 8.50 (dd, 1H, H14, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz), 8.16 (s, 1H, NH), 7.49 (dd, 1H, H13, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz), 5.07 (pt, 2H, H7/10), 4.82 (br. s, 2H, H2/5), 4.68 (pt, 2H, H8/9), 4.10 (pt, 2H, H3/4), 1.18 (s, 9H, CH₃).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃):
 δ = 166.7 (s, CO_{Ester}), 153.5 (s, CO_{Carbamate}), 151.3 (s, C12), 140.6 (s, C11), 135.3 (s, C15), 130.1 (s, C14), 120.7 (s, C13), 100.0 (s, C1), 79.6 (s, C(CH₃)₃), 74.0 (s, C2/5), 72.0 (s, C7/10), 66.1 (s, C3/4), 64.6 (s, C6), 62.0 (s, C8/9), 27.9 (s, C(CH₃)₃).

MS (FD): 463 [M]⁺ (100)

EA: C₂₁H₂₁N₅O₄Fe (Analysenbericht Heinze 98)
ber. C 54.44, H 4.57, N 15.12
gef. C 54.01, H 4.42, N 15.51

UV/Vis (CH₂Cl₂)

λ (nm)/ ϵ (M⁻¹ cm⁻¹): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 458$ (550)

IR(CsI)[cm⁻¹]: 3242 (m, NH), 1789 (s, CO_{Ester}), 1720 (s, CO_{Carbamate}), 1558 (s, CN).

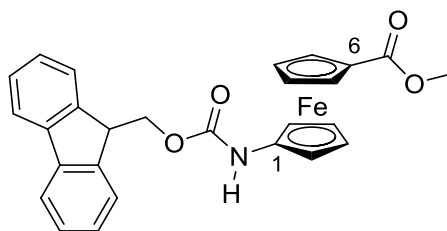
IR(CH₂Cl₂)[cm⁻¹]: 3256 (w, NH), 1793 (s, CO_{Ester}), 1723 (s, CO_{Carbamate}), 1556 (m, CN).

CV (CH₂Cl₂): $E_{1/2} = 260$ mV

Schmelzpunkt: 135-136°C

R_f (SiO₂): 0.22 (Et₂O/PE 1:1)

5.4.3. Synthese von Fmoc-8-OMe



Ansatz:	467 mg (1.0 mmol)	Fmoc-Fca-OH
	245 mg (1.2 mmol)	DCC
	185 mg (1.5 mmol)	DMAP
	1 ml	Methanol
	10 ml	Dichlormethan

Durchführung:

Fmoc-Fca-OH und DMAP wurde in Dichlormethan vorgelegt und DCC wurde bei 0°C zugegeben. Nach 10 Minuten wurde Methanol zugegeben und die Reaktionsmischung 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde filtriert, das Filtrat mit Wasser (1× 50 ml), gesättigter wässriger NaHCO₃-Lösung (1× 20 ml), 5 %iger wässriger Zitronensäure (1× 20 ml) und gesättigter NaCl-Lösung (1× 20 ml) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels, wurde an Kieselgel 60 chromatographiert. Das Produkt **Fmoc-8-OMe** wurde mit PE 40-60°C/Et₂O 1:1 bis 1:2 eluiert.

Aussehen: orange farbener Feststoff

Ausbeute: 420 mg (0.87 mmol, 87 %)

Summenformel: C₂₇H₂₃NO₄Fe

Molmasse: 481.32 g mol⁻¹

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CD_2Cl_2):
 $\delta = 7.81$ (d, 2H, H^{Fmoc} , $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), 7.65 (d, 2H, H^{Fmoc} , $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 7.43 (t, 2H, H^{Fmoc} , $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz), 7.35 (t, 2H, H^{Fmoc} , $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz), 6.23 (s, 1H, NH), 4.78 (s, 2H, H7/10), 4.54 (s, 2H, H2/5), 4.52 (d, 2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz), 4.37 (s, 2H, H8/9), 4.27 (t, 1H, CH, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz), 4.01 (s, 2H, H3/4), 3.69 (s, 3H, OCH_3).

(400 MHz, CDCl_3):
 $\delta = 7.78$ (d, 2H, H^{Fmoc} , $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), 7.63 (d, 2H, H^{Fmoc} , $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz), 7.43 (t, 2H, H^{Fmoc} , $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz), 7.33 (t, 2H, H^{Fmoc} , $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz), 6.07 (s, 1H, NH), 4.80 (s, 2H, H7/10), 4.54 (s, 2H, H2/5), 4.52 (d, 2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz), 4.37 (s, 2H, H8/9), 4.25 (t, 1H, CH, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz), 4.01 (s, 2H, H3/4), 3.71 (s, 3H, OCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CDCl_3):
 $\delta = 171.5$ (s, CO_{Ester}), 153.6 (s, $\text{CO}_{\text{Carbamate}}$), 143.7 (s, C^{Fmoc}), 141.3 (s, C^{Fmoc}), 128.7 (s, C^{Fmoc}), 127.1 (s, C^{Fmoc}), 124.9 (s, C^{Fmoc}), 120.0 (s, C^{Fmoc}), 96.2 (s, C1), 72.4 (s, C6), 72.3 (s, C8/9), 71.1 (s, C7/10), 66.8 (s, CH_2), 66.1 (s, C3/4), 62.2 (s, C2/5), 51.6 (s, CH_3), 47.7 (s, CH).

MS (FD): $481 [\text{M}]^+$ (100), $962 [2\text{M}]^+$ (18)

EA: $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{Fe}$ (Analysenbericht Heinze 54)
ber. C 67.38, H 4.82, N 2.91
gef. C 67.08, H 5.08, N 3.00

UV/Vis (CH_2Cl_2)

λ (nm)/ ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 445$ (285)

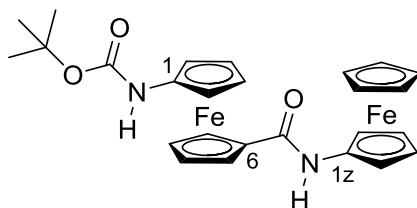
IR (CsI)[cm⁻¹]: 3310 (m, NH), 1732 (m, CO_{Carbamat}), 1699+1695 (s, CO_{Carbamat,Ester}), 1560 (CN).

IR (CH₂Cl₂): 3427 (m, NH), 1733 (m, CO_{Carbamat}), 1711 (s, CO_{Ester,Carbamat}), 1540 (s, CN).

CV (CH₂Cl₂): $E_{1/2} = 125$ mV

Schmelzpunkt: 133-134°C

R_f (SiO₂): 0.21 (Et₂O/PE 1:1)

5.4.4. Synthese von Boc-5

Ansatz:	300 mg (0.86 mmol)	Boc-4-F
	215 mg (1.07 mmol)	Aminoferrocen
	200 mg (1.00 mmol)	Zn-Pulver
	20 ml	Dichlormethan (absolut)

Durchführung:

Das Säurefluorid **Boc-4-F** wurde in Dichlormethan (20 ml) gelöst, danach wurde Aminoferrocen und Zink Pulver zugegeben und die Mischung 18 h bei 40°C gerührt. Anschließend wurde die Mischung über Kieselgur filtriert, mit Dichlormethan (80 ml) verdünnt und die organische Lösung im Scheidetrichter mit 5 %iger wässriger Zitronensäure (2× 20 ml), H₂O (1× 20 ml), wässriger gesättigter NaHCO₃ Lösung (1× 20 ml) und gesättigter wässriger NaCl-Lösung (1× 50 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt. Das Produkt wurde mit Essigsäureethylester eluiert. Säule (Alox II neutral, 3 x 20 cm, PE 40-60°C).

Ausbeute: 380 mg (0.72 mmol, 83 %)

Aussehen: orange farbener Feststoff

Summenformel: C₂₆H₂₈N₂O₃Fe₂

Molmasse: 528.21 g mol⁻¹

¹H-NMR: (400 MHz, [D]₈-THF):

δ = 8.70 (s, 1H, NHz), 7.98 (s, 1H, NH), 4.82 (pt, 2H, H2z/5z), 4.61 (pt, 2H, H7/10), 4.43 (pt, 2H, H2/5), 4.29 (pt, 2H, H8/9), 4.12 (s, 5H, Cp), 4.00 (pt, 2H, H3/4), 3.92 (pt, 2H, H3z/4z), 1.54 (s, 9H, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR: (100 MHz, [D]₈-THF):
 δ = 168.0 (s, CONHz), 154.8 (s, CONH), 99.1 (s, C1), 98.2 (s, C1z), 80.3 (s, C6), 80.0 (C(CH₃)₃), 71.3 (s, C8/9), 70.1 (s, C7/10), 69.6 (s, Cp), 66.0 (s, C3/4), 64.4 (s, C3z/4z), 62.5 (s, C2/5), 61.3 (s, C2z/5z), 28.6 (s, C(CH₃)₃).

MS (FAB+): 528 [M]⁺ (100), 472 [M-C₄H₈]⁺ (28), 428 [M-C₅H₉O₂]⁺ (10).

EA: C₂₆H₂₈N₂O₃Fe₂ (Analysenbericht 24121)
ber. C 59.12, H 5.34, N 5.30
gef. C 59.22, H 5.42, N 5.18

UV/Vis (CH₂Cl₂)

λ (nm)/ ε (M⁻¹ cm⁻¹): $\lambda_{\max}(\varepsilon)$ = 348 (sh, 1500), 447 (600).

IR (CsI)[cm⁻¹]: 3370 (m, NH), 3346 (m, NH), 1699 (s, CO_{Carbamat}), 1640 (s, CO_{Amid}), 1553 (s, CN).

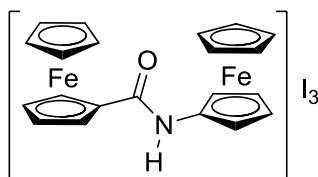
IR (CH₂Cl₂)[cm⁻¹]: 3431 (m, NH), 3316 (m, NH), 1707 (s, CO_{Carbamat}), 1661 (s, CO_{Amid}), 1556 (m, CN), 1533 (s, CN).

CV (CH₂Cl₂): $E_{1/2} = -130$ mV, $E_{1/2} = 160$ mV

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 190°C

R_f (SiO₂): 0.56 (Et₂O/PE 4:1)

5.4.5. Synthese von $[7]I_3$



Ansatz:	212 mg (0.50 mmol)	7
	254 mg (1.00 mmol)	Iod
	120 ml	Dichlormethan (absolut)

Durchführung:

In einem sekurierten 250 ml Schlenkkolben wurde **7** in Dichlormethan (100 ml) gelöst und mit Iod gelöst in Dichlormethan (20 ml) versetzt, wobei mit der Zeit ein brauner Feststoff aus der Lösung ausfiel. Nach 18 h Rühren bei 20°C wurde das Lösungsmittel vom Feststoff abdekantiert, der Rückstand mit Diethylether (2× 100 ml) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 330 mg (0.41 mmol, 81 %)

Aussehen: dunkelbrauner voluminöser Feststoff

Summenformel: $C_{21}H_{19}Fe_2I_3NO$

Molmasse: $793.79 \text{ g mol}^{-1}$

EA: $C_{21}H_{19}NOFeI_3$ (Analysenbericht 24826)
 ber. C 31.78, H 2.41, N 1.76
 gef. C 31.62, H 2.57, N 1.69

UV/Vis (CH_2Cl_2)

$\lambda \text{ (nm)} / \epsilon \text{ (M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 763 \text{ (385)}$

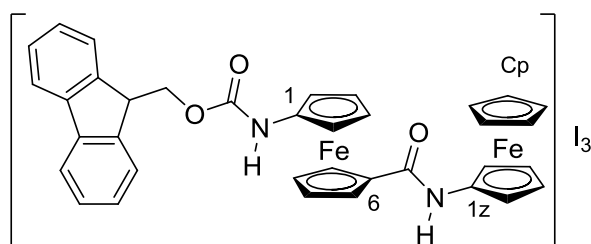
IR (CsI)[cm⁻¹]: 3232 (m, NH), 1655 (vs, CO_{Amid}), 1555 (s, CN), 1527 (s, CN),
841 (m, C-H), 831 (sh, C-H).

Mößbauer (295 K): $\delta(\text{Fe}^{2+}) = 0.439 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q(\text{Fe}^{2+}) = 2.219 \text{ mm s}^{-1}$
 $\delta(\text{Fe}^{3+}) = 0.342 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q(\text{Fe}^{3+}) = 0.445 \text{ mm s}^{-1}$

Mößbauer (85 K): $\delta(\text{Fe}^{2+}) = 0.522 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q(\text{Fe}^{2+}) = 2.233 \text{ mm s}^{-1}$
 $\delta(\text{Fe}^{3+}) = 0.523 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q(\text{Fe}^{3+}) = 0.350 \text{ mm s}^{-1}$

magn. Moment: $\mu = 2.17 \text{ } \mu\text{B}$ ($T = 10\text{--}250 \text{ K}$)

5.4.6. Synthese von [Fmoc-5]I₃



Ansatz:	309 mg (0.47 mmol)	Fmoc-5
	242 mg (0.95 mmol)	Iod
	20 ml	Dichlormethan (absolut)

Durchführung:

In einem sekurierten 100 ml Schlenkkolben wurde **Fmoc-5** in Dichlormethan (15 ml) gelöst und mit Iod gelöst in Dichlormethan (5 ml) versetzt, wobei sich die Lösung bräunlich färbte. Nach 40 min Rühren bei 20°C wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit PE 40-60°C (2× 50 ml) und kaltem Diethylether (1× 10 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurde ein dunkelbrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 405 mg (0.39 mmol, 83 %)

Aussehen: dunkelbrauner Feststoff

Summenformel: $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{Fe}_2\text{I}_3\text{NO}$

Molmasse: 1031.04 g mol⁻¹

¹H-NMR: (400 MHz, [D]₆-Aceton, paramagnetische Signale):
 δ = 42.3 (br. s, 4H, H_{2z}/5z, H_{3z}/4z), 26.1 (br. s, 5H, Cp), -20.3 (br. s. 1H, NHz).

EA: $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{I}_3$ (Analysenbericht 24989)
ber. C 41.94, H 2.93, N 2.72
gef. C 41.80, H 3.16, N 2.57

UV/Vis (CH_2Cl_2)

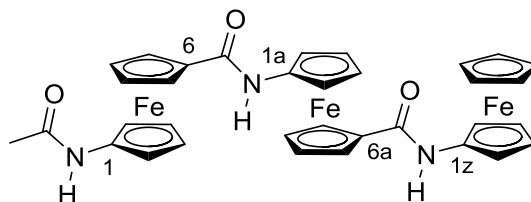
λ (nm)/ ε ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): λ_{max} (ε) = 774 (390)

IR (CsI)[cm^{-1}]: 3313 (s, NH), 1730 (sh, $\text{CO}_{\text{Carbamate}}$), 1698 (s, $\text{CO}_{\text{Carbamate}}$), 1660 (sh, CO_{Amid}), 1545 (s, CN), 843 (m, C-H), 817 (sh, C-H).

Mößbauer (85 K): $\delta(\text{Fe}^{2+}) = 0.529 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q(\text{Fe}^{2+}) = 2.325 \text{ mm s}^{-1}$
 $\delta(\text{Fe}^{3+}) = 0.535 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q(\text{Fe}^{3+}) = 0.434 \text{ mm s}^{-1}$

magn. Moment: $\mu = 2.10\text{-}2.20 \text{ } \mu\text{B}$ ($T = 10\text{-}250 \text{ K}$)

5.4.7. Synthese von Ac-6^[60]



Synthese: siehe^[60]

Aussehen: orange-brauner Feststoff

Summenformel: C₃₄H₃₁Fe₃N₃O₃

Molmasse: 697.16 g mol⁻¹

¹H-NMR: (400 MHz, [D]₈-THF):
 δ = 9.40 (s, 1H, NHz), 9.38 (s, 1H, NHa), 8.82 (s, 1H, NH), 4.93 (s, 2H, H2z/5z), 4.76 (s, 4H, H7/10, H2a/5a), 4.60 (s, 2H, H7a,10a), 4.55 (s, 2H, H2/5), 4.40 (br. s, 2H, H8/9), 4.34 (s, 2H, H8a/9a), 4.15 (s, 7H, Cp, H3/4), 4.13 (s, 2H, H3a/4a), 3.93 (s, 2H, H3z/4z) 2.02 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR: (100 MHz, [D]₈-THF):
 δ (ppm) = 170.2 (s, CONHa), 169.8 (s, CONH), 168.4 (s, CONHz), 98.2 (s, C1z), 97.8 (s, C1/C1a), 81.2 (s, C6a), 79.5 (s, C6), 71.6 (s, C8/9), 70.9 (s, C8a/9a), 70.5 + 70.3 (s, C7/10, C7a,10a), 69.6 (s, Cp), 66.2 (s, C3/4), 66.0 (s, C3a/4a), 64.4 (s, C3z/4z), 63.9 (s, C2a/5a), 63.4 (s, C2/5), 61.6 (s, C2z/5z), 26.4 (s, CH₃)

MS (FD): 697 [M⁺] (100)

EA: $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{Fe}_3\text{N}_3\text{O}_3 \times \frac{1}{2} \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (Analysenbericht Heinze 77)
ber. C 58.89, H 4.94, N 5.72
gef. C 58.77, H 5.05, N 5.57

UV/Vis (THF)

λ (nm)/ ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 448$ (1045)

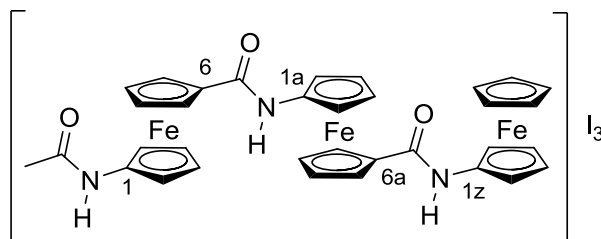
IR (CsI)[cm^{-1}]: 3283 (s, NH), 1642 (s, CO_{Amid}), 1563 (s, CN), 1540 (m, CN), 827 (m, C-H).

IR (THF)[cm^{-1}]: 3278 (w, NH), 1690 (w, CO_{Amid}), 1670 (m, CO_{Amid}), 1651 (m, CO_{Amid}), 1563 (m, CN).

CV (CH_2Cl_2): $E_{1/2} = -170 \text{ mV}$, $E_{1/2} = +90 \text{ mV}$, $E_{1/2} = +235 \text{ mV}$

Schmelzpunkt: 239°C (mittels DSC bestimmt)

R_f (THF/PE 3:2): 0.39

5.4.8. Synthese von $[Ac-6]I_3$ 

Ansatz: 300 mg (0.40 mmol) **Ac-6** × THF
 240mg (0.94 mmol) Iod
 30 ml THF

Durchführung:

Ac-6 wurde in THF (15 ml) suspendiert und Iod gelöst in THF (15 ml) bei Raumtemperatur zugetropft. Nach 1 h rühren bei 20°C wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit PE 40-60°C (2× 50 ml) gewaschen, um überschüssiges Iod herauszulösen. Der Rückstand wurde in THF (2 ml) gelöst und mit Et₂O (50 ml) gefällt. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und das braune Pulver im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 353 mg, (0.33 mmol, 82 %)

Aussehen: braunes, voluminöses Pulver

Summenformel: C₃₄H₃₁Fe₃I₃N₃O₃

Molmasse: 1077.75 g mol⁻¹

MS (ESI⁺): 697 [M-I₃]⁺ (100)

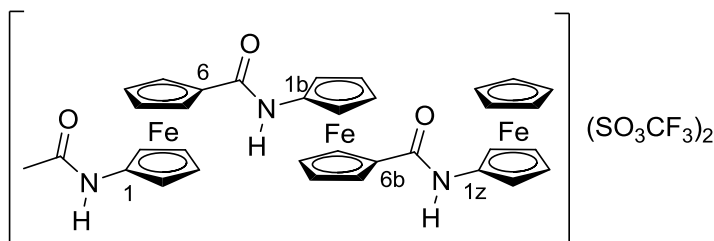
EA: C₃₄H₃₁Fe₃N₃O₃I₃ × 0.6 I₂ (Analysenbericht Heinze 59)

ber. C 33.20, H 2.54, N 3.42

gef. C 33.12, H 2.48, N 3.03

IR (CsI)[cm⁻¹]: 3452 (sh, NH), 3316 (m, NH), 1662 (vs, CO_{Amid}), 1542 (vs, CN), 1497 (sh), 1447 (s), 1382 (s), 1277 (s), 1125 (m), 1039 (m), 841 (m, C-H), 820 (sh, C-H).

Mößbauer: $\delta(\text{Fe}^{2+}) = 0.432 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q(\text{Fe}^{2+}) = 2.369 \text{ mm s}^{-1}$
 $\delta(\text{Fe}^{3+}) = 0.437 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q(\text{Fe}^{3+}) = 0.451 \text{ mm s}^{-1}$

5.4.9. Synthese von [Ac-6](SO₃CF₃)₂

Ansatz: 114 mg (0.15 mmol) **Ac-6** × THF
 80 mg (0.31 mmol) Ag[SO₃CF₃]
 30 ml THF

Durchführung:

Ac-6 wurde in THF (30 ml) suspendiert und Ag[SO₃CF₃] bei Raumtemperatur zugegeben. Die braune Suspension wurde 1 h bei 20°C gerührt und anschließend über Kieselguhr filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in CH₂Cl₂ (2 ml) gelöst. Nach der Zugabe von Diethylether (30 ml) fiel ein brauner Feststoff aus der Lösung aus. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und das braune Pulver im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 144 mg, (0.44 mmol, 98 %)

Aussehen: braunes, voluminöses Pulver

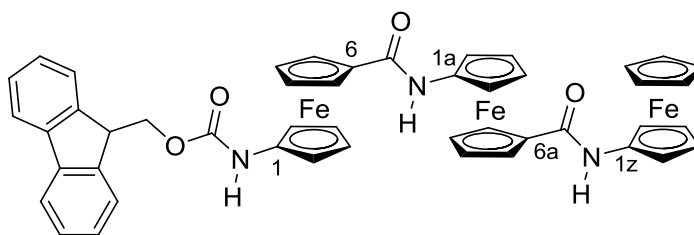
Summenformel: C₃₆H₃₁F₆Fe₃N₃O₉S₂

Molmasse: 995.30 g mol⁻¹

EA: (C₃₄H₃₁N₃O₃Fe₃)(SO₃CF₃)₂ × 3CH₂Cl₂ (Bericht Heinze 55)
 ber. C 37.47, H 2.98, N 3.36, S 5.13
 gef. C 37.26, H 3.45, N 3.25, S 5.23

IR (CsI)[cm⁻¹]: 3450 (sh, NH), 3324 (m, NH), 1668 (m, CO_{Amid}), 1556 (m, CN), 1284 (m), 1264 (m), 1170 (m), 1031 (vs), 852 (m, C-H), 828 (sh, C-H).

Mößbauer: $\delta(\text{Fe}^{2+}) = 0.436 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q(\text{Fe}^{2+}) = 2.275 \text{ mm s}^{-1}$
 $\delta(\text{Fe}^{3+}) = 0.374 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q(\text{Fe}^{3+}) = 0.596 \text{ mm s}^{-1}$

5.4.10. Synthese von Fmoc-6

Ansatz:	280 mg (0.591 mmol)	Fmoc-4-F
	230 mg (0.537 mmol)	H-Fca-HN-Fc
	30 μ l (0.2 mmol)	DIPEA
	30 ml	CH ₂ Cl ₂

Durchführung:

H-Fca-HN-Fc wurde in CH₂Cl₂ gelöst (10 ml) und **Fmoc-4-F** in CH₂Cl₂ (10 ml) zugetropft. Anschließend wurde DIPEA (30 μ l, 0.2 mmol) zugegeben und die Mischung 60 h bei 35°C gerührt. Es wurde mit CH₂Cl₂ verdünnt (100 ml) und die organische Phase mit wässriger gesättigter NaHCO₃-Lösung (2× 50 ml), Wasser (1× 50 ml), 5 %iger wässriger HCl Lösung (2× 50 ml), Wasser (1× 50 ml) und gesättigter wässriger NaCl-Lösung (1× 50 ml) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wurde der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (Säule SiO₂, 3x8 cm, PE/CH₂Cl₂ 1:1). Das Produkt wurde mit CH₂Cl₂/Essigsäureethylester 5:1 bis 1:1 eluiert.

Ausbeute: 100 mg (0.11 mmol, 21 %)

Aussehen: orange-farbener, voluminöser Feststoff

Summenformel: C₄₇H₃₉N₃O₄Fe₃

Molmasse: 877.39 g mol⁻¹

$^1\text{H-NMR}$:	(600 MHz, $[\text{D}]_8\text{-THF}$): δ = 9.38 (s, 1H, NHz), 8.90 (s, 1H, NHa), 8.38 (s, 1H, NH), 7.81 (d, 2H, H^{Fmoc} , $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 7.68 (d, 2H, H^{Fmoc} , $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz), 7.37 (t, 2H, H^{Fmoc} , $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz), 7.29 (t, 2H, H^{Fmoc} , $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz), 4.94 (br. s, 2H, H2z/5z), 4.74 (s, 2H, H7/10), 4.68 (s, 2H, H2a/5a), 4.62 (s, 2H, H7a/10a), 4.57 (d, 2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz), 4.52 (br. s, 2H, H2/5), 4.35 (br. s, 2H, H8/9), 4.34 (s, 2H, H8a/9a), 4.26 (t, 1H, CH, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz), 4.15 (s, 5H, Cp), 4.12 (s, 2H, H3a/4a), 4.09 (s, 2H, H3/4), 3.94 (br. s, 2H, H3z/4z).
$^{13}\text{C-NMR}$:	(125 MHz, $[\text{D}]_8\text{-THF}$): δ = 170.0 (s, CONHa), 168.3 (s, CONHz), 155.2 (s, CONH), 145.1 (s, C^{Fmoc}), 142.4 (s, C^{Fmoc}), 128.4 (s, C^{Fmoc}), 127.8 (s, C^{Fmoc}), 125.9 (s, C^{Fmoc}), 120.7 (s, C^{Fmoc}), 99.3+97.9 (s, C1a, C1z), 98.4 (s, C1), 81.1+78.8 (s, C6, C6a), 72.0 (s, C8/9), 71.0 (s, C8a/9a), 70.4 (s, C7/10), 70.3 (s, C7a/10a), 69.7 (s, Cp), 66.9 (s, CH_2), 66.1+66.2 (s, C3/4, C3a/4a), 64.4 (s, C3z/4z), 64.0 (s, C2a/5a), 62.3 (s, C2/5), 61.6 (s, C2z/5z), 48.4 (s, CH)
MS (FD):	877 (30) $[\text{M}]^+$, 682 (3) $[\text{M}-\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}]^+$, 655 $[\text{M}-\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2]^+$ (100)
EA:	$\text{C}_{47}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_4\text{Fe}_3$ (Analysenbericht Heinze 86) ber. C 64.34, H 4.48, N 4.79 gef. C 64.35, H 4.50, N 4.69
UV/Vis (CH_2Cl_2)	
λ (nm)/ ε ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$):	$\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 448$ (1015)
IR (CsI) [cm^{-1}]:	3344 (m, NH), 1704 (s, $\text{CO}_{\text{Carbamat}}$), 1640 (s, CO_{Amid}), 1553 (s, CN).

5. Experimenteller Teil

IR (CH₂Cl₂)[cm⁻¹]: 3424 (w, NH), 3281 (br. w, NH), 1718 (m, CO_{Carbamat}), 1653 (s, CO_{Amid}), 1558 (s, CN), 1549 (s, CN), 1539 (s, CN).

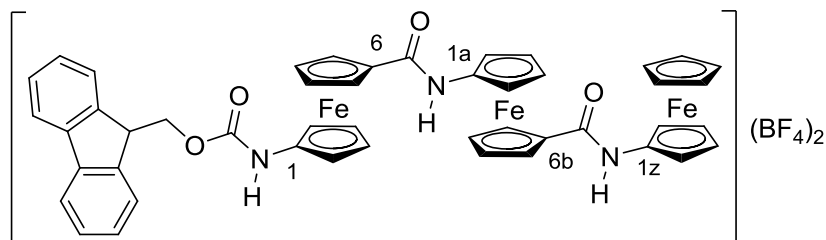
IR (THF)[cm⁻¹]: 3279 (w, NH), 1734 (m, CO_{Carbamat}), 1708 (m, CO_{Carbamat}), 1670 (s, CO_{Amid}), 1651 (s, CO_{Amid}), 1561 (s, CN).

CV (CH₂Cl₂): $E_{1/2} = -150$ mV, $E_{1/2} = 115$ mV, $E_{1/2} = 250$ mV.

Schmelzpunkt: Zersetzung > 200°C

R_f (SiO₂): 0.47 (CH₂Cl₂/EE 5:1)

5.4.11. Synthese von $[Fmoc-6](BF_4)_2$



Ansatz: 134 mg (0.15 mmol) **Fmoc-6**
 60 mg (0.31 mmol) $Ag[BF_4]$
 35 ml CH_2Cl_2 / THF (10:1)

Durchführung:

Fmoc-6 wurde in CH_2Cl_2 /THF (10:1, 30 ml) suspendiert und $Ag[BF_4]$ gelöst in CH_2Cl_2 /THF (10:1, 5 ml) bei 20°C zugegeben. Die braune Suspension wurde 1 h bei 20°C gerührt und anschließend über Kieselguhr filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand in CH_2Cl_2 (3 ml) aufgenommen. Nach der Zugabe von Diethylether (30 ml) fiel ein brauner Feststoff aus der Lösung aus. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und das braune Pulver im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 147 mg (0.14 mmol, 92 %)

Ausbeute: brauner Feststoff

Summenformel: $C_{47}H_{39}B_2F_8Fe_3N_3O_4$

Molmasse: $1050.97 \text{ g mol}^{-1}$

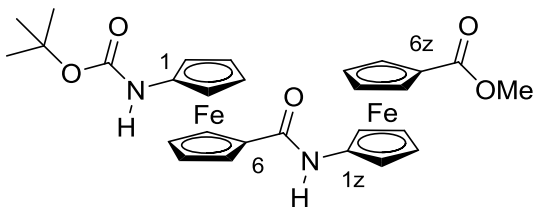
IR (CsI)[cm^{-1}]: 3369 (m, NH), 1711 (s, $CO_{Carbamat}$), 1682, (m, CO_{Amid}), 1646 (s, CO_{Amid}), 1551 (s, CN), 1260 (s, C-O), 1090 (vs, BF), 1032 (vs, BF), 845 (sh, C-H), 806 (m, C-H).

5. Experimenteller Teil

EA: $\text{C}_{47}\text{H}_{39}\text{Fe}_3\text{N}_3\text{O}_4(\text{BF}_4)_2 \times 0.6 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ (Analysenbericht Heinze 22)
ber. C 51.88, H 3.68, N 3.81
gef. C 51.41, H 3.95, N 3.45

Mößbauer: $\delta(\text{Fe}^{2+}) = 0.439 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q(\text{Fe}^{2+}) = 2.380 \text{ mm s}^{-1}$
 $\delta(\text{Fe}^{3+}) = 0.421 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q(\text{Fe}^{3+}) = 0.499 \text{ mm s}^{-1}$

magn. Moment: $\mu = 3.46 \text{ } \mu\text{B}$ ($T = 300 \text{ K}$)

5.4.12. Synthese von Boc-10-OMe

Ansatz:	173 mg (0.50 mmol)	Boc-Fca-OH
	3 ml	Dichlormethan
	75 μ l (0.57 mmol)	1-Chloro- <i>N,N</i> ,2-trimethyl-1-propenylamin
	142 mg (0.55 mmol)	H-Fca-OMe 8
	130 μ l (1.00 mmol)	2,4,6-Collidin
	2 ml	Dichlormethan

Durchführung:

Boc-Fca-OH wurde in Dichlormethan (3 ml) gelöst und anschließend wurde 1-Chloro-*N,N*,2-trimethyl-1-propenylamin zugegeben und 40 min bei 20°C gerührt, wobei sich die Lösung rötlich färbte. Zu der Lösung wurde **8** und 2,4,6-Collidin gegeben und die Lösung mit Dichlormethan (2 ml) verdünnt, und 2 h bei 80°C in der Mikrowelle umgesetzt. Es wurde mit Dichlormethan (100 ml) verdünnt und die organische Lösung im Scheidetrichter mit 5 %iger wässriger Zitronensäure (3× 30 ml), H₂O (1× 30 ml), wässriger gesättigter NaHCO₃-Lösung (1× 30 ml) und gesättigter wässriger NaCl-Lösung (1× 50ml) gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt. (Säule: SiO₂, 3 x 10 cm, PE 40-60°C/CH₂Cl₂ 1:1) Das Produkt wurde mit CH₂Cl₂/Et₂O 7:3 eluiert.

Ausbeute: 260 mg (0.44 mmol, 88 %)

Aussehen: orange-farbener Feststoff

Summenformel: $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5\text{Fe}_2$

Molmasse: $586.25 \text{ g mol}^{-1}$

^1H -NMR: (400 MHz, $[\text{D}]_8$ -THF):
 $\delta = 8.63$ (s, 1H, NHz), 7.91 (s, 1H, NH), 4.85 (pt, 2H, H2z/5z), 4.73 (pt, 2H, H7z/10z), 4.64 (s, 2H, H7/10), 4.46 (s, 2H, H2/5), 4.37 (pt, 2H, H8z/9z), 4.30 (pt, 2H, H8/9), 4.01 (pt, 2H, H3/4), 3.97 (pt, 2H, H3z/4z), 3.64 (s, 3H, OCH_3), 1.54 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

(400 MHz, CD_2Cl_2):
 $\delta = 8.41$ (s, 1H, NHz), 6.32 (s, 1H, NH), 4.82 (pt, 2H, H2z/5z), 4.80 (pt, 2H, H7z/10z), 4.62 (pt, 2H, H7/10), 4.44 (pt, 2H, H8z/9z), 4.40 (m, 4H, H2/5, H8/9), 4.10 (pt, 2H, H3/4), 4.07 (pt, 2H, H3z/4z), 3.71 (s, 3H, OCH_3), 1.57 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

^{13}C -NMR: (100 MHz, CD_2Cl_2):
 $\delta = 172.0$ (s, CO_{Ester}), 168.8 (s, CONHz), 154.2 (s, CONH), 97.4 (s, C1z), 97.2 (s, C1), 81.0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 79.2 (s, C6), 72.8 (s, C8z/9z), 72.4 (s, C6z), 71.4 (s, C7z/10z), 71.2 (s, C8/9), 69.9 (s, C7/10), 66.4 (s, C3z/4z), 65.9 (s, C3/4), 63.2 (s, C2/5), 62.9 (s, C2z/5z), 51.9 (s, OCH_3), 28.5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

(100 MHz, $[\text{D}]_8$ -THF):
 $\delta = 171.4$ (s, CO_{Ester}), 168.3 (s, CONHz), 154.7 (s, CONH), 99.7 (s, C1z), 99.3 (s, C1), 80.0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 79.7 (s, C6), 73.3 (s, C6z), 72.8 (s, C8z/9z), 71.6 (s, C8/9), 71.4 (s, C7z/10z), 70.2 (s, C7/10), 66.2 (s, C3z/4z), 66.0 (s, C3/4), 62.5 (s, C2/5, C2z/5z), 51.4 (s, OCH_3), 28.7 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

MS (FD): $586 [\text{M}]^+$ (100), $1172 [2\text{M}]^+$ (7).

EA: $C_{28}H_{30}N_2O_5Fe_2$ (Analysenbericht Heinze 6)
ber. C 57.37, H 5.17, N 4.78
gef. C 57.44, H 5.12, N 4.82

UV/Vis (CH_2Cl_2)

λ (nm)/ ε ($M^{-1} cm^{-1}$): $\lambda_{max}(\varepsilon) = 449$ (700)

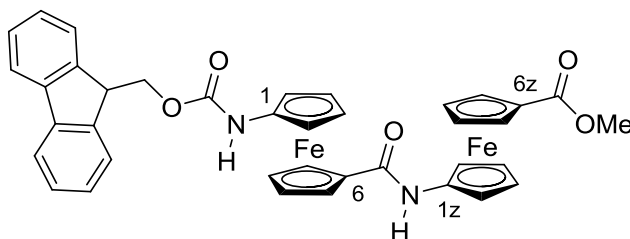
IR (CsI)[cm^{-1}]: 3401 (m, NH), 3303 (w, NH), 1721 + 1713 (s, $CO_{Carbamat, Ester}$),
1699 (s, $CO_{Carbamat}$), 1642 (s, CO_{Amid}), 1541 (s, CN).

IR (CH_2Cl_2)[cm^{-1}]: 3431 (m, NH), 3312 (m, NH), 1707 (s, $CO_{Carbamat, Ester}$), 1664 (m,
 CO_{Amid}).

CV (CH_2Cl_2): $E_{1/2} = 25$ mV, $E_{1/2} = 200$ mV

Schmelzpunkt: 170-171°C

R_f (SiO_2): 0.48 (Et_2O)

5.4.13. Synthese von Fmoc-10-OMe

Ansatz:	233 mg (0.50 mmol)	Fmoc-Fca-OH
	75 μ l (0.57 mmol)	1-Chloro- <i>N,N</i> ,2-trimethyl-1-propenylamin
	4 ml	Dichlormethan
	142 mg (0.55 mmol)	H-Fca-OMe 8
	73 mg (1.10 mmol)	Zn-Pulver (aktiviert)
	4 ml	Dichlormethan

Durchführung:

Fmoc-Fca-OH wurde in Dichlormethan (4 ml) suspendiert und anschließend wurde 1-Chloro-*N,N*,2-trimethyl-1-propenylamin bei 0°C zugegeben und 40 min bei 20°C gerührt, wobei sich die Lösung rötlich färbte. Zu der Lösung wurde H-Fca-OMe und Zink-Pulver gegeben und die Lösung mit Dichlormethan (4 ml) verdünnt, und 2 h bei 80°C in der Mikrowelle umgesetzt. Es wurde mit Dichlormethan (100 ml) verdünnt und die organische Lösung im Scheidetrichter mit 5 %iger wässriger HCl (3× 30 ml), H₂O (1× 30 ml), wässriger gesättigter NaHCO₃-Lösung (2× 30 ml) und gesättigter wässriger NaCl-Lösung (1× 50ml) gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (Säule: SiO₂, 10 x 3 cm, PE 40-60°C/CH₂Cl₂ 1:1). Das Produkt wurde mit CH₂Cl₂/Et₂O 8:2 eluiert.

Ausbeute: 279 mg (0.39 mmol, 79 %)

Aussehen: orange farbener Feststoff

Summenformel: $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5\text{Fe}_2$

Molmasse: 708.36 g/mol

^1H -NMR: (400 MHz, $[\text{D}]_8$ -THF):

δ = 8.47 (s, 1H, NHz), 8.26 (s, 1H, NH), 7.79 (d, 2H, H^{Fmoc} , $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), 7.69 (d 2H, H^{Fmoc} , $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz), 7.42 (t, 2H, H^{Fmoc} , $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz), 7.30 (t, 2H, H^{Fmoc} , $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz), 4.85 (pt, 2H, H2z/5z), 4.72 (pt, 2H, H7z/10z), 4.67 (pt, 2H, H7/10), 4.50 (br. s, 2H, H2/5), 4.48 (d, 2H, CH_2 , $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz), 4.35 (pt, 2H, H8z/9z), 4.27 (br s, 2H, H8/9), 4.25 (t, 1H, CH, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz), 4.00 (pt, 2H, H3/4), 3.95 (pt, 2H, H3z/4z), 3.62 (s, 3H, OCH_3).

(400 MHz, CD_2Cl_2):

δ = 7.93 (s, 1H, NHz), 7.80 (d, 2H, H^{Fmoc} , $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), 7.66 (br. d 2H, H^{Fmoc} , $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz), 7.42 (t, 2H, H^{Fmoc} , $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz), 7.34 (t, 2H, H^{Fmoc} , $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz), 6.71 (s, 1H, NH), 4.78 (pt, 2H, H7z/10z), 4.75 (br s, 2H, H2z/5z), 4.65 (s, 2H, H7/10), 4.51 (d, 2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 4.46 (br s 2H, H2/5), 4.41 (pt, 2H, H8z/9z), 4.39 (br s, 2H, H8/9), 4.28 (t, 1H, CH, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz), 4.10 (br s, 2H, H3/4), 4.05 (br s, 2H, H3z/4z), 3.67 (s, 3H, OCH_3).

^{13}C -NMR: (100 MHz, $[\text{D}]_8$ -THF):

δ = 171.4 (s, CO_{Ester}), 168.1 (s, CONHz), 155.1 (s, CONH), 145.2 (s, C^{Fmoc}), 142.4 (s, C^{Fmoc}), 128.4 (s, C^{Fmoc}), 127.8 (s, C^{Fmoc}), 125.9 (s, C^{Fmoc}), 120.7 (s, C^{Fmoc}), 99.6 (s, C1z), 99.1 (s, C1), 79.7 (s, C6), 73.3 (s, C6z), 72.8 (s, C8z/9z), 71.6 (s, C8/9), 71.4 (s, C7z/10z), 70.3 (s, C7/10), 67.0 (s, CH_2), 66.3 (s, C3z/4z), 66.0 (s, C3/4), 62.6 (s, C2z/5z), 62.2 (s, C2/5), 51.5 (s, OCH_3), 48.3 (s, CH).

5. Experimenteller Teil

(100 MHz, CD₂Cl₂):

δ = 172.1 (s, CO_{Ester}), 168.7 (s, CONHz), 154.7 (s, CONH), 144.2 (s, C^{Fmoc}), 141.7 (s, C^{Fmoc}), 128.1 (s, C^{Fmoc}), 127.5 (s, C^{Fmoc}), 125.4 (s, C^{Fmoc}), 120.4 (s, C^{Fmoc}), 96.8 (s, C1z), 96.6 (s, C1), 78.9 (s, C6), 72.8 (s, C8z/9z), 72.5 (s, C6z), 71.5 (s, C8/9), 71.2 (s, C7z/10z), 69.9 (s, C7/10), 67.2 (s, CH₂), 66.5 (s, C3z/4z), 66.2 (s, C3/4), 63.3 (s, C2/5), 63.2 (s, C2z/5z), 51.9 (s, OCH₃), 47.6 (s, CH).

MS (FD): 708 [M⁺] (100), 1417 [2M⁺] (17)

EA: C₃₈H₃₂N₂O₅Fe₂ (Analysenbericht Heinze 9)

ber. C 64.43, H 4.55, N 3.95

gef. C 64.33, H 4.37, N 4.04

UV/Vis (CH₂Cl₂)

λ (nm)/ ϵ (M⁻¹ cm⁻¹): $\lambda_{\max}(\epsilon)$ = 290 (14250), 300 (13500), 449 (690).

IR (CsI)[cm⁻¹]: 3421 (w, NH), 3377 + 3320 (w, NH), 1735 (s, CO_{Carbamat}), 1713 (s, CO_{Ester}), 1700 (sh, CO_{Carbamat}), 1650 (s, CO_{Amid}), 1632 (s, CO_{Amid}), 1545 (m, CN).

IR (CH₂Cl₂)[cm⁻¹]: 3426 (w, NH), 3319 (w, NH), 1714 (s, CO_{Carbamat,Ester}), 1665 (s, CO_{Amid}).

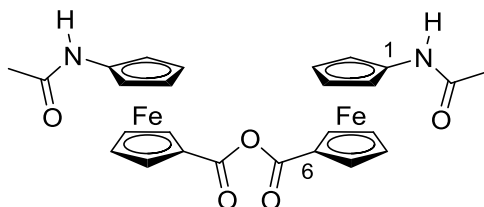
CV (CH₂Cl₂): $E_{1/2}$ = 50 mV, $E_{1/2}$ = 210 mV

Schmelzpunkt: 183-185°C

R_f (SiO₂): 0.43 (Et₂O)

5.5. Synthese der Fca-Anhydride

5.5.1. Synthese von Ac-11



Ansatz:	290 mg (1.01 mmol)	Ac-Fca-OH
	130 µl (1.00 mmol)	1-Chloro- <i>N,N</i> ,2-trimethyl-1-propenylamin
	500 µl (3.78 mmol)	2,4,6-Collidin
	20 ml	Dichlormethan (absolut)

Durchführung:

Ac-Fca-OH (290 mg, 1.01 mmol) wurde in Dichlormethan (20 ml) suspendiert und anschließend 1-Chloro-*N,N*,2-trimethyl-1-propenylamin (130 µl, 1.00 mmol) und 2,4,6-Collidin (0.5 ml, 3.78 mmol) zugetropft. Nach 5 h rühren wurde mit Dichlormethan verdünnt (50 ml) und die organische Phase mit wässriger gesättigter NaHCO₃-Lösung (2× 50 ml), wässriger 5 %iger-HCl (2× 50 ml), Wasser (1× 50 ml) und wässriger gesättigter NaCl-Lösung (1× 50 ml) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, wurde der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (Säule: SiO₂, 3 x 8 cm, CH₂Cl₂/Essigsäureethylester). Das Produkt wurde mit Essigsäureethylester/THF 10:1 eluiert.

Ausbeute: 85 mg (0.15 mmol, 30 %)

Aussehen: orange-roter Feststoff

Summenformel: C₂₆H₂₄O₅N₂Fe₂

5. Experimenteller Teil

Molmasse: 556.04 g mol⁻¹

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃):
 δ = 7.60 (s, 1H, NH), 4.87 (s, 2H, H7/10), 4.82 (s, 2H, H2/5),
4.62 (s, 2H, H8/9), 4.09 (s, 2H, H3/4), 2.11 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃):
 δ = 169.4 (s, CO_{Anhydrid}), 168.3 (s, CO_{Amid}), 97.1 (s, C1), 74.0 (s,
C8/9), 72.0 (s, C7/10), 69.9 (s, C6), 66.3 (s, C3/4), 63.3 (s, C2/5),
23.9 (s, CH₃)

MS (FD): 556 [M]⁺ (100)

EA: C₂₆H₂₄O₅N₂Fe₂ × C₃H₈CO₂ (Analysenbericht Heinze 96)
ber. C 55.93, H 5.00, N 4.35
gef. C 55.86, H 4.89, N 4.54

UV/Vis (CH₂Cl₂)

λ (nm)/ ϵ (M⁻¹ cm⁻¹): $\lambda_{\max}(\epsilon)$ = 461 (1100)

IR (CsI)[cm⁻¹]: 3285 (s, NH), 1765 (s, CO_{Anhydrid}), 1697 (s, CO_{Anhydrid}), 1666 (s,
CO_{Amid}), 1562 (s, CN).

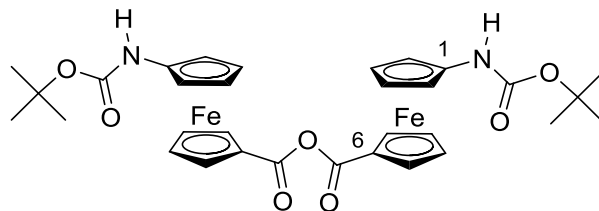
IR (CH₂Cl₂)[cm⁻¹]: 3429 (w, NH), 3346 (w, NH), 1770 (m, CO_{Anhydrid}), 1759 (sh,
CO_{Anhydrid}), 1686 (s, CO_{Amid}), 1540 (m, CN).

CV (CH₂Cl₂): Gaußentfaltung: $E_{1/2}$ = 165 mV, $E_{1/2}$ = 240 mV

Schmelzpunkt: 102-104°C,

R_f (SiO₂): 0.09 (Et₂O / CH₂Cl₂ 1:1)

5.5.2. Synthese von Boc-11



Ansatz:	390 mg (1.13 mmol)	Boc-Fca-OH
	150 µl (1.13 mmol)	1-Chloro- <i>N,N</i> ,2-trimethyl-1-propenylamin
	500 µl (3.78 mmol)	2,4,6-Collidin
	20 ml	Dichlormethan (absolut)

Durchführung:

Boc-Fca-OH (390 mg, 1.13 mmol) wurde in Dichlormethan (20 ml) vorgelegt und anschließend 1-Chloro-*N,N*,2-trimethyl-1-propenylamin (150 µl, 1.13 mmol) und 2,4,6-Collidin (0.5 ml, 3.78 mmol) zugetropft. Nach 16 h Rühren wurde mit Dichlormethan verdünnt (50 ml) und die organische Phase mit wässriger gesättigter NaHCO₃-Lösung (2× 50 ml), wässriger 5 %iger-Zitronensäure (3× 50 ml), Wasser (1× 50 ml) und wässriger gesättigter NaCl-Lösung (1× 50 ml) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, wurde der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (Säule: SiO₂, 3 x 10 cm, PE 40-60°C/Et₂O). Das Produkt wurde mit PE 40-60°C/Et₂O 1:2 eluiert.

Ausbeute: 205 mg (0.30 mmol, 54 %)

Aussehen: orange-farbenes Pulver

Summenformel: C₃₂H₃₆N₂O₇Fe₂

Molmasse: 672.33 g mol⁻¹

5. Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3):
 δ = 6.36 (br. s, 2H, NH), 4.84 (pt, 4H, H7/10), 4.70 (br. s, 4H, H2/5), 4.58 (pt, 4H, H8/9), 4.10 (pt, 4H, H3/4), 1.46 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CDCl_3):
 δ = 168.4 (s, $\text{CO}_{\text{Anhydrid}}$), 153.3 (s, $\text{CO}_{\text{Carbamat}}$), 98.8 (s, C1), 80.1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 74.0 (s, C8/9), 72.0 (s, C7/10), 69.9 (s, C6), 66.1 (s, C3/4), 62.2 (s, C2/5), 28.2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

MS (FD): 672 $[\text{M}]^+$ (100)

EA: $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_7\text{Fe}_2 \times \frac{1}{8} \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Analysenbericht Heinze 53)
ber. C 56.50, H 5.35, N 4.10
gef. C 56.43, H 5.52, N 4.00

UV/Vis (CH_2Cl_2)

λ (nm)/ ε ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 459$ (1130)

IR (CsI)[cm^{-1}]: 3321 (m, NH), 3298 (sh, NH), 1765 (s, $\text{CO}_{\text{Anhydrid}}$), 1709 (s, $\text{CO}_{\text{Anhydrid}}$), 1690 (s, $\text{CO}_{\text{Carbamat}}$), 1559 (s, CN).

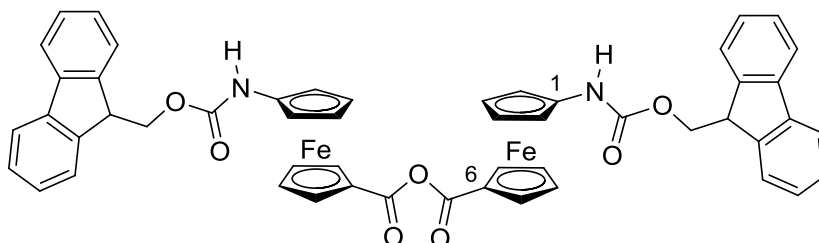
IR (CH_2Cl_2)[cm^{-1}]: 3431 (w, NH), 3348 (w, NH), 1766 (m, $\text{CO}_{\text{Anhydrid}}$), 1724 (s, $\text{CO}_{\text{Carbamat}}$), 1707 (s, $\text{CO}_{\text{Anhydrid}}$), 1535 (s, CN).

CV (CH_2Cl_2): Gaußentfaltung: $E_{1/2} = 150 \text{ mV}$, $E_{1/2} = 240 \text{ mV}$

Schmelzpunkt: 167-168°C

R_f (SiO_2): 0.73 (Et_2O / PE 40-60°C 8:2)

5.5.3. Synthese von Fmoc-11



Ansatz:

570 mg (1.22 mmol)	Fmoc-Fca-OH
160 μ l (1.21 mmol)	1-Chloro- <i>N,N</i> ,2-trimethyl-1-propenylamin
800 μ l (6.05 mmol)	2,4,6-Collidin
15 ml	Dichlormethan (absolut)

Durchführung:

Fmoc-Fca-OH (570 mg, 1.22 mmol) wurde in Dichlormethan (15 ml) vorgelegt und anschließend 1-Chloro-*N,N*,2-trimethyl-1-propenylamin (160 μ l, 1.21 mmol) und 2,4,6-Collidin (0.8 ml, 6.05 mmol) zugetropft. Nach 20 h Rühren wurde mit Dichlormethan verdünnt (50 ml) und die organische Phase mit wässriger gesättigter NaHCO_3 -Lösung (2 $\times$ 50 ml), wässriger 5 %iger-HCl (2 $\times$ 50 ml), Wasser (1 $\times$ 50 ml) und wässriger gesättigter NaCl-Lösung (1 $\times$ 50 ml) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, wurde der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (Säule: SiO_2 , 3 x 10 cm, PE 40-60°C / Et_2O). Das Produkt wurde mit Et_2O eluiert.

Ausbeute: 150 mg (0.16 mmol, 27 %)

Aussehen: orange-farbener Feststoff

Summenformel: $\text{C}_{52}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_7\text{Fe}_2$

Molmasse: 916.57 g mol^{-1}

5. Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3):
 δ = 7.74 (d, 4H, H^{Fmoc} , $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz), 7.64 (d, 4H, H^{Fmoc} , $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz), 7.37 (t, 4H, H^{Fmoc} , $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz), 7.29 (t, 4H, H^{Fmoc} , $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), 6.88 (br s, 2H, NH), 4.88 (s, 4H, H7/10), 4.75 (s, 4H, H2/5), 4.57 (s, 4H, H8/9), 4.38 (br s, 4H, CH_2), 4.21 (s, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, CH), 4.09 (s, 4H, H3/4).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CDCl_3):
 δ = 168.4 (s, $\text{CO}_{\text{Anhydrid}}$), 153.9 (s, $\text{CO}_{\text{Carbamat}}$), 143.8 (s, C^{Fmoc}), 141.3 (s, C^{Fmoc}), 127.7 (s, C^{Fmoc}), 127.1 (s, C^{Fmoc}), 125.2 (s, C^{Fmoc}), 119.9 (s, C^{Fmoc}), 98.2 (s, C1), 74.0 (s, C8/9), 72.1 (s, C7/10), 69.9 (s, C6), 67.0 (s, CH_2), 66.2 (s, C3/4), 62.3 (s, C2/5), 47.1 (s, CH).

MS (FD): 916 $[\text{M}]^+$ (100)

EA: $\text{C}_{52}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_7\text{Fe}_2 \times \frac{1}{2} \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (Analysenbericht Heinze 95)
ber. C 67.52, H 4.62, N 2.92
gef. C 67.59, H 4.95, N 2.93

UV/Vis (CH_2Cl_2)

λ (nm)/ ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 460$ (1070)

IR (CsI) [cm^{-1}]: 3395 (br. w, NH), 3331 (w, NH), 1767 (m, $\text{CO}_{\text{Anhydrid}}$), 1732 (s, $\text{CO}_{\text{Carbamat}}$), 1707 (vs, $\text{CO}_{\text{Anhydrid, Carbamat}}$), 1551 (m, CN), 827 (m)

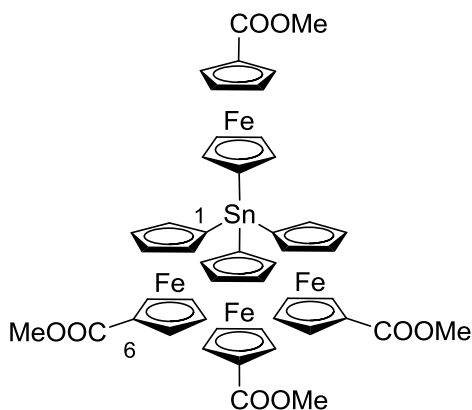
IR (CH_2Cl_2) [cm^{-1}]: 3424 (w, NH), 3327 (br. w, NH), 1763 (m, $\text{CO}_{\text{Anhydrid}}$), 1734 (s, $\text{CO}_{\text{Carbamat}}$), 1701 (s, $\text{CO}_{\text{Anhydrid, Carbamat}}$), 1543 (s, CN).

CV (CH_2Cl_2): Gaußentfaltung: $E_{1/2} = 190$ mV, $E_{1/2} = 250$ mV.

Schmelzpunkt: 158-161°C **R_f:** 0.51 (Et_2O / PE 40-60°C 8:2)

5.6. Synthese amid-/harnstoffverknüpfter Biferrocene

5.6.1. Synthese von 16



Ansatz: 4.84 g (15 mmol) I-Fn-COOMe **XXIX**
 10 g aktivierte Kupferbronze^[296]

Durchführung:

XXIX und aktivierte Kupferbronze wurden gut vermischt und in ein Schlenkrohr gegeben. Das Schlenkrohr wurde unter Argonatmosphäre auf 130°C für 18 h erhitzt. Der rote Rückstand wurde mit Dichlormethan extrahiert, bis die Extraktionslösung beinahe farblos war (3× 150 ml). Die organischen Extrakte wurden mit 5 %iger wässriger Ammoniak-Lösung (2× 100 ml), Wasser (2× 100 ml) und gesättigter wässriger NaCl-Lösung (1× 100 ml) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt. Die erste Bande eluierte mit CH₂Cl₂ (Edukt und debromiertes Edukt). Als zweites wurde **XXX** (1.95 g, 4.0 mmol, 53 %) eluiert (CH₂Cl₂/Essigsäureethylester 20:1) und zuletzt **16**.

Ausbeute: 135 mg (0.12 mmol, 3 %).

Aussehen: orange-farbenes Pulver

5. Experimenteller Teil

Summenformel: $\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{O}_8\text{Fe}_4\text{Sn}$

Molmasse: $1090.95 \text{ g mol}^{-1}$

^1H -NMR: (400 MHz, CDCl_3):
 $\delta = 4.71$ (s, 2H, H7/10), 4.54 (s, 2H, H3/4), 4.37 (s, 2H, H2/5),
4.15 (s, 2H, H8/9), 3.81 (s, 3H, CH_3).

^{13}C -NMR: (100 MHz, CDCl_3):
 $\delta = 171.9$ (s, CO_{Ester}), 75.4 (s, C3/4, $^3J(^{117,119}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 44.4 \text{ Hz}$),
73.3 (s, C2/5, $^3J(^{117,119}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 54.7 \text{ Hz}$), 71.9 (s, C8/9), 71.4 (s,
C6), 70.4 (s, C7/10), 69.7 (s, C1, $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 601 \text{ Hz}$,
 $^1J(^{117}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 574 \text{ Hz}$), 51.7 (s, CH_3).

^{119}Sn -NMR: $\delta = -65.3 \text{ ppm}$

MS (FD): $1092 [\text{M}]^+$ (100)

EA: (Analysenbericht Heinze 60)
ber. C 52.85, H 4.07
gef. C 52.59, H 4.18

CV(CH_2Cl_2): $E_{1/2} = 250 \text{ mV (1e}^-)$, $E_{1/2} = 380 \text{ mV (1e}^-)$, $E_{1/2} = 480 \text{ mV (2e}^-)$

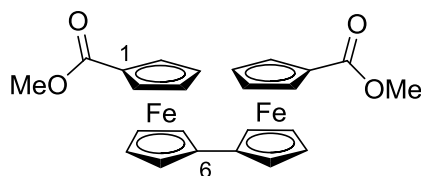
UV/Vis (CH_2Cl_2)

$\lambda \text{ (nm)}/ \epsilon \text{ (M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 228 (68870)$, 305 (6040), 448 (1110).

IR (CsI): 1719 (s, CO_{Ester})

Schmelzpunkt: $> 250^\circ\text{C}$

5.6.2. Synthese von XXX^[207, 297]



Ansatz: 10.6 g (19.71 mmol) (*n*-Bu₃Sn)-Fn-COOMe **1**
 4.75 g (23.2 mmol) Cu(NO₃)₂ × 3H₂O
 100 ml Dioxan

Durchführung:

1 wurde langsam zu einer Lösung aus Kupfer(II)nitrat in Dioxan getropft. Die Mischung färbte sich erst braun, dann rot, wobei ein roter Feststoff aus der Lösung ausfiel. Nach 1 h Rühren wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit CH₂Cl₂ aufgenommen und mit 5 %iger Ammoniak-Lösung (2× 50 ml), H₂O (1× 50 ml), 5 %iger wässriger HCl (2× 50 ml), H₂O (1× 50 ml), gesättigter wässriger NaCl-Lösung (1× 50 ml) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Alox gereinigt (Säule: Alox I, CH₂Cl₂). Das Produkt wurde mit CH₂Cl₂/Essigsäureethylester 20:1 eluiert.

Ausbeute: 4.07g (8.37 mmol, 85 %)

Aussehen: roter, kristalliner Feststoff

Summenformel: C₂₄H₂₂O₄Fe₂

Molmasse: 486.13 g mol⁻¹

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃):
 δ = 4.60 (br. s, 4H, H2/5), 4.36 (s, 4H, H7/10), 4.24 (s, 4H, H8/9),
 4.20 (s, 4H, H3/4), 3.62 (s, CH₃).

5. Experimenteller Teil

^{13}C -NMR: (100 MHz, CDCl_3):
 δ = 171.2 (s, CO_{Ester}), 83.9 (s, C6), 72.4 (s, C1), 72.2 (s, C2/5),
71.1 (s, C3/4), 69.4 (s, C8/9), 67.5 (s, C7/10), 51.4 (s, CH_3).

MS (FD): 486 $[\text{M}]^+$ (100)

EA: $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Fe}_2$ (Analysenbericht Heinze 63)
ber. C 59.30, H 4.56
gef. C 58.95, H 4.56

UV/Vis (CH_2Cl_2)

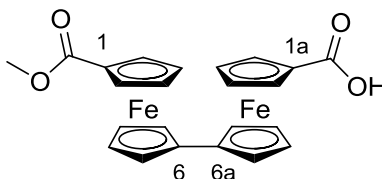
λ (nm)/ ε ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon)$ = 300 (11070), 459 (990).

IR (CsI) [cm^{-1}]: 1706 (CO_{Ester})

CV (CH_2Cl_2): $E_{1/2}$ = 155 mV, $E_{1/2}$ = 530 mV

R_f (SiO_2): 0.64 (CH_2Cl_2 / EE 10:1)

5.6.3. Synthese von 17a



Ansatz:	3.90 g (8 mmol)	MeOOC-FnFn-COOMe XXX
	345 mg (8 mmol)	NaOH
	150 ml	Dioxan/MeOH/H ₂ O (3:1:1)

Durchführung:

XXX wurde in einem Dioxan/Ethanol/Wasser-Gemisch unter Rühren gelöst. Anschließend wurden Natriumhydroxid in Wasser zugegeben. Die Reaktion wurde über Nacht bei 50° C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Wasser versetzt und mit 6N HCl auf pH 2 eingestellt. Die wässrige Lösung wurde anfangs mit Essigsäureethylester und später mit einem Gemisch aus Essigsäureethylester und THF extrahiert, um das ausgefallene Produkt vollständig in die organische Phase zu überführen. Die organische Phase wurde nach Separation von der wässrigen Phase mit einer konz. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an Kieselgel 60 über eine kurze Säule aufgereinigt. Mit Dichlormethan/Essigsäureethylester 20:1 eluierte das Edukt **XXX**, das Produkt mit Dichlormethan/Essigsäureethylester 5:1 → Essigsäureethylester/THF.

Ausbeute: 1.70 g (3.60 mmol, 45 %)

Aussehen: orange-farbener Feststoff

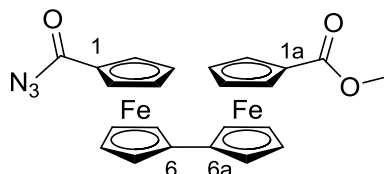
Summenformel: C₂₃H₂₀O₄Fe₂

Molmasse: 472.09 g mol⁻¹

5. Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$:	(400 MHz, $[\text{D}]_8\text{-THF}$): δ = 4.53 (pt, 2H, H2/5, H2a/5a), 4.49 (pt, 2H, H2/5, H2a/5a), 4.44 (pt, 2H, H^{Fulv}), 4.40 (pt, 2H^{Fulv}), 4.21 (pt, 2H, H^{Fulv}), 4.18 (pt, 2H, H3/4, H3a/4a), 4.13 (pt, 2H, H3/4, H3a/4a), 3.58 (s, 3H, OCH_3).
$^{13}\text{C-NMR}$:	(100 MHz, CDCl_3): δ = 171.8 (s, COOH), 170.9 (s, CO_{Ester}), 85.7 (s, C6, C6a), 84.9 (s, C6, C6a), 73.7 (s, C1, C1a), 73.6 (s, C1, C1a), 73.0 (s, C2/5, C2a/5a), 72.7 (s, C2/5, C2a/5a), 72.2 (s, C3/4, C3a/4a), 71.8 (s, C3/4, C3a/4a), 70.4 (s, C^{Fulv}), 70.1 (s, C^{Fulv}), 68.9 (s, C^{Fulv}), 68.6 (s, C^{Fulv}), 51.3 (s, OCH_3).
MS (FD):	472 $[\text{M}]^+$ (100)
IR (CsI)[cm^{-1}]:	3452 (m, OH), 1708 (s, CO_{Ester}), 1670 (s, $\text{CO}_{\text{Säure}}$), 824 (m, C-H)
R_f (SiO_2):	0.32 (CH_2Cl_2 / THF 10:1)

5.6.4. Synthese von 17b



Ansatz:	1.41 g (3 mmol)	MeOOC-FnFn-COOH 17a
	1 ml (15 mmol)	Oxalylchlorid
	1 Tropfen	DMF
	40 ml	Dichlormethan (absolut)
	0.90 g (15 mmol)	Natriumazid
	5 mg	[<i>n</i> -Bu ₄ N][Br]
	50 ml	Dichlormethan

Durchführung:

17a wurde in Dichlormethan suspendiert und Oxalylchlorid und 1 Tropfen DMF bei 0°C zugegeben. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und das Lösungsmittel erneut abdestilliert, um überschüssiges Oxalylchlorid zu entfernen. Der rote Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst und [*n*-Bu₄N][Br] als Phasentransferkatalysator zugegeben. Anschließend wurde die wässrige Natriumazid-Lösung zugetropft und die Suspension 3 h bei 20°C gerührt. Es wurde mit CH₂Cl₂ (100 ml) und NaHCO₃ (50 ml) verdünnt, und die organische Phase abgetrennt und mit gesättigter NaCl-Lösung (1× 50 ml) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels, wurde das Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Essigsäureethylester 30:1 eluiert. Als Nebenprodukt konnte das Säurediazid **18a** isoliert werden, das dem Produkt voraus lief.

Ausbeute: 900 mg (1.81 mmol, 60 %)

Aussehen: rötlich glänzender Feststoff

5. Experimenteller Teil

Summenformel: $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{N}_3$ **R_f (SiO₂):** 0.27 (CH₂Cl₂ / EE 30:1)

Molmasse: 497.10 g mol⁻¹

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃):
 δ = 4.65 (pt, 2H, H2/5, H2a/5a), 4.61 (pt, 2H, H2/5, H2a/5a), 4.43 (pt, 2H, H^{Fulv}), 4.38 (pt, 2H, H^{Fulv}), 4.34 (pt, 2H, H3/4, H3a/4a), 4.29 (pt, 2H, H3/4, H3a/4a), 4.27 (pt, 2H, H^{Fulv}), 4.22 (pt, 2H, H^{Fulv}), 3.63 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃):
 δ = 175.7 (s, CON₃), 171.1 (s, CO_{Ester}), 84.9 (s, C6/6a), 82.7 (s, C6/6a), 73.6 (s, C1a), 73.3 (s, C2/5, C2a/5a), 72.5 (s, C1), 72.1 (s, C2/5, C2a/5a), 71.1+71.1 (s, C3/4, C3a/4a), 69.7 (s, C^{Fulv}), 69.5 (s, C^{Fulv}), 67.6 (s, C^{Fulv}), 67.4 (s, C^{Fulv}), 51.4 (s, OCH₃).

MS (FD): 497 (100) [M]⁺, 469 (3) [M-N₂]⁺.

EA: $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{N}_3$ (Analysenbericht Heinze 62)
ber. C 55.57, H 3.85, N 8.45
gef. C 55.44, H 4.02, N 8.34

UV/Vis (CH₂Cl₂)

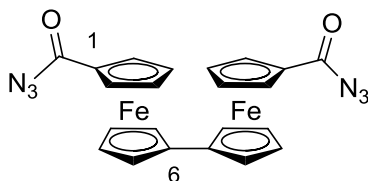
λ (nm)/ ϵ (M⁻¹ cm⁻¹): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 299$ (11400), 469 (1425).

IR (CsI)[cm⁻¹]: 2135 (s, N₃), 1710 (s, CO_{Ester}), 1679 (s, CO_{Azid}).

IR (CH₂Cl₂)[cm⁻¹]: 2136 (s, N₃), 1710 (s, CO_{Ester}), 1681 (s, CO_{Azid}).

CV(CH₂Cl₂): $E_{1/2} = 195$ mV, $E_{1/2} = 575$ mV

Schmelzpunkt: Zersetzung > 100°C

5.6.5. Synthese von 18a

Ansatz: siehe 5.6.4.

Durchführung: siehe 5.6.4.

Ausbeute: 20 mg (0.04 mmol, 8 %)

Aussehen: pink-farbener, glänzender Feststoff

Summenformel: C₂₂H₁₆Fe₂O₂N₆

Molmasse: 508.09 g mol⁻¹

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃):
δ = 4.66 (pt, 4H, H_{2/5}), 4.43 (pt, 4H, H^{Fulv}), 4.36 (pt, 4H, H_{3/4}),
4.31 (pt, 4H, H^{Fulv}).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃):
δ = 175.6 (s, CON₃), 83.8 (s, C₆), 73.7 (s, C₁), 73.3 (s, C_{2/5}),
71.2 (s, C_{3/4}), 69.8 (s, C_{8/9}), 67.6 (s, C_{7/10}).

MS (FD): 508 (100) [M]⁺

EA: (Analysenbericht Heinze 61)
ber. C 52.01, H 3.17, N 16.54
gef. C 51.70, H 3.35, N 16.48

5. Experimenteller Teil

UV/Vis (CH₂Cl₂)

λ (nm)/ ϵ (M⁻¹ cm⁻¹): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 299$ (11270), 344 (5960), 474 (1795).

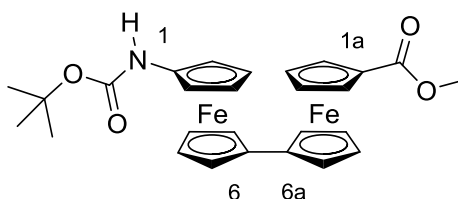
IR (CsI)[cm⁻¹]: 2135 (s, N₃), 1681 (s, CO_{Azid}).

CV(CH₂Cl₂): $E_{1/2} = 260$ mV, $E_{1/2} = 610$ mV

Schmelzpunkt: Zersetzung > 130°C

R_f (SiO₂): 0.42 (CH₂Cl₂ / EE 30:1)

5.6.6. Synthese von Boc-19-OMe



Ansatz:	500 mg (1 mmol)	MeOOC-FnFn-CON ₃ 17b
	7 ml (74 mmol)	<i>t</i> -Butanol
	20 ml	Toluol (absolut)

Durchführung:

17b wurde in einem Toluol/*t*-Butanol Gemisch gelöst, auf 105°C erhitzt und 4 h lang gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels, wurde der dunkelbraune Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel 60 aufgereinigt. Das Produkt wurde mit Dichlormethan/Essigsäureethylester 18:1 eluiert. Als Nebenprodukt wurde mit CH₂Cl₂/THF das Harnstoffderivat **20** eluiert (5 %).

Ausbeute: 460 mg (0.86 mmol, 86 %)

Aussehen: orange glänzender Feststoff

Summenformel: C₂₇H₂₉Fe₂O₄N

Molmasse: 543.23 g mol⁻¹

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃):
 δ = 5.19 (br. s, 1H, NH), 4.65 (pt, 2H, H2a/5a), 4.36 (m, 4H, H8/9, H8a/9a), 4.25 (pt, 2H, H7a/10a), 4.24-4.23 (m, 4H, H2/5, H3a/4a), 4.21 (pt, 2H, H7/10), 3.81 (pt, 2H, H3/4), 3.64 (s, 3H, CH₃), 1.46 (pt, 9H, C(CH₃)₃).

5. Experimenteller Teil

^{13}C -NMR: (100 MHz, CDCl_3):
 $\delta = 171.3$ (CO_{Ester}), 153.2 ($\text{CO}_{\text{Carbamat}}$), 95.4 (C1), 85.3 (C6a), 82.0 (C6), 79.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)$), 72.4 (C1a), 72.2 (C3a/4a), 71.0 (C2a/5a), 69.5 (C7a/10a), 68.9 (C7/10), 67.1 (C8/9), 67.0 (C8a/9a), 65.4 (C3/4), 62.2 (C2/5), 51.4 (OCH_3), 28.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

MS (FD): $543 [\text{M}]^+$ (100)

EA: $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{N}$ (Analysenbericht Heinze 57)
ber. C 59.70, H 5.38, N 2.58
gef. C 59.67, H 5.59, N 2.58

UV/Vis (CH_2Cl_2)

λ (nm)/ ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 457$ (970)

IR (CsI) [cm^{-1}]: 3350 (m, NH), 1718 (s, CO_{Ester}), 1701 (s, $\text{CO}_{\text{Carbamat}}$), 1547 (m, CN).

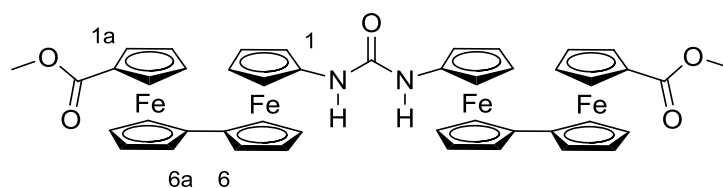
IR (CH_2Cl_2) [cm^{-1}]: 3434 (w, NH), 3395 (vw, NH), 1713 (br. m, $\text{CO}_{\text{Carbamat, Ester}}$).

CV (CH_2Cl_2): $E_{1/2} = -170 \text{ mV}$, $E_{1/2} = 425 \text{ mV}$

Schmelzpunkt: Zersetzung $> 170^\circ\text{C}$

R_f (SiO_2): 0.15 (CH_2Cl_2 / EE 30:1), 0.42 (CH_2Cl_2 / EE 10:1)

5.6.8. Synthese von 20



Ansatz: 470 mg (0.95 mmol) MeOOC-FnFn-CON₃ **17b**
 7 ml *t*-Butanol
 40 ml Toluol

Durchführung:

17b wurde in einem Toluol gelöst, auf 105°C erhitzt und 1.5 h lang gerührt. Es wurde *t*-Butanol zugegeben und 2 h bei 60°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels, wurde der dunkelbraune Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel 60 aufgereinigt. Das Produkt wurde mit CH₂Cl₂/THF eluiert.

Ausbeute: 352 mg (0.38 mmol, 81 %)

Aussehen: ocker-farbener Feststoff

Summenformel: C₄₅H₄₀Fe₄O₅N₂

Molmasse: 912.21 g mol⁻¹

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃):
 δ = 5.24 (br. s, 1H, NH), 4.63 (pt, 2H, H2a/5a), 4.35 (s, 2H, H8/9), 4.33 (pt, 2H, H8a/9a), 4.24-4.20 (m, 6H, H7a/10a, H7/10, H3a/4a), 4.16 (s, 2H, H2/5), 3.86 (s, 2H, H3/4), 3.62 (s, 3H, OCH₃).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃):

5. Experimenteller Teil

δ = 171.2 (CO_{Ester}), 154.0 (CO_{Harnstoff}), 94.7 (C1), 84.9 (C6a), 82.4 (C6), 72.5 (C1a), 72.3 (C3a/4a), 71.1 (C2a/5a), 69.5 (C7a/10a), 69.1 (C7/10), 67.2 (C8/9), 67.1 (C8a/9a), 66.2 (C3/4), 63.9 (C2/5), 51.5 (OCH₃).

MS (FD): 912 [M]⁺ (100), 935 [M+Na]⁺ (1)

EA: (Analysenbericht Heinze 58)
ber. C 59.25, H 4.42, N 3.07
gef. C 59.03, H 4.79, N 3.10

UV/Vis (CH₂Cl₂)

λ (nm)/ ϵ (M⁻¹ cm⁻¹): 457 (1990)

IR (CsI)[cm⁻¹]: 3301 (m, NH), 1711 (s, CO_{Ester}), 1638 (s, CO_{Harnstoff}), 1565 (s, CN), 825 (m, C-H)

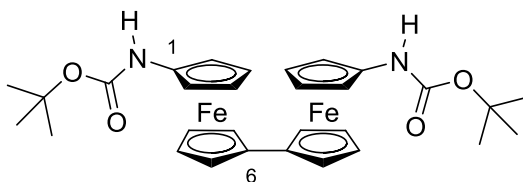
IR (CH₂Cl₂)[cm⁻¹]: 3419 (w, NH), 3396 (w, NH), 1709 (br. m CO_{Ester}), 1688 (m, CO_{Harnstoff})

CV(CH₂Cl₂): $E_{1/2} = -260$ mV, $E_{1/2} = -120$ mV, $E_{1/2} = 420$ mV

Schmelzpunkt: 195-196°C

R_f (SiO₂): 0.02 (CH₂Cl₂ / EE 10:1)

5.6.9. Synthese von 18b



Ansatz: 170 mg (0.33 mmol) $\text{N}_3\text{OC-FnFn-CON}_3$ **18a**
 2 ml (21 mmol) *t*-Butanol
 10 ml Toluol (absolut)

Durchführung:

18a wurde in einem Toluol/*t* Butanol Gemisch gelöst, auf 105°C erhitzt und 4 h lang gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels, wurde der dunkelbraune Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel 60 aufgereinigt. Das Produkt wurde mit Dichlormethan/Essigsäureethylester 10:1 eluiert.

Ausbeute: 80 mg (0.13 mmol, 40 %)

Aussehen: orange gelber Feststoff

Summenformel: $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_4$

Molmasse: $600.32 \text{ g mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3):
 $\delta = 5.18$ (br. s, 2H, NH), 4.34 (s, 4H, H7/10), 4.27 (br. s, 4H, H2/5), 4.22 (s, 4H, H8/9), 3.84 (s, 4H, H3/4), 1.45 (pt, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CDCl_3):

5. Experimenteller Teil

δ = 153.3 (CO_{Carbamat}), 95.2 (C1), 83.2 (C6), 79.6 (C(CH₃)), 69.0 (C7/10), 66.5 (C8/9), 65.4 (C3/4), 62.5 (C2/5), 28.3 (C(CH₃)₃).

MS (FD): 600 [M⁺] (100)

EA: (Analysenbericht Heinze 67)
ber. C 60.02, H 6.04, N 4.67
gef. C 60.02, H 6.35, N 4.46

UV/Vis (CH₂Cl₂)

λ (nm)/ ϵ (M⁻¹ cm⁻¹): $\lambda_{\max}(\epsilon)$ = 454 (850)

IR (CsI)[cm⁻¹]: 3300 (s, NH), 1699 (s, CO_{Carbamat}), 1563 (s, CN)

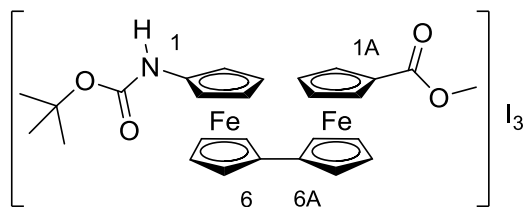
IR (CH₂Cl₂)[cm⁻¹]: 3435 (w, NH), 3387 (w, NH), 1720 (s, CO_{Carbamat}), 1533 (s, CN)

CV(CH₂Cl₂): $E_{1/2}$ = - 225 mV, $E_{1/2}$ = 100 mV

Schmelzpunkt: Zersetzung > 180°C

R_f (SiO₂): 0.20 (CH₂Cl₂ / EE 30:1), 0.49 (CH₂Cl₂ / EE 10:1)

5.6.10. Synthese von $[Boc-19-OMe]I_3$



Ansatz:	145 mg (0.27 mmol)	Boc-19-OMe
	140 mg (0.55 mmol)	Iod
	40 ml	Dichlormethan

Durchführung:

Boc-19-OMe wurde in Dichlormethan gelöst, und Iod als Feststoff zugegeben. Nach 1 h Rühren, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Diethylether versetzt und das Lösungsmittel abdekantiert. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Danach wurde das braune Pulver im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 214 mg (0.23 mmol, 86 %), bräunlicher Feststoff

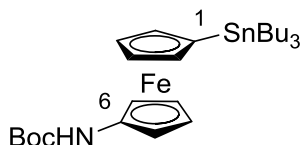
Summenformel: $C_{27}H_{29}Fe_2O_4NI_3$

Molmasse: $923.94 \text{ g mol}^{-1}$

EA: (Analysenbericht Heinze 68) $C_{27}H_{29}Fe_2O_4NI_3 \times \frac{1}{4} I_2$
 ber. C 32.84, H 2.96, N 1.42
 gef. C 33.21, H 3.10, N 1.34

IR (CsI)[cm^{-1}]: 3239 (w, NH), 1723 (s, CO_{Ester}), 1677 (s, $CO_{Carbamat}$), 1545 (s, CN), 1531 (s, CN), 838 (m, C-H), 815 (sh, C-H)

IR (CH_2Cl_2)[cm^{-1}]: 3397 (w, NH), 1740 + 1715 (m, $CO_{Ester,Carbamat}$)

5.6.11. Synthese von 21

Ansatz:	6.8 g (8.6 mmol)	1,1'-Di(<i>n</i> -tributylstannyl)ferrocen
	3.6 ml (8.6 mmol)	<i>n</i> -BuLi (2.5 molar)
	50 ml	THF
	2.2 g (17.2 mmol)	<i>O</i> -Benzylhydroxylamin
	11 ml (17.2 mmol)	MeLi (1.6 molar)
	20 ml	THF
	1 ml	Pyridin
	5 g (23.2 mmol)	Boc ₂ O

Durchführung:

n-BuLi wurde zu einer Lösung von 1,1'-Di(*n*-tributylstannyl)ferrocen in THF bei -78°C über 15 Minuten zugetropft. Nach weiteren 45 min Rühren bei -78°C fiel ein orange farbener Feststoff aus. In einem separaten Kolben wurde *O*-Benzylhydroxylamin in THF gelöst und MeLi bei -78°C zugetropft. Die orange-farbene Suspension wurde zu der *O*-Benzylhydroxylamin-Lösung bei -78°C langsam überkanüliert, und die Mischung langsam über 2h auf 0°C aufgetaut. Anschließend wurde die Mischung direkt mit Pyridin und Boc₂O eine Stunde reagieren gelassen, wobei auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Es wurde Wasser und Diethylether zugegeben, und die organische Phase abgetrennt und mit gesättigter wässriger NaHCO₃-Lösung (2× 50 ml), H₂O (1× 50 ml), 5 %iger wässriger HCl (2× 50 ml), H₂O (1× 50 ml), gesättigter wässriger NaCl-Lösung (1× 50 ml) gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbliebene Benzylalkohol wurde als Azeotrop mit Wasser abdestilliert (Siedepunkt 99°C, 9 % Benzylalkohol / 91 % Wasser). Anschließend wurde restliches Wasser als Azeotrop mit Toluol entfernt.

Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Alox gereinigt (Säule: Alox I, PE 40-60°C/Diethylether). Das Produkt wurde mit CH₂Cl₂/Essigsäureethylester 2:1 eluiert.

Ausbeute: 1.2 g (2.0 mmol, 23 %)

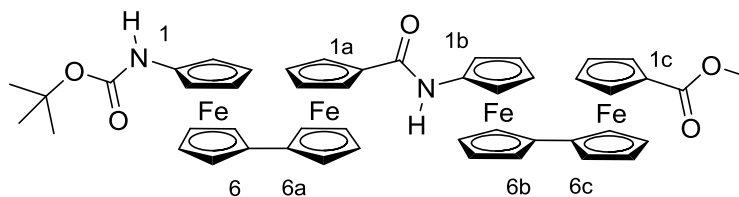
Aussehen: orange farbener Feststoff

Summenformel: C₂₇H₄₅FeNO₂Sn

Molmasse: 590.21 g mol⁻¹

FD: 591 [M]⁺ (100), 1181 [2M]⁺ (21)

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃):
δ = 5.63 (s, 1H, NH), 4.38 (s, 2H, H2/5), 4.33 (s, 2H, H7/10), 4.00 (s, 2H, H8/9), 3.88 (s, 2H, H3/4), 1.63-1.48 (m, 6H, SnCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.50 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.42-1.30 (m, 6H, SnCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.10-0.98 (m, 6H, SnCH₂CH₂CH₂CH₃), 0.96-0.87 (m, 9H, SnCH₂CH₂CH₂CH₃).

5.6.12. Synthese von Boc-22-OMe

Ansatz:	1. Kolben	220 mg (0.4 mmol)	Boc-19-OH
		55 µl (0.4 mmol)	Ghosez Reagenz
		10 ml	Dichlormethan
	2. Kolben	225 mg (0.4 mmol)	Boc-19-OMe
		6 ml	Trifluoressigsäure
		4 ml	Dichlormethan
		140 µl (1.0 mmol)	Triethylamin

Durchführung:

Boc-19-OH wurde in Dichlormethan suspendiert und mit Ghosez-Reagenz in situ aktiviert. In einem zweiten Kolben wurde **Boc-19-OMe** in Dichlormethan (4 ml) gelöst und mit Trifluoressigsäure (6 ml) bei 0°C versetzt und die rote Lösung 40 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Trifluoressigsäure im Vakuum entfernt. Triethylamin wurde unter Eiskühlung zugegeben und die Lösung langsam zur aktivierten Säure getropft. Nach 16 h Rühren bei 20°C wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan (100 ml) verdünnt und mit gesättigter wässriger NaHCO₃-Lösung (50 ml), mit 5 %iger wässriger Zitronensäure und mit einer gesättigten wässrigen NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (Säule: SiO₂, 3 x 12 cm, CH₂Cl₂). Das Produkt wurde mit Essigsäureethylester eluiert.

Ausbeute: 86 mg (0.09 mmol, 22 %)

Aussehen: ocker farbener Feststoff

Summenformel: C₄₈H₄₆Fe₄N₂O₅

Molmasse:	954.27 g mol ⁻¹
¹H-NMR:	(400 MHz, [D] ₇ -DMF): δ = 8.76 (s, 1H, NHb), 8.22 (s, 1H, NH), 4.73 (pt, 2H, H2a/5a), 4.62 (pt, 2H, H2b/5b), 4.56 (pt, 2H, H2c/5c), 4.53 (pt, 2H, H ^{Fulv}), 4.50 (pt, 2H, H ^{Fulv}), 4.46 (m, 4H, H ^{Fulv}), 4.40 (br. s, 2H, H2/5), 4.30 (pt, 2H, H7c/10c), 4.25 (m, 4H, H ^{Fulv}), 4.20 (pt, 2H, H ^{Fulv}), 4.18 (m, 4H, H7a/10a, H ^{Fulv}), 3.81 (pt, 2H, H3b/4b), 3.76 (pt, 2H, H3/4), 3.63 (s, 3H, CH ₃), 1.46 (s, 9H, C(CH ₃) ₃).
¹³C-NMR:	(100 MHz, [D] ₇ -DMF): δ = 170.9 (s, CO _{Ester}), 167.8 (s, CONHb), 153.7 (s, CONH), 98.4 (s, C1), 97.9 (s, C1b), 86.6 (s, C _q ^{Fulv}), 85.9 (s, C _q ^{Fulv}), 83.7 (s, C _q ^{Fulv}), 82.7 (s, C _q ^{Fulv}), 78.7 (s, C(CH ₃) ₃), 78.0 (s, C1a), 72.7 (s, C1c), 72.4 (s, C3c/4c), 72.1 (s, C3/4), 71.1 (s, C2c/5c), 69.7 (s, C2a/5a), 69.4 (s, C ^{Fulv}), 69.1 (s, C ^{Fulv}), 68.3 (s, C ^{Fulv}), 68.0 (s, C ^{Fulv}), 67.9 (s, C ^{Fulv}), 67.8 (s, C ^{Fulv}), 67.6 (s, C ^{Fulv}), 65.5 (s, C3b/4b), 65.1 (s, C3/4), 62.1 (s, C2b/5b), 61.2 (s, C2/5), 51.2 (s, CH ₃), 28.2 (s, C(CH ₃) ₃).
MS (FD):	954 [M] ⁺ (100), 880 [M-C ₄ H ₁₀ O] ⁺ (60), 854 [M-C ₅ H ₈ O ₂] ⁺ (5)
EA:	(Analysenbericht Heinze 97) ber. C 60.41, H 4.86, N 2.94 gef. C 60.28, H 4.93, N 2.67
UV/Vis (CH₂Cl₂)	
λ (nm)/ ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹):	456 (2175)
IR (CsI)[cm⁻¹]:	3418 (m, NH), 3343 (br. w, NH), 1713 + 1703 (s, CO _{Ester,Carbamat}), 1647 (m, CO _{Amid}), 1542 (s, CN), 816 (m, C-H).

5. Experimenteller Teil

IR (CH₂Cl₂)[cm⁻¹]: 3439 (w, NH), 1710 (s, CO_{Ester,Carbamat}), 1666 (w, CO_{Amid}), 1539 (s, CN).

CV (CH₂Cl₂): $E_{1/2} = -180 \text{ mV}$, $E_{1/2} = 460 \text{ mV}$

Schmelzpunkt: Zersetzung > 180°C

R_f (SiO₂): 0.06 (CH₂Cl₂ / EE 10:1)

5.7. *Synthese amidverknüpfter Oligoferrocene an der Festphase*

Allgemeine Synthesevorschrift:

Alle Reaktionen wurden in einem Überkopfschüttler der Firma Bruker durch manuelle Festphasensynthese in einem 100 ml Festphasenkolben mit Schliffolive und Hahn und Auslass mit Fritte (Pore II) durchgeführt.

Quellen:

Das Harz wurde 5 min in Dichlormethan gequollen und anschließend mit DMF (2×) und mit Dichlormethan (3×) gewaschen.

Kupplung an den Wang-Linker:

Für die direkte Anbindung von Glycin an den Wang-Linker, wurde Fmoc-Gly-Cl mit Pyridin 1 h lang mit dem Harz umgesetzt (2×). Für die direkte Anbindung der Fca an den Wang-Linker, wurde in einem separaten Schlenkkolben Fmoc-Fca-OH in wenig Dichlormethan suspendiert und Ghosez-Reagenz bei Raumtemperatur zugegeben und 30-60 min aktiviert, wobei ein Farbumschlag von orange nach rot beobachtet wurde. Die Reaktionsmischung wurde mit DMAP zum Harz in den Festphasenkolben gegeben und 18 h im Überkopfschüttler umgesetzt.

Kupplung an Fca-Einheiten:

Die Aktivierung erfolgte analog zur direkten Anbindung der Fca an den Wang-Linker. Einzig wurde 2,4,6-Collidin als Base im Überschuss verwendet statt DMAP.

Waschen:

Nach jedem Kupplungs-, Entschützungs- oder Acetylierungsschritt wurde das Harz jeweils dreimal mit DMF und dreimal mit Dichlormethan (je 20 ml) gewaschen, um überschüssige Reagenzien zu entfernen. Bei jedem Waschschrift wurde das Harz 3 min in einem Überkopfschüttler geschüttelt.

Entschützung:

5. Experimenteller Teil

Die Fmoc-Schutzgruppe wurde mit 25 %igen Piperidin-Lösung in DMF/CH₂Cl₂ (9:1) abgespalten (2× 30 min), welche vor der Entschützung frisch hergestellt wurde.

Acylierung:

Zur Acetylierung der freien *N*-Termini wurde das Harz 2× mit einer Mischung aus Acetanhydrid und Pyridin (10:1, 11 ml) versetzt und 30 min geschüttelt.

Abspaltung:

Das Produkt wurde durch Zugabe von 60-70 %iger Trifluoressigsäure in Dichlormethan (20 ml) vom Harz abgespalten. Nach 1 h war die Abspaltung fast vollständig erfolgt und die rote Lösung wurde im Vakuum eingeeengt. Um restliche Trifluoressigsäure zu entfernen, wurde mit Dichlormethan verdünnt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt (3×). Der Rückstand wurde mit Diethylether gefällt und im Vakuum getrocknet.

Methylester-Bildung:

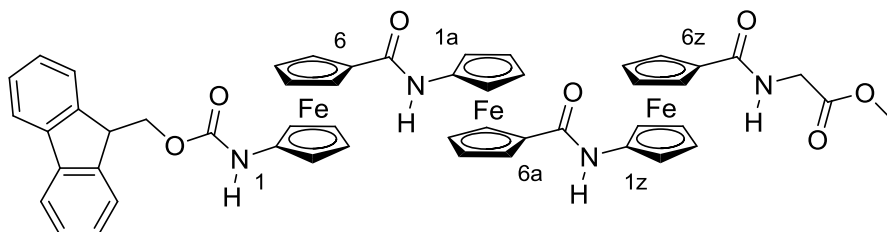
Aufgrund der schlechten Löslichkeit der mehrkernigen Verbindungen, wurden die Säuren in die entsprechenden Methylester überführt. Dazu wurde das Rohprodukt in Toluol/Methanol (7:3, 10 ml) suspendiert und Trimethylsilyldiazomethan (5 Äq, 2 M in Diethylether) zugegeben und 3 h bei 20°C umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde an Kieselgel 60 chromatographiert und das Produkt mit CH₂Cl₂/THF oder THF/Methanol eluiert.

Bestimmung der Beladung:

Die Beladung des Harzes wurde indirekt durch die Abspaltung der Fmoc-Schutzgruppe UV-spektroskopisch verfolgt. Dazu wurde eine Probe des Harzes in eine 1 cm UV-Küvette gegeben und mit 3 ml der Entschützung-Lösung (20 % Piperidin in DMF) versetzt. Eine weitere Küvette wurde mit reiner Entschützung-Lösung versetzt und als Referenz verwendet. Es wurde die Absorption bei 290 nm beobachtet, die durch das bei der Entschützung entstehende 9-(1-Piperidinylmethyl)fluoren hervorgerufen wird.^[66] Die Beladung wurde wie folgt bestimmt:

$$\text{Beladung (mmol g}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Absorption} \times 1000 \times \text{Lösungsmittelmenge (ml)}}{5253 \times \text{Menge des Harzes (mg)}}$$

5.7.1. Synthese von Fmoc-12-OMe



Ansatz:	1 g (0.28-0.29 mmol g ⁻¹)	Tentagel S-PHB
	2× 190 mg (0.60 mmol)	Fmoc-Gly-Cl
	2× 0.40 ml (4.95 mmol)	Pyridin
	3× 250 mg (0.53 mmol)	Fmoc-Fca-OH
	3× 75 µl (0.55 mmol)	Ghosez-Reagenz
	2× 300 µl (2.27 mmol)	2,4,6-Collidin
Durchführung:	siehe allgemeine Synthesevorschrift (Abschnitt 5.7.)	
Ausbeute:	28 mg (0.03 mmol, 10 %), orange-farbener Feststoff	
Summenformel:	C ₅₁ H ₄₄ N ₄ O ₇ Fe ₃	R_f (SiO₂): 0.14 (CH ₂ Cl ₂ /EE 6:4)
Molmasse:	992.45 g mol ⁻¹	
¹H-NMR:	(400 MHz, [D] ₈ -THF):	
	δ = 9.43 (s, 1H, NH _z), 8.87 (s, 1H, NH _a), 8.51 (s, 1H, NH), 7.88 (t, 1H, NH _{Gly} , ³ J _{HH} = 5.9 Hz), 7.78 (d, 2H, H ^{Fmoc} , ³ J _{HH} = 6.9 Hz), 7.65 (d, 2H, H ^{Fmoc} , ³ J _{HH} = 6.5 Hz), 7.35 (t, 2H, H ^{Fmoc} , ³ J _{HH} = 7.4 Hz), 7.27 (dt, 2H, H ^{Fmoc} , ³ J _{HH} = 7.4 Hz), 4.96 (pt, 2H, H _{2z} /5 _z), 4.78 (pt, 2H, H ₇ /10), 4.76 (pt, 2H, H _{7z} /10 _z), 4.73 (pt, 2H, H _{2a} /5 _a), 4.69 (pt, 2H, H _{7a} /10 _a), 4.57 (s, 2H, H ₂ /5), 4.44 (d, 2H, CH ₂ , J = 6.2 Hz), 4.36 (pt, 2H, H _{8a} /9 _a), 4.35-4.32 (m, 4H, H ₈ /9, H _{8z} /9 _z), 4.22 (t, 1H, CH, ³ J _{H,H} = 6.2 Hz), 4.15 (pt, 2H, H _{3a} /4 _a),	

4.09 (pt, 4H, H3/4, H3z/4z), 4.00 (d, 2H, CH_{2,Gly}, ³J_{H,H} = 6.0 Hz), 3.67 (s, 3H, OCH₃).

¹³C-NMR: (100 MHz, [D]₈-THF):
 δ = 171.6 (s, CO_{Ester}), 170.9 (s, CONH_{Gly}), 169.9 (s, CONH_a), 169.2 (s, CONH_z), 155.2 (s, CONH), 145.1 (s, C^{Fmoc}), 142.3 (s, C^{Fmoc}), 128.4 (s, C^{Fmoc}), 127.8 (s, C^{Fmoc}), 125.9 (s, C^{Fmoc}), 120.6 (s, C^{Fmoc}), 99.6 (s, C1), 98.8 (s, C1z), 98.1 (s, C1a), 80.3 (s, C6a), 79.0 (s, C6), 78.3 (s, C6z), 71.8+71.7 (s, C8/9, C8z/9z), 71.3 (s, C8a/9a), 70.5 (s, C7a,10a), 70.4 (s, C7/10), 70.3 (s, C7z/10z), 66.9 (s, CH₂), 66.4 (s, C3/4, C3z/4z), 66.1 (s, C3a/4a), 64.1 (s, C2a/5a), 63.7 (s, C2z/5z), 62.2 (s, C2/5), 51.9 (s, OCH₃), 48.2 (s, CH), 41.7 (s, CH₂^{Gly}).

MS (ESI⁺): 992 [M]⁺ (81), 1015 [M+Na]⁺ (100), 1031 [M+K]⁺ (2), 2008 [2M+Na]⁺ (1)

UV/Vis (THF)

λ (nm)/ ϵ (M⁻¹ cm⁻¹): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 445$ (1125)

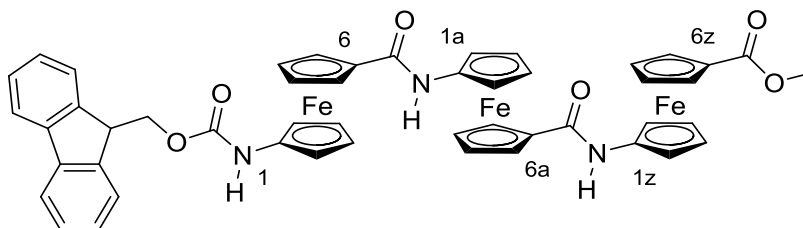
IR (CsI)[cm⁻¹]: 3342 (m, NH), 1756 (m, sh, CO), 1736 (m, CO), 1708 (m, CO_{Carbamate,Ester}), 1642 (s, CO_{Amid}), 1554 (s, CN), 819 (w, Fe-Cp).

IR (CH₂Cl₂)[cm⁻¹]: 3415 (w, NH), 3300 (sh, NH), 3274 (w, NH), 1742 (m, CO_{Ester}), 1718 (m, CO_{Carbamate}), 1650 (m, CO_{Amid}).

IR (THF)[cm⁻¹]: 3286 (br. w, NH), 1734 (w, CO_{Carbamate,Ester}), 1668 (m, CO_{Amid}), 1649 (s, CO_{Amid}), 1561 (m, CN).

CV (CH₂Cl₂): Gaußentfaltung:
 $E_{1/2} = 35$ mV, $E_{1/2} = 130$ mV, $E_{1/2} = 250$ mV.

5.7.2. Synthese von Fmoc-13-OMe



Ansatz:	500 mg (0.66 mmol g ⁻¹)	Hypogel 400 PHB
	280 mg (0.60 mmol)	Fmoc-Fca-OH
	85 µl (0.62 mmol)	Ghosez-Reagenz
	54 mg (0.45 mmol)	DMAP
	2× 260 mg (0.55 mmol)	Fmoc-Fca-OH
	2× 80 µl (0.60 mmol)	Ghosez-Reagenz
	2× 300 µl (2.27 mmol)	2,4,6-Collidin
Durchführung:	siehe allgemeine Synthesevorschrift (Abschnitt 5.7.)	
Ausbeute:	56 mg (0.06 mmol, 18 %), orange-farbener Feststoff	
Summenformel:	C ₄₉ H ₄₁ N ₃ O ₆ Fe ₃	R_f (SiO₂): 0.51 (CH ₂ Cl ₂ /EE 6:4)
Molmasse:	935.42 g mol ⁻¹	
¹H-NMR:	(400 MHz, [D] ₈ -THF):	
	δ = 9.43 (s, 1H, NHz), 8.91 (s, 1H, NHa), 8.38 (s, 1H, NH), 7.79 (d, 2H, H ^{Fmoc} , ³ J _{HH} = 6.9 Hz), 7.67 (d, 2H, H ^{Fmoc} , ³ J _{HH} = 6.5 Hz), 7.36 (t, 2H, H ^{Fmoc} , ³ J _{HH} = 7.4 Hz), 7.29 (t, 2H, H ^{Fmoc} , ³ J _{HH} = 7.4 Hz), 4.99 (pt, 2H, H2z/5z), 4.80-4.76 (m, 4H, H7/10, H7z/10z), 4.70 (pt, 2H, H2a/5a), 4.64 (pt, 2H, H7a,10a), 4.55-4.52 (m, 4H, H2/5, CH ₂ , ³ J _{HH} = 6.2 Hz), 4.40 (pt, 2H, H8a/9a), 4.36-4.32 (m, 4H, H8/9, H8z/9z), 4.24 (t, 1H, CH, ³ J _{HH} = 6.2 Hz), 4.15-4.11	

(m, 4H, H3/4, H3a/4a), 3.98 (pt, 2H, H3z/4z), 3.64 (s, 3H, OCH₃).

¹³C-NMR: (100 MHz, [D]₈-THF):
 δ = 171.5 (s, CO_{Ester}), 170.1 (s, CONH_a), 168.7 (s, CONH_z), 155.2 (s, CONH), 145.1 (s, C^{Fmoc}), 142.4 (s, C^{Fmoc}), 128.4 (s, C^{Fmoc}), 127.8 (s, C^{Fmoc}), 125.8 (s, C^{Fmoc}), 120.7 (s, C^{Fmoc}), 99.8 (s, C1z), 99.3 (s, C1), 98.0 (s, C1a), 80.9 (s, C6a), 78.9 (s, C6), 73.3 (s, C6z), 72.9 (s, C8z/9z), 72.0 (s, C8/9), 71.6 (s, C8a/9a), 71.0 (s, C7/10), 70.5+70.4 (s, C7a/10a, C7z/10z), 66.9 (s, CH₂), 66.3+66.2 (s, C3/4, C3z/4z), 66.1 (s, C3a/4a), 64.0 (s, C2a/5a), 62.8 (s, C2z/5z), 62.3 (s, C2/5), 51.5 (s, OCH₃), 48.3 (s, CH).

MS (ESI⁺): 935 [M]⁺ (100), 958 [M+Na]⁺ (87), 974 [M+K]⁺ (1)

UV/Vis (THF)

λ (nm)/ ϵ (M⁻¹ cm⁻¹): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 445$ (1200)

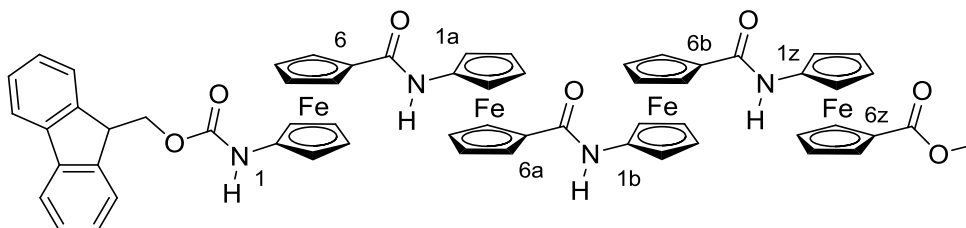
IR (CsI)[cm⁻¹]: 3338 (m, NH), 1717 (m, CO_{Ester}), 1691 (m, CO_{Carbamat}), 1641 (s, CO_{Amid}), 1556 (s, CN), 821 (w, Fe-Cp).

IR (CH₂Cl₂)[cm⁻¹]: 3417 (w, NH), 3300 (sh, NH), 3272 (w, NH), 1714 (m, CO_{Carbamat,Ester}), 1693, 1682, 1654 (m, CO_{Amid}).

IR (THF)[cm⁻¹]: 3279 (s, NH), 1718 (m, CO_{Carbamat,Ester}), 1672 (m, CO_{Amid}), 1651 (m, CO_{Amid}), 1561 (m, CN).

CV (CH₂Cl₂): Gaußentfaltung: $E_{1/2} = 30$ mV, $E_{1/2} = 115$ mV, $E_{1/2} = 260$ mV.

5.7.3. Synthese von Fmoc-14-OMe



Ansatz:	500 mg (0.66 mmol g ⁻¹)	Hypogel 400 PHB
	280 mg (0.60 mmol)	Fmoc-Fca-OH
	85 µl (0.62 mmol)	Ghosez-Reagenz
	54 mg (0.45 mmol)	DMAP
	100 µl	2,4,6-Collidin
	3× 260 mg (0.55 mmol)	Fmoc-Fca-OH
	3× 80 µl (0.60 mmol)	Ghosez-Reagenz
	3× 300 µl (2.27 mmol)	2,4,6-Collidin
Durchführung:	siehe allgemeine Synthesevorschrift (Abschnitt 5.7.)	
Ausbeute:	47 mg (0.04 mmol, 12 %), orange-farbener Feststoff	
Summenformel:	C ₆₀ H ₅₀ N ₄ O ₇ Fe ₄	R_f (SiO₂): 0.46 (CH ₂ Cl ₂ /EE 6:4)
Molmasse:	1162.44 g mol ⁻¹	
¹H-NMR:	(400 MHz, [D] ₈ -THF):	
	δ = 9.86 (s, 1H, NHb), 9.47 (s, 1H, NHz), 9.01 (s, 1H, NHa), 8.43 (s, 1H, NH), 7.80 (d, 2H, ³ J _{HH} = 7.5 Hz, H ^{Fmoc}), 7.66 (d, 2H, ³ J _{HH} = 7.4 Hz, H ^{Fmoc}), 7.37 (t, 2H, ³ J _{HH} = 7.4 Hz, H ^{Fmoc}), 7.29 (t, 2H, ³ J _{HH} = 7.4 Hz, H ^{Fmoc}), 5.01 (s, 2H, H2z/5z), 4.86 (s, 2H, H2b/5b), 4.82-4.77 (m, 4H, H7a/10a, H7z/10z), 4.74 (s, 4H, H2a/5a, H7/10), 4.67 (s, 2H, H7b/10b), 4.57 (d, 2H, ³ J _{HH} = 6.2 Hz, CH ₂), 4.53 (s, 2H, H2/5), 4.45 (s, 2H, H8a/9a), 4.40 (s, 2H, H8z/9z), 4.37 (s, 4H, H8/9, H8b/9b), 4.30 (s, 2H, H3a/4a), 4.25 (t, 1H,	

5. Experimenteller Teil

$^3J_{\text{HH}} = 6.2 \text{ Hz}$, CH), 4.14 (s, 2H, H3b/4b), 4.12 (s, 2H, H3/4), 3.96 (s, 2H, H3z/4z), 3.63 (s, 3H, OCH₃).

^{13}C -NMR: (100 MHz, [D]₈-THF):
 $\delta = 171.4$ (s, CO_{Ester}), 170.6 (s, CO), 170.5 (s, CO), 168.7 (s, CO), 155.3 (s, CONH), 145.1 (s, C^{Fmoc}), 142.4 (s, C^{Fmoc}), 128.4 (s, C^{Fmoc}), 127.8 (s, C^{Fmoc}), 125.8 (s, C^{Fmoc}), 120.7 (s, C^{Fmoc}), 99.8 (s, C1z), 99.4 (s, C1), 98.4 (s, C1b), 98.1 (s, C1a), 81.0 (s, C6b), 79.7 (s, C6a), 78.6 (s, C6), 73.4 (s, C6z), 72.8 (s, C8z/9z), 72.1+71.6+71.6 (s, C8/9, C8a/9a, C8b/9b), 70.5+70.7+71.0 (s, C7/10, C7a/10a, C7b,10b, C7z/10z), 66.4+66.2+66.1+66.0 (s, C3/4, C3a/4a, C3b/4b, C3z/4z, CH₂), 63.9+64.0 (s, C2a/5a, C2b/5b), 62.8 (s, C2/5), 62.4 (s, C2z/5z), 51.4 (s, OCH₃), 48.4 (s, CH).

MS (ESI⁺): 1162 [M]⁺ (100), 1185 [M+Na]⁺ (87)

UV/Vis (THF)

$\lambda \text{ (nm)}/ \varepsilon \text{ (M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$: $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 450 \text{ (1570)}$

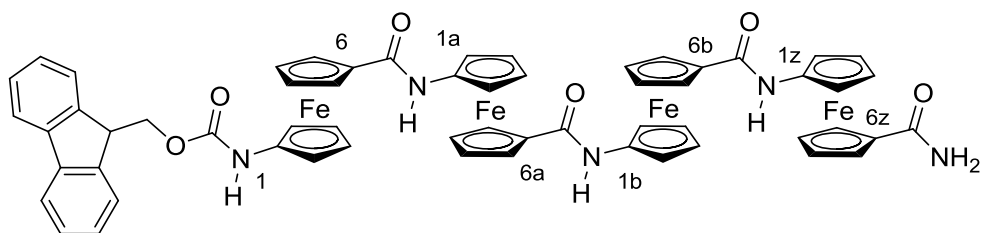
IR (CsI)[cm⁻¹]: 3345 (m, NH), 1715 (m, CO_{Carbamate,Ester}), 1642 (s, CO_{Amid}), 1552 (s, CN), 819 (w, C-H).

IR (CH₂Cl₂)[cm⁻¹]: 3418 (w, NH), (3340 (w, NH), 3267 (w, NH), 1713 (m, CO_{Carbamate,Ester}), 1651 (m, CO_{Amid}).

IR (THF)[cm⁻¹]: 3274 (w, NH), 1717 (m, CO_{Carbamate,Ester}), 1671 (m, CO_{Amid}), 1649 (s, CO_{Amid}), 1565 (m, CN).

CV (CH₂Cl₂) : Gaußentfaltung:

$E_{1/2} = 25 \text{ mV}$, $E_{1/2} = 100 \text{ mV}$, $E_{1/2} = 190 \text{ mV}$, $E_{1/2} = 275 \text{ mV}$.

5.7.4. Synthese von Fmoc-14-NH₂

Ansatz:	500 mg (0.54 mmol g ⁻¹)	Hypogel 400 RAM
	400 mg (0.86 mmol)	Fmoc-Fca-OH
	105 µl (0.80 mmol)	Ghosez-Reagenz
	300 µl (2.3 mmol)	2,4,6-Collidin
	3× 230 mg (0.49 mmol)	Fmoc-Fca-OH
	3× 67 µl (0.49 mmol)	Ghosez-Reagenz
	3× 300 µl (2.27 mmol)	2,4,6-Collidin

Durchführung: siehe allgemeine Synthesevorschrift (Abschnitt 5.7.)

Ausbeute: 82 mg (0.07 mmol, 26 %), orange-farbener Feststoff

Summenformel: C₅₉H₄₉N₅O₆Fe₄ **R_f (CH₂Cl₂/EE 6:4):** 0.09

Molmasse: 1147.43 g mol⁻¹

¹H-NMR: (400 MHz, [D]₈-THF):
 δ = 9.73 (s, 1H, NHb), 9.48 (s, 1H, NHz), 9.05 (s, 1H, NHa), 8.44 (s, 1H, NH), 7.79 (d, 2H, H^{Fmoc}, ³J_{HH} = 7.5 Hz), 7.66 (d, 2H, H^{Fmoc}, ³J_{HH} = 7.3 Hz), 7.36 (t, 2H, H^{Fmoc}, ³J_{HH} = 7.4 Hz), 7.28 (t, 2H, H^{Fmoc}, ³J_{HH} = 7.2 Hz), 7.13 (br. s, 1H, NH₂), 6.31 (br. s, 1H, NH₂), 4.87 (pt, 2H, H2z/5z), 4.85 (pt, 2H, H2b/5b), 4.82 (pt, 2H, H7a/10a), 4.78 (pt, 2H, H2a/5a), 4.76 (m, 4H, H7/10, H7b/10b), 4.74 (pt, 2H, H7z/10z), 4.54 (br. s, 2H, H2/5), 4.50 (d, 2H, CH₂, ³J_{HH} = 6.4 Hz), 4.42 (pt, 2H, H8a/9a), 4.38 (pt, 2H, H8z/9z), 4.32

(br. s, 4H, H8/9, H8b/9b), 4.27 (pt, 2H, H3a/4a), 4.23 (t, 1H, CH, $^3J_{\text{HH}} = 6.5 \text{ Hz}$), 4.13 (pt, 2H, H3b/4b), 4.08 (br.s, 2H, H3/4), 4.00 (pt, 2H, H3z, H4z).

^{13}C -NMR:

(100 MHz, $[\text{D}]_8\text{-THF}$):

$\delta = 172.3$ (s, CONH_2), 170.5 (s, CO), 170.2 (s, CO), 169.5 (s, CO), 155.2 (s, CONH), 145.1 (s, C^{Fmoc}), 142.4 (s, C^{Fmoc}), 128.4 (s, C^{Fmoc}), 127.8 (s, C^{Fmoc}), 125.8 (s, C^{Fmoc}), 120.7 (s, C^{Fmoc}), 99.4 (s, C1), 98.4 (s, C1a, C1b, C1z), 80.4 + 79.7 + 78.9 + 78.7 (s, C6, C6a, C6b, C6z), 72.0 + 71.7 + 71.4 + 71.2 (s, C8/9, C8a/9a, C8b/9b, C8z/9z), 70.7 + 70.6 + 70.6 + 70.5 (s, C7/10, C7a/10a, C7b/10b, C7z/10z), 67.0 (s, CH_2), 66.4 (s, C3a/4a), 66.2 + 66.1 + 66.0 (s, C3/4, C3b/4b, C3z/4z), 64.0 + 63.8 (s, C2a/5a, C2b/5b, C2z/5z), 62.3 (s, C2/5), 48.3 (s, CH).

MS (ESI^+):

1147 $[\text{M}]^+$ (12), 1170 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (100), 1186 $[\text{M}+\text{K}]^+$ (1)

IR (CsI)[cm^{-1}]:

3464 (sh, NH), 3344 (s, NH), 3267 (sh, NH), 1710 (m, $\text{CO}_{\text{Carbamat}}$), 1644 (vs, CO_{Amid}), 1558 (vs, CN), 819 (m, C-H).

IR (THF)[cm^{-1}]:

3268 (br. w, NH), 1732 (w, $\text{CO}_{\text{Carbamat}}$), 1708 (w, $\text{CO}_{\text{Carbamat}}$), 1672 (m, CO_{Amid}), 1650 (s, CO_{Amid}).

UV/Vis (THF)

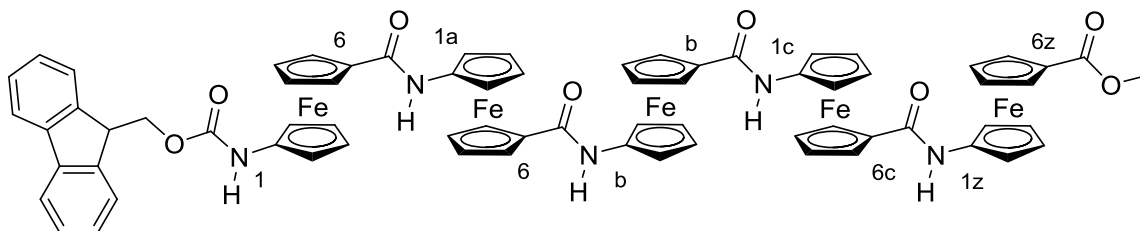
$\lambda \text{ (nm)} / \epsilon \text{ (M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 448 \text{ (1420)}$

CV (CH_2Cl_2) :

Gaußentfaltung:

$E_{1/2} = 40 \text{ mV}$, $E_{1/2} = 105 \text{ mV}$, $E_{1/2} = 185 \text{ mV}$, $E_{1/2} = 265 \text{ mV}$.

5.7.5. Synthese von Fmoc-15-OMe



Ansatz:	500 mg (0.66 mmol g ⁻¹)	Hypogel 400 PHB
	270 mg (0.57 mmol)	Fmoc-Fca-OH
	80 µl (0.60 mmol)	Ghosez-Reagenz
	70 mg (0.57 mmol)	DMAP
	4× 245 mg (4× 0.55 mmol)	FmocFcaOH
	4× 80 µl (4× 0.60 mmol)	Ghosez-Reagenz
	4× 300 µl (4× 2.27 mmol)	2,4,6-Collidin
Durchführung:	siehe allgemeine Synthesevorschrift (Abschnitt 5.7.)	
Ausbeute:	59 mg (0.04 mmol, 12 %), orange-farbener Feststoff	
Summenformel:	C ₇₁ H ₅₉ N ₅ O ₈ Fe ₅	R_f (SiO₂): 0.36 (CH ₂ Cl ₂ /EE 6:4)
Molmasse:	1389.48 g mol ⁻¹	
¹H-NMR:	(400 MHz, [D] ₈ -THF):	
	δ = 9.94 (s, NHc), 9.90 (s, NHb), 9.54 (s, NHa), 9.05 (s, NHz), 8.43 (s, NH), 7.81 (d, 2H, H ^{Fmoc} , ³ J _{HH} = 7.5 Hz), 7.67 (d, ³ J _{HH} = 7.4 Hz, 2H, H ^{Fmoc}), 7.37 (t, 2H, H ^{Fmoc} , ³ J _{HH} = 7.4 Hz), 7.30 (t, 2H, H ^{Fmoc} , ³ J _{HH} = 7.2 Hz), 5.02 (pt, 2H, H2z/5z), 4.90 (pt, 2H, H2a/5a), 4.88 (pt, 2H, H2b/5b), 4.82 (pt, 2H, H7c/10c), 4.79 (m, 4H, H7a/10a, H7z/10z), 4.75 (pt, 2H, H2c/5c), 4.73 (pt, 2H, H7,10), 4.66 (pt, 2H, H7b/10b), 4.58 (d, 2H, CH ₂ , ³ J _{HH} = 6.2 Hz), 4.52 (br. s, 2H, H2/5), 4.49 (pt, 2H, H8c/9c), 4.46 (pt, 2H, H8a/9a), 4.41 (pt, 2H, H8z/9z), 4.37 (m, 4H, H8/9, H8b/9b), 4.32	

(pt, 2H, H3b/4b), 4.27 (pt, 2H, H3c/4c), 4.23 (t, 1H, CH, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz), 4.14 (pt, 2H, H3a/4a), 4.12 (pt, 2H, H3/4), 3.96 (pt, 2H, H3z/4z), 3.60 (s, 2H, CH₃).

(400 MHz, [D]₇-DMF):

$\delta = 9.60$ (s, 1H, NHc), 9.54 (s, 1H, NHb), 9.43 (s, 1H, NHz), 9.29 (s, 1H, NHa), 9.18 (s, 1H, NH), 7.95 (d, 2H, H^{Fmoc}, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), 7.76 (d, 2H, H^{Fmoc}, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz), 7.45 (t, 2H, H^{Fmoc}, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz), 7.35 (t, 2H, H^{Fmoc}, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz), 4.96 (br. s, 2H, H7/10), 4.94 (s, 2H, H7b/10b), 4.93 (s, 2H, H2z/5z), 4.91 (s, 2H, H7a/10a), 4.88 (m, 4H, H2/5, H7c/10c), 4.85 (s, 2H, H2c/5c), 4.83 (s, 2H, H2a/5a), 4.76 (s, 2H, H7z/10z), 4.68 (br. s, 2H, H2/5), 4.47 (m, 4H, H8b/9b, H8z/9z), 4.44 (m, 4H, H8a/9a, H8c/9c), 4.39 (br s., 4H, H8/9, CH₂), 4.32 (t, 1H, CH, $^3J_{(\text{HH})} = 7.0$ Hz), 4.19 (s, 2H, H3b/4b), 4.17 (s, 2H, H3a/4a), 4.14 (s, 2H, H3c/4c), 4.10 (br. s, 2H, H3/4), 4.06 (s, 2H, H3z/4z), 3.70 (s, 3H, CH₃).

MS (MALDI): 1428 [M+K]⁺ (80)

IR (CsI)[cm⁻¹]: 3344 (m, NH), 1716 (m, CO_{Carbamate, Ester}), 1642 (s, CO_{Amid}), 1552 (s, CO), 820 (w, C-H).

IR (THF)[cm⁻¹]: 3338 (sh, NH), 3276 (m, NH), 1717 (m, CO_{Carbamate, Ester}), 1691 (m, CO_{Amid}), 1670 (m, CO_{Amid}), 1647 (s, CO_{Amid}), 1561 (m, CN).

UV/Vis (THF)

λ (nm)/ ϵ (M⁻¹ cm⁻¹): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 447$ (1670)

CV (CH₂Cl₂): Gaußentfaltung:

$E_{1/2} = 35$ mV, $E_{1/2} = 110$ mV, $E_{1/2} = 135$ mV, $E_{1/2} = 245$ mV, $E_{1/2} = 275$ mV.

6. Spektrenanhang

Anionendetektion

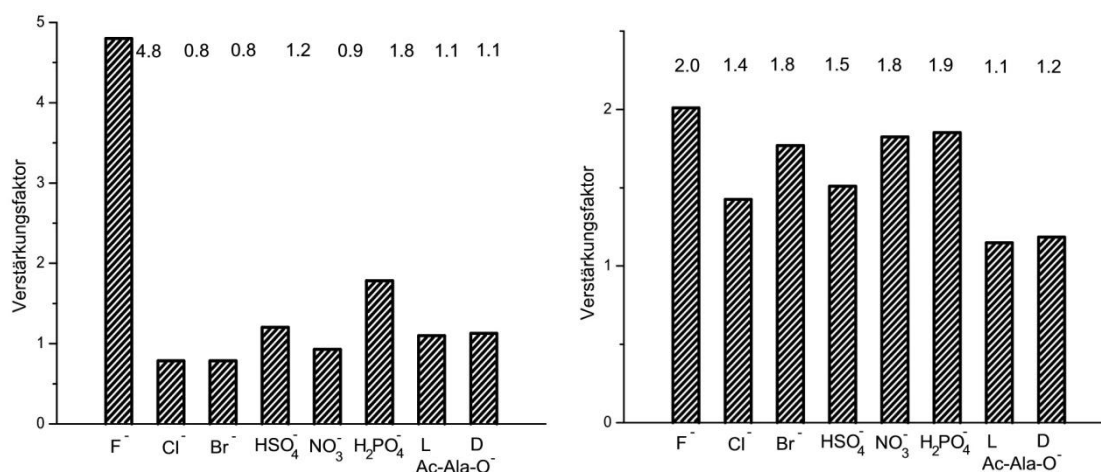


Abbildung 141: Verstärkungsfaktoren von 2 (links) und 2^+ (rechts).

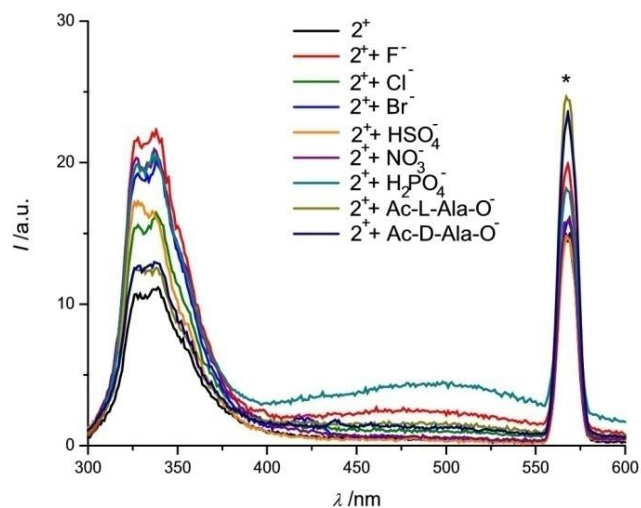


Abbildung 142: Emissionsspektren von 2^+ in Gegenwart der Anionen X^- bei $\lambda_{ex} = 284$ nm.

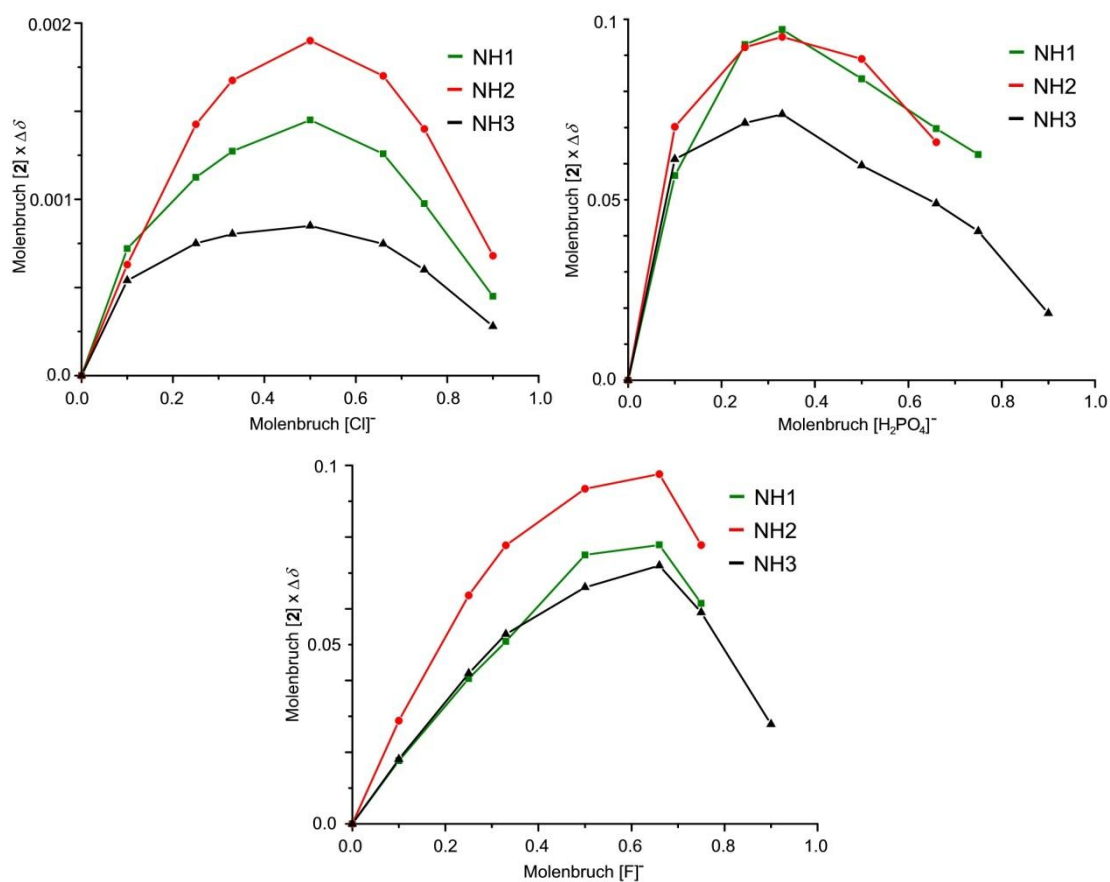


Abbildung 143: ¹H-Job-Plot-Eperimente von 2 mit [n-Bu₄N][Cl], [n-Bu₄N][H₂PO₄] und [n-Bu₄N][F].

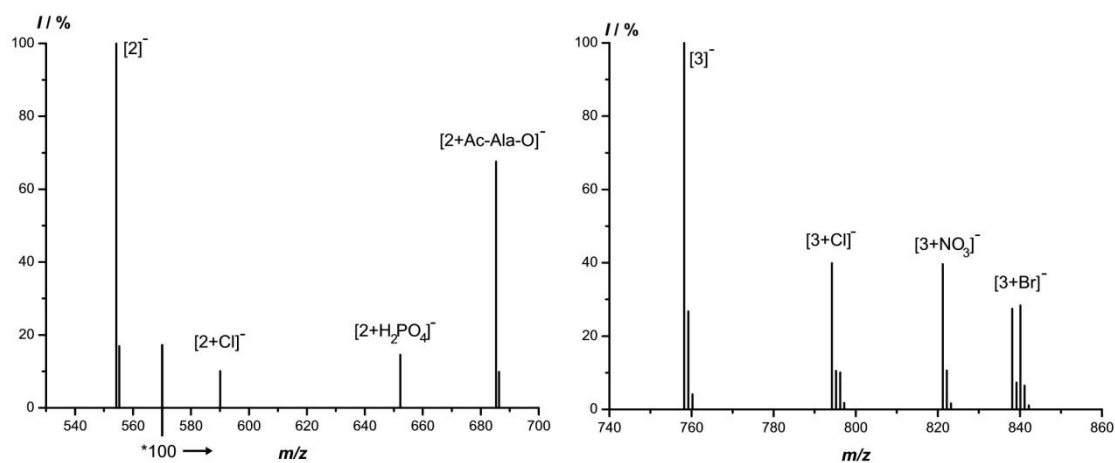


Abbildung 144: ESI-negativ-Spektren von 2 und 3 mit einigen Anionen X⁻ als deren [n-Bu₄N][X] Salze.

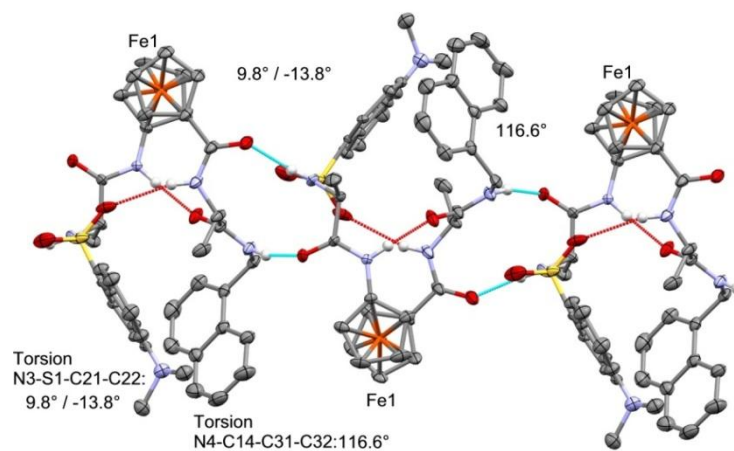


Abbildung 145: Molekülstruktur von 3 mit intermolekularer Verknüpfung im $(P2_12_1)$ -Kristall.

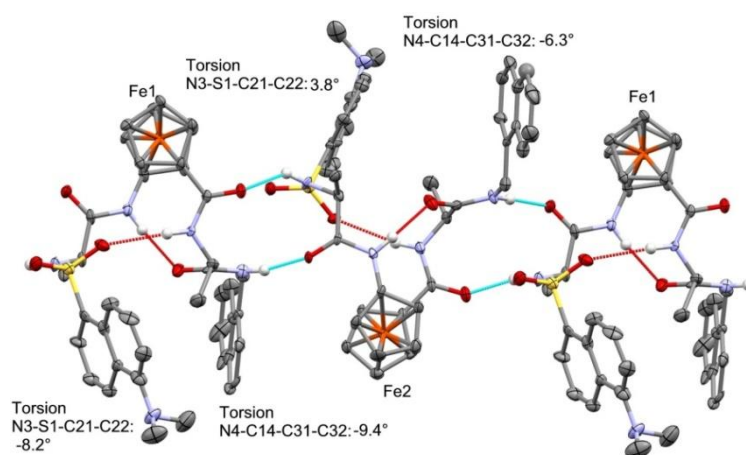


Abbildung 146: Molekülstruktur von 3 mit intermolekularer Verknüpfung im $(P2_12_12)$ -Kristall.

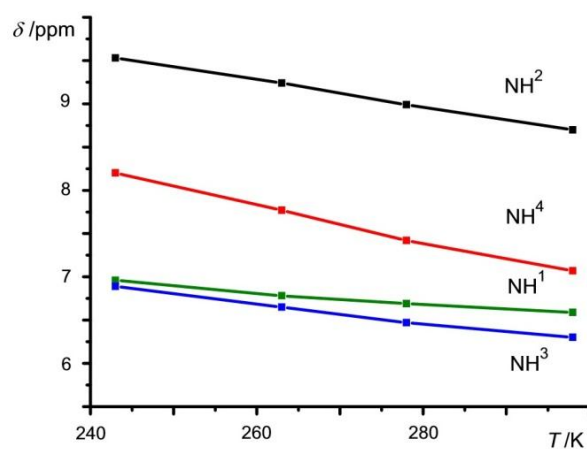


Abbildung 147: VT- ^1H -NMR von 3.

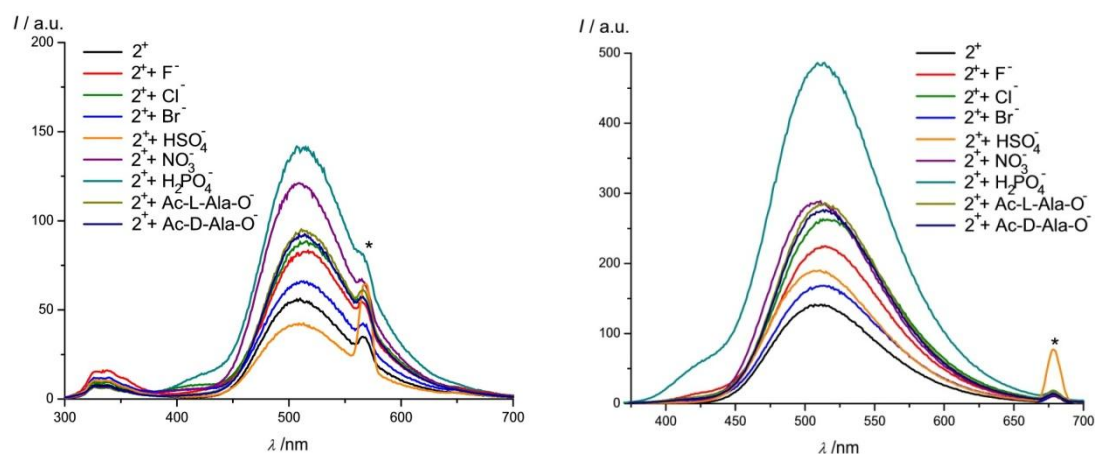


Abbildung 148: Emissionsspektren von 3^+ in Gegenwart der Anionen X^- bei $\lambda_{\text{ex}} = 284 \text{ nm}$ (links) und bei $\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$ (rechts).

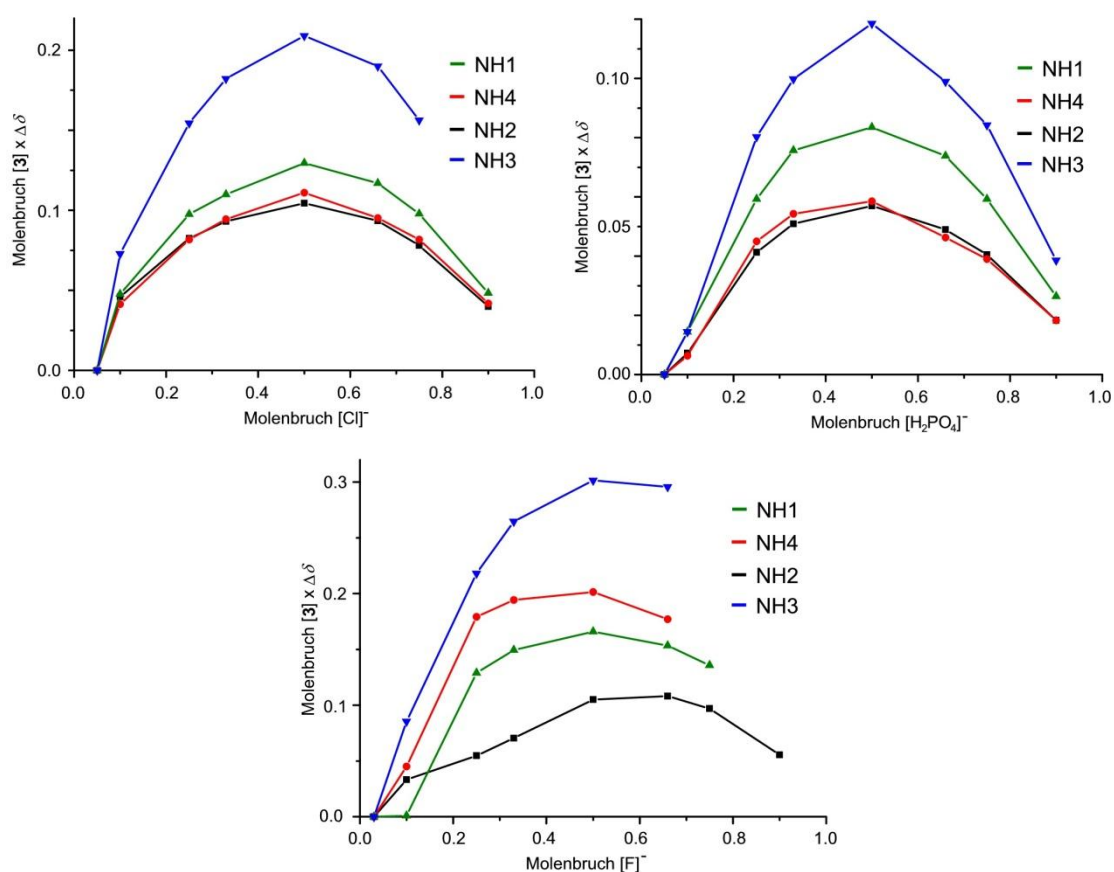


Abbildung 149: ^1H -Job-Plot-Experimente von 3 mit $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Cl}]$, $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{H}_2\text{PO}_4]$ und $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{F}]$.

Oligoferrocenamide

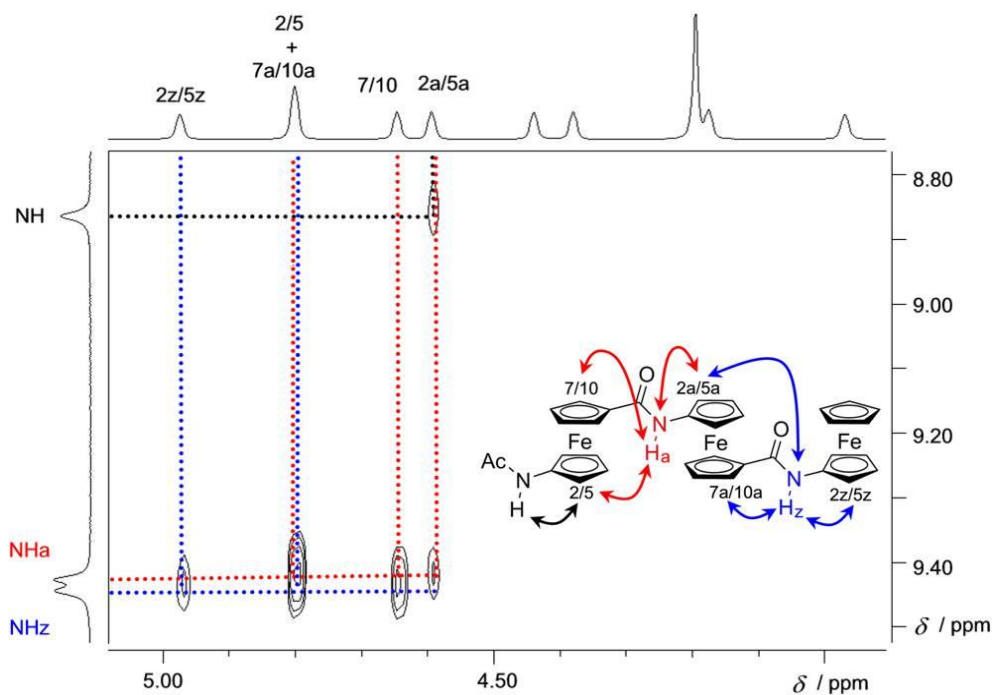


Abbildung 150: NOESY-Spektrum von Ac-6 in $[D]_8$ -THF.

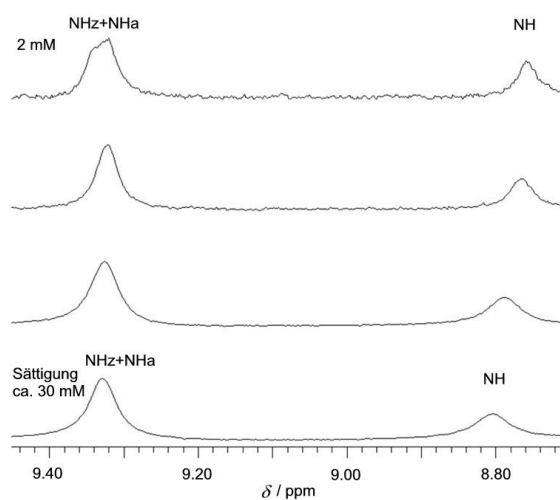


Abbildung 151: VC- ^1H -NMR-Experiment von Ac-6 in $[D]_8$ -THF.

Tabelle 12: Gaußentfaltung der IVCT-Banden.

Verbindung	$\nu_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{1/2} / \text{cm}^{-1}$	$\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$d(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}) / \text{\AA}$	$H_{\text{ab}} / \text{cm}^{-1}$
$[7]^+$	9555	2442	95 ± 5	$7 \pm 0.5 \text{ \AA}$	140 ± 15
$[\text{Fmoc-5}]^+$	9584	2554	165 ± 5	$7 \pm 0.5 \text{ \AA}$	185 ± 20
$[\text{Ac-6}]^+$	9475	2505	103 ± 5	$7 \pm 0.5 \text{ \AA}$	145 ± 15
$[\text{Ac-6}]^{2+}$	9695	3576	133 ± 5	$7 \pm 0.5 \text{ \AA}$	200 ± 20

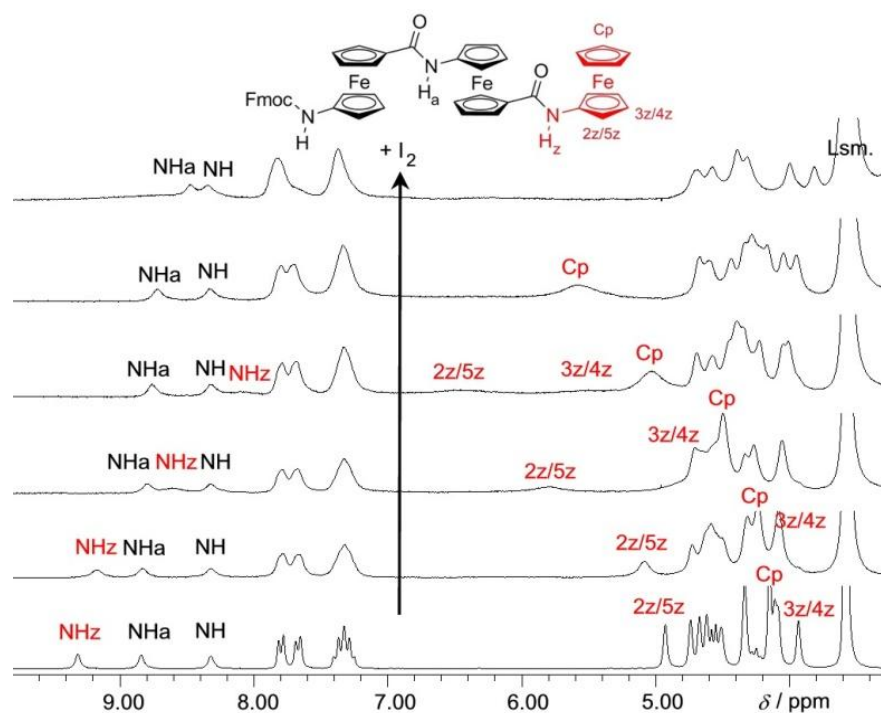


Abbildung 152: ^1H -NMR-Spektren (200 MHz) der partiellen Oxidation von Fmoc-6 in $[\text{D}]_6$ -THF mit Iod.

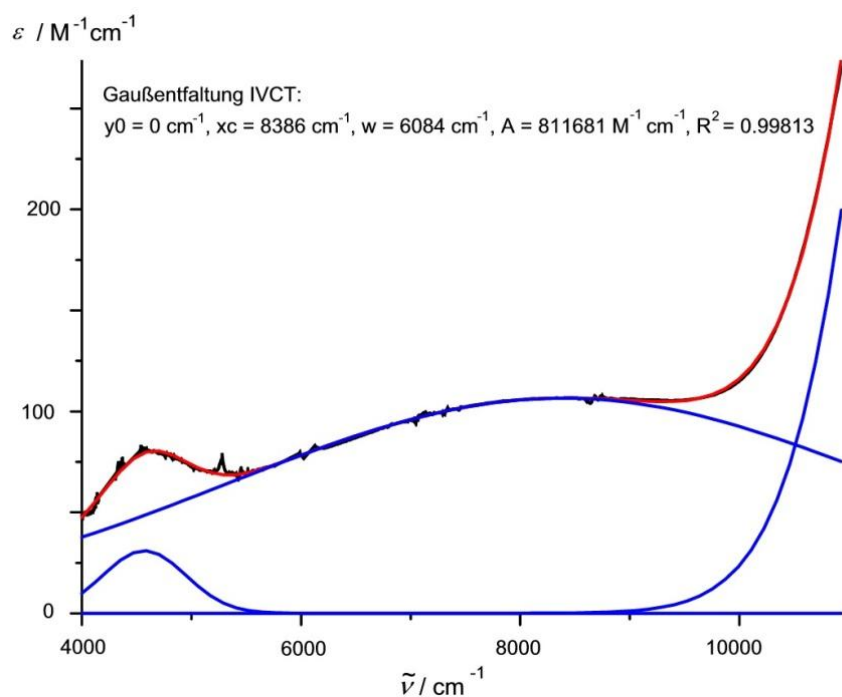


Abbildung 153: Gaußentfaltung von $[\text{Boc-10-OMe}]^+$.

Anhydride

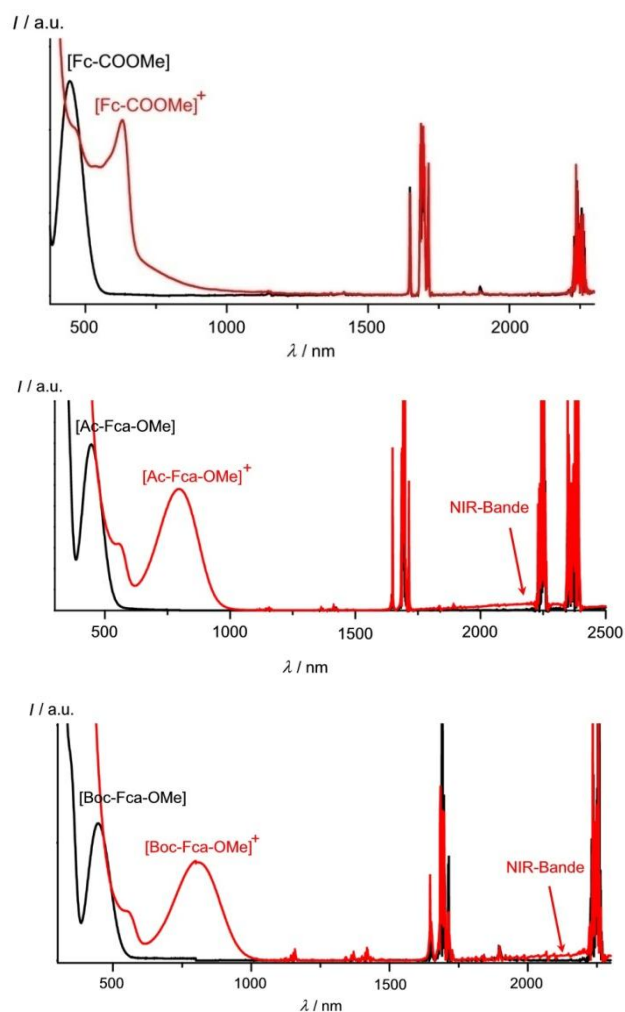


Abbildung 154: UV/Vis/NIR-Spektren der neutralen und oxidierten Verbindungen Fc-COOMe/ $[\text{Fc-COOMe}]$, Ac-Fca-OMe/ $[\text{Ac-Fca-OMe}]^+$ und Boc-Fca-OMe/ $[\text{Boc-Fca-OMe}]^+$ in CH_2Cl_2 .

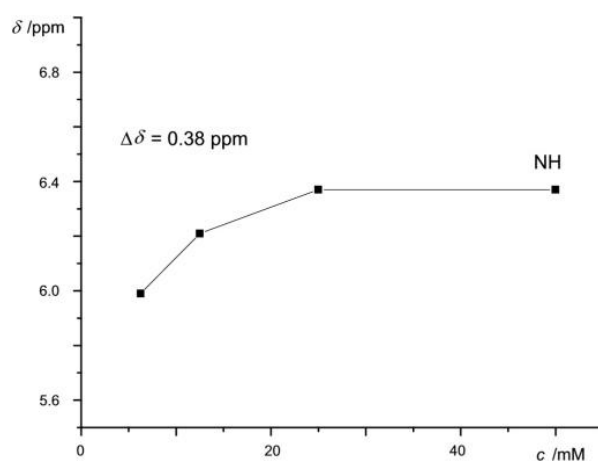
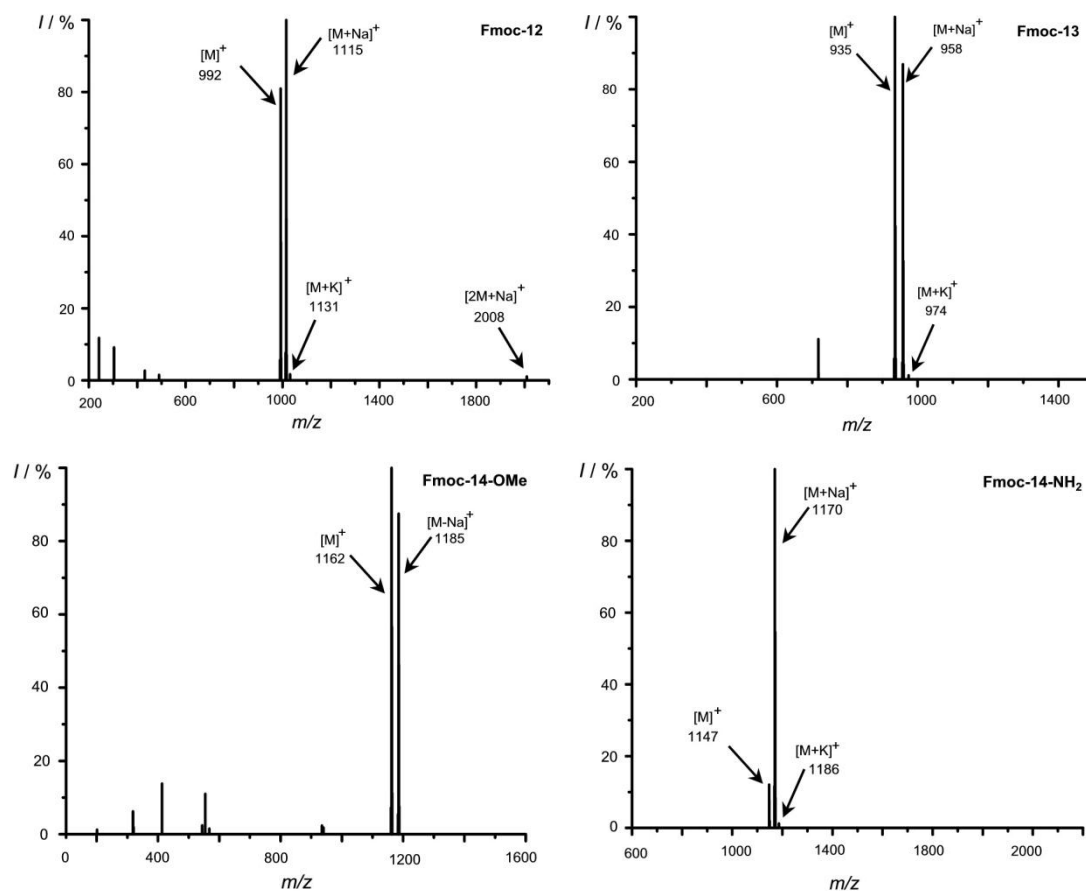
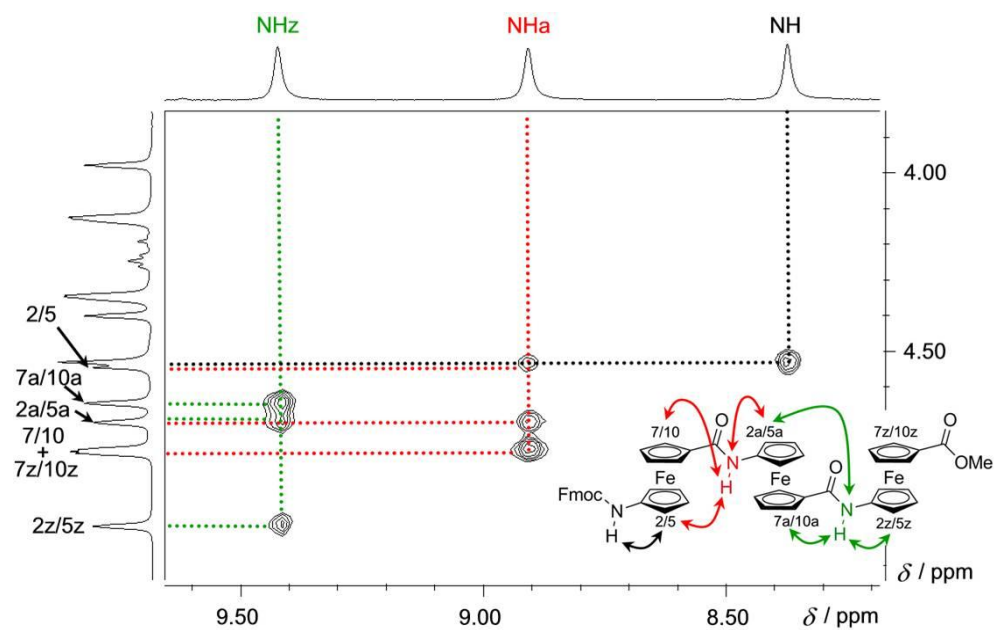
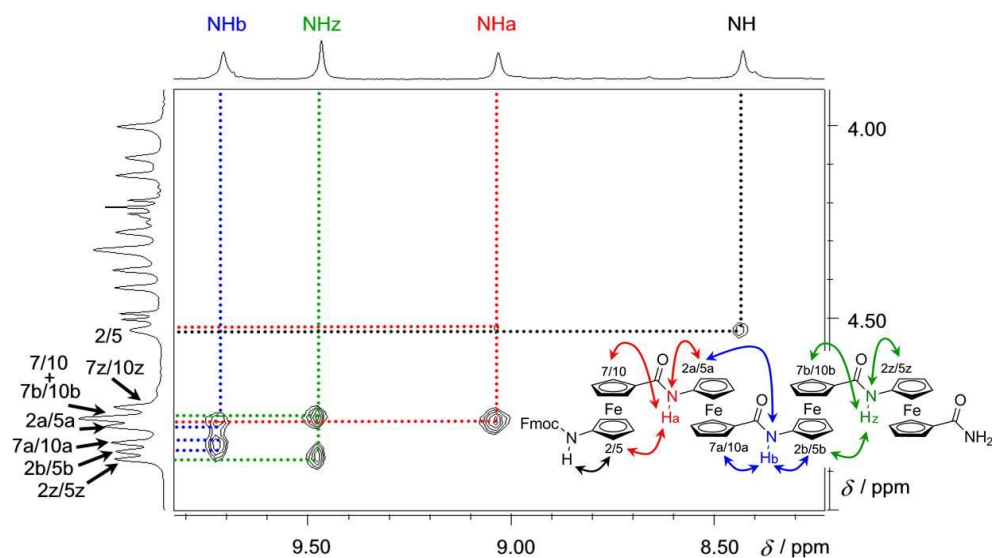
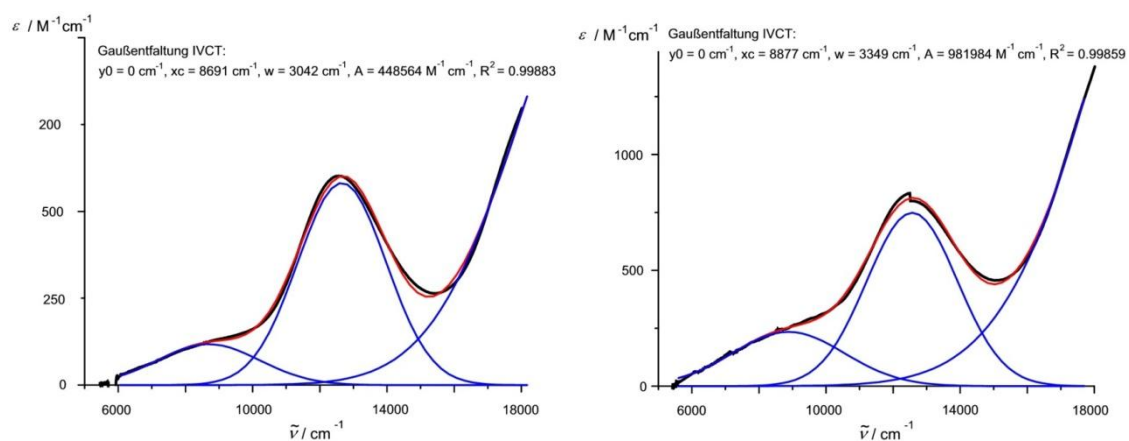
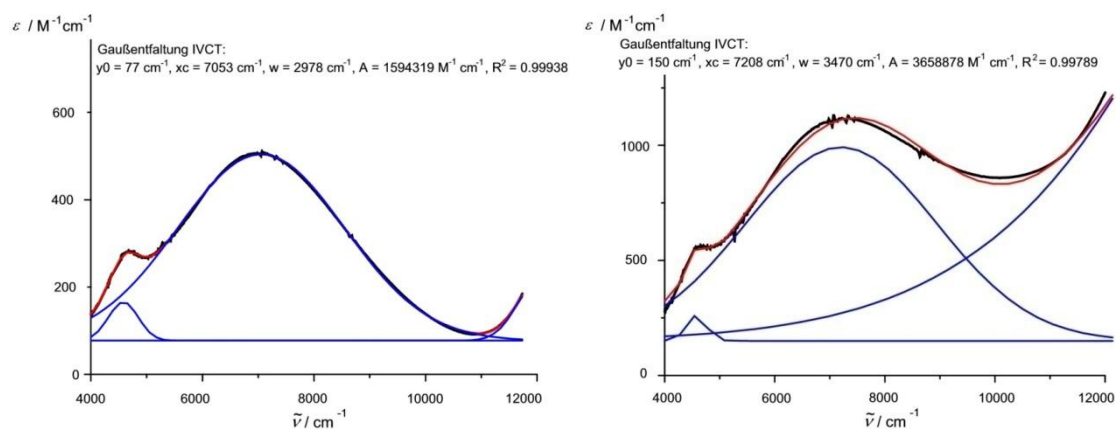
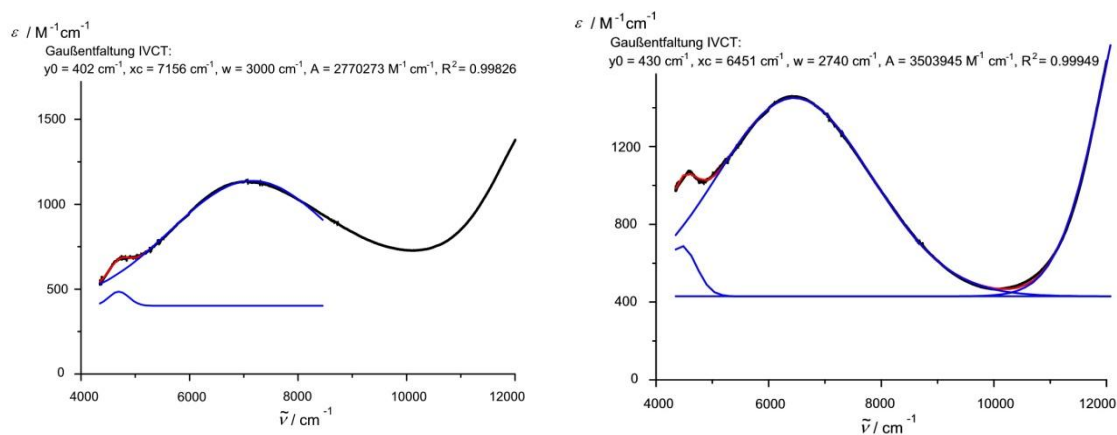
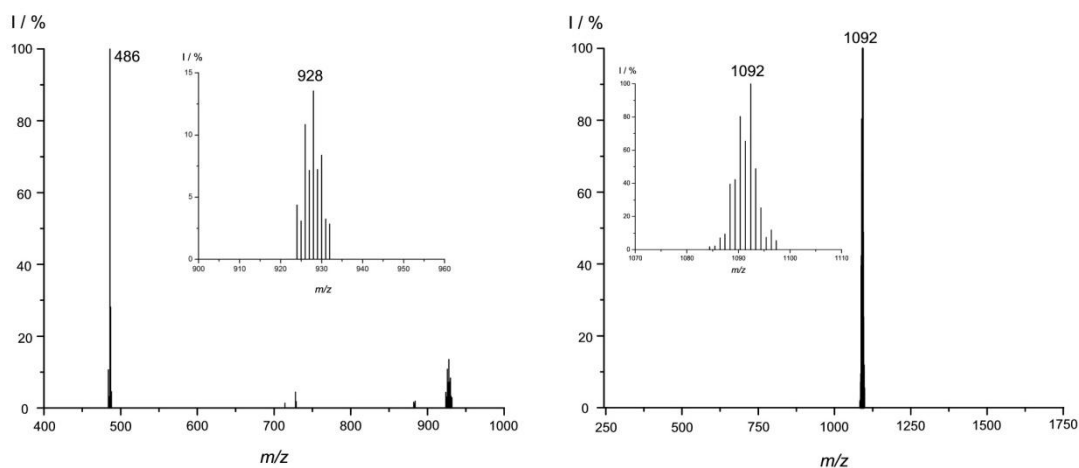


Abbildung 155: VC- ^1H -NMR-Experiment von **Boc-11** in CDCl_3 .

FestphasensyntheseAbbildung 156: ESI-positiv-Spektren von **Fmoc-12-OMe**, **Fmoc-13-OMe**, **Fmoc-14-OMe** und **Fmoc-14-NH₂**.Abbildung 157: NOESY-Spektrum von **Fmoc-13-OMe** in $[D]_8$ -THF.

Abbildung 158: NOESY-Spektrum von **Fmoc-14-NH₂**.Abbildung 159: Gaußentfaltung eines UV/Vis/NIR-Spektrums während der partiellen Oxidation von **Fmoc-13-OMe** (links); Gaußentfaltung eines UV/Vis/NIR-Spektrums während der partiellen Oxidation von **Fmoc-14-OMe** (rechts).

BiferroceneAbbildung 160: Gaußentfaltung der IVCT-Bande von [Boc-19-OMe]⁺ (links) und [Boc-22-Me]²⁺ (rechts).Abbildung 161: Gaußentfaltung der IVCT-Bande von [20]⁺ (links) und [20]²⁺ (rechts).Abbildung 162: FD-Spektrum von XXX und BrSn[(C₅H₅)Fe(C₅H₄COOCH₃)₃] (links) und 16 (rechts).

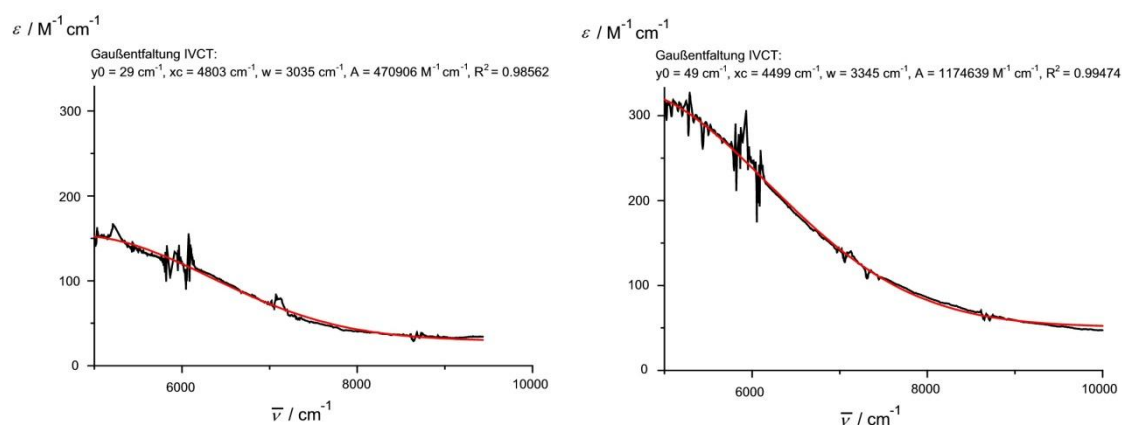


Abbildung 163: Gaußentfaltung der IVCT von $[16]^+$ (links) und $[16]^{2+}$ (rechts).

7. Kristallstrukturdaten

Die Bestimmung der Elementarzelle und die Sammlung der Messdaten für die Röntgenstrukturanalyse erfolgte auf einem STOE IPDS I oder Bruker AXS Smart1000 CCD Diffraktometer mit einem APEX II Detektor und einem Oxford Kühlsystem mit graphitmonochromatisierter MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bei 100(2) K oder 173(2) K. Die Reflexintensitäten wurden unter Zuhilfenahme des SAINT Pakets integriert und die Intensitäten bezüglich Absorptionseffekten mit MULABS^[298, 299] korrigiert. Die Lösung der Strukturen erfolgte mittels direkten Methoden und die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit dem Softwarepaket SHELXTL.^[300, 301] Die Atomformfaktoren wurden den *International Tables for X-Ray Crystallography*^[302] entnommen. Alle nicht Wasserstoffatome wurden anisotropisch verfeinert, während die Positionen aller Wasserstoffatome mit idealisierten Geometrieparametern konstruiert, und reitend auf dem entsprechenden Kohlenstoffatomen mit festgelegten isotropen, thermischen Parametern verfeinert wurden.

Abbildungen wurden unter Zuhilfenahme von Mercury 2.3^[303] erstellt und mit dem Programm POV-Ray gerendert.^[304] Die Auslenkungsellipsoide wurden mit 30 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Übereinstimmungsfaktoren R_1 und R_w sind wie folgt definiert:

$$R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$wR_w = \sqrt{\left[\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2} \right]}$$

F_0 = experimenteller Betrag der Strukturamplitude

F_c = berechneter Betrag der Strukturamplitude

w = Wichtungsfaktor.

	3a	3b	Boc-4-F	Boc-5
Summenformel	C ₄₀ H ₄₁ Fe ₁ N ₅ O ₅ S ₁	C ₈₀ H ₈₂ Fe ₂ N ₁₀ O ₁₀ S ₂ × ¼ CH ₂ Cl ₂	C ₁₆ H ₁₈ FFeNO ₃	C ₂₆ H ₂₈ N ₂ O ₃ Fe ₂
Molgewicht	759.69	780.92	347.16	528.20
Temperatur /K	173	173	173	100
Kristallfarbe, Aussehen	braune Nadel	braunes Plättchen	orange farbenes Plättchen	orange farbenes Plättchen
Kristallabmessungen / mm	0.51 × 0.25 × 0.12	0.24 × 0.20 × 0.13	0.12 × 0.10 × 0.04	0.10 × 0.10 × 0.05
Kristallsystem	orthorombisch	orthorombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ /c
<i>a</i> / Å	12.8007(6)	21.7035(13)	10.2419(7)	13.089(1)
<i>b</i> / Å	16.5900(7)	22.1728(13)	10.2724(6)	21.885(2)
<i>c</i> / Å	18.5085(9)	17.0519(10)	16.8074(10)	16.428(2)
<i>V</i> / Å ³	3930.5(5)	8205.8(8)	1529.31(16)	4612.7(8)
<i>α</i> /°	90	90	81.402(2)	90
<i>β</i> /°	90	90	87.850(2)	101.408(2)
<i>γ</i> /°	90	90	61.091(2)	90
<i>Z</i>	4	2	4	8
<i>F</i> (000)	1592	3268	720	2192
Dichte (berechnet) / g cm ⁻³	1.284	1.264	1.508	1.521
Absorption Koeffizient <i>μ</i> / mm ⁻¹	0.49 (SADABS)	0.50 (MULABS)	1.008	1.289
2θ Bereich / °	4.58 – 55.56	2.62 – 52.80	4.54 – 57.80	4.80 – 56.00
Index Bereich	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 27 -27 ≤ <i>k</i> ≤ 27 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -28 ≤ <i>k</i> ≤ 28 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
gesammelte Reflexe	37531	74628	34251	95155
unabhängige Reflexe	9267	16799	7999	11127
Parameter	587	945	399	716
Max. / min. Transmission	0.9441 / 0.7899	0.9381 / 0.8898	1.05362 / 0.91587	0.9383 / 0.8819
Flack-Parameter	0.01(2)	0.027(17)	–	–
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.042	0.737	0.769	1.082
Restelektronendichte / e Å ⁻³	1.33 / -0.80	0.55 / -0.45	0.325 / -0.393	0.495 / -0.443
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0727	0.0583	0.0418	0.0381
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0845	0.0947	0.1256	0.0833
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.2037	0.1496	0.0553	0.0754
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.2169	0.1125	0.0677	0.0965

7. Kristallstrukturdaten

	Ac-6 × THF	H-8-OMe	Fmoc-8-OMe	Boc-10-OMe
Summenformel	C ₃₈ H ₃₉ Fe ₃ N ₃ O ₄	C ₁₂ H ₁₃ FeNO ₂	C ₂₇ H ₂₃ FeNO ₄	C ₂₈ H ₃₀ Fe ₂ N ₂ O ₅
Molgewicht	769.27	259.08	481.31	586.24
Temperatur /K	100	173	296	173
Kristallfarbe, Aussehen	roter Quader	orange farbenes Plättchen	orange farbene Nadel	orange farbene Nadel
Kristallabmessungen / mm	0.15 × 0.12 × 0.12	0.30 × 0.20 × 0.08 mm	0.53 × 0.23 × 0.23	0.10 × 0.10 × 0.05
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ /c	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ /c
<i>a</i> / Å	10.4044(12)	13.7203(3)	10.5978(5)	11.656(3)
<i>b</i> / Å	12.1870(14)	7.34440(10)	13.1099(6)	19.486(4)
<i>c</i> / Å	13.8143(15)	11.0496(2)	17.8502(8)	11.051(3)
<i>V</i> / Å ³	1580.0(3)	1069.66(3)	2201.72(18)	2424.3(9)
<i>α</i> /°	89.946(2)	90	82.6840(10)	90
<i>β</i> /°	85.838(2)	106.1200(10)	74.9570(10)	105.010(8)
<i>γ</i> /°	64.812(2)	90	66.8760(10)	90
<i>Z</i>	2	4	4	4
<i>F</i> (000)	796	536	1000	1216
Dichte (berechnet) / g cm ⁻³	1.617	1.609	1.452	1.606
Absorption Koeffizient <i>μ</i> / mm ⁻¹	1.408	1.391	0.720	1.241
2 <i>θ</i> Bereich / °	2.96 – 50.04	6.18 – 57.72	4.72 – 55.96	4.98 – 56.00
Index Bereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 0 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 11
gesammelte Reflexe	5605	25686	25637	20545
unabhängige Reflexe	5605	2763	10561	5818
Parameter	491	153	595	334
Max. / min.	0.8493 / 0.8166	0.8968 / 0.6803	–	1.07964 / 0.95015
Transmission				
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.954	1.062	0.911	0.622
Restelektronendichte / e Å ⁻³	0.543 / -0.660	0.328 / -0.334	0.368 / -0.329	0.439 / -0.633
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0568	0.0267	0.0361	0.0506
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.1341	0.0308	0.0641	0.2516
w <i>R</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.1071	0.0690	0.0788	0.0694
w <i>R</i> ₂ (alle Daten)	0.1610	0.0705	0.0870	0.1091

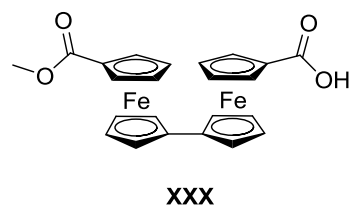
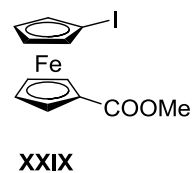
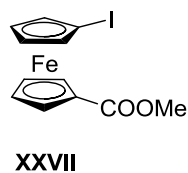
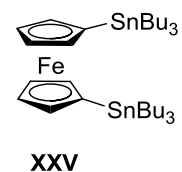
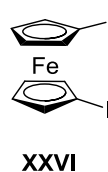
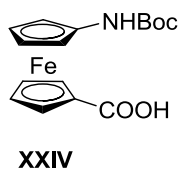
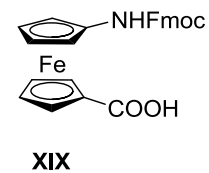
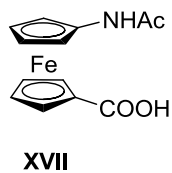
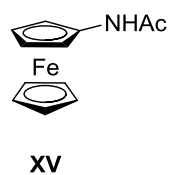
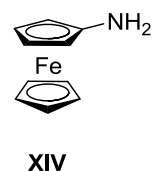
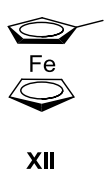
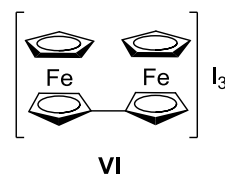
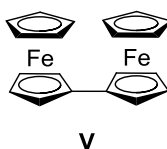
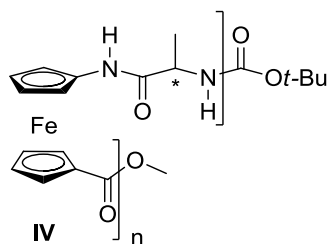
	Boc-11	16	17b	18a
Summenformel	C ₃₂ H ₃₆ Fe ₂ N ₂ O ₇	C ₃₄ H ₄₄ Fe ₄ O ₈ Sn	C ₂₃ H ₁₉ Fe ₂ N ₃ O ₃	C ₂₂ H ₁₆ Fe ₂ N ₆ O ₂
Molgewicht	672.33	1090.92	497.11	508.11
Temperatur /K	173	173	173	173
Kristallfarbe, Aussehen	rotes Plättchen	rotes Plättchen	rotes Plättchen	rote Nadel
Kristallabmessungen / mm	–	0.33 × 0.25 × 0.18	0.22 × 0.20 × 0.01	0.26 × 0.12 × 0.05
Kristallsystem	monoklin	tetragonal	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ /c	<i>I</i> 4 ₁ /a	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ /n
<i>a</i> / Å	12.0908(6)	19.8605(4)	9.4966(2)	9.6204(3)
<i>b</i> / Å	16.5040(8)	19.8605(4)	10.3904(2)	10.2339(3)
<i>c</i> / Å	15.7260(8)	10.4054(5)	10.4713(3)	10.5828(3) A
<i>V</i> / Å ³	3003.3(3)	4104.3(2)	977.57(4)	982.97(5)
<i>α</i> /°	90	90	90	90
<i>β</i> /°	106.850(2)	90	108.894(2)	109.365(2)
<i>γ</i> /°	90	90	90	90
<i>Z</i>	4	4	2	2
<i>F</i> (000)	1400	2200	508	516
Dichte (berechnet) / g cm ^{−3}	1.487	1.765	1.689	1.717
Absorption Koeffizient <i>μ</i> / mm ^{−1}	1.017	2.038	1.517	1.511
2 <i>θ</i> Bereich / °	4.94 – 55.00	5.80 – 56.02	4.54 – 56.02	4.96 – 55.88
Index Bereich	−15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 −21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 −20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	−25 ≤ <i>h</i> ≤ 23 −26 ≤ <i>k</i> ≤ 25 −7 ≤ <i>l</i> ≤ 13	−12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 −13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 −13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	−12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 −13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 −13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
gesammelte Reflexe	33471	12350	12159	10349
unabhängige Reflexe	6903	2480	4658	2356
Parameter	396	139	281	145
Max. / min. Transmission	1.14278 / 0.84798	0.84308 / 0.59172	1.22856 / 0.70088	0.9283 / 0.6947
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.909	1.013	0.924	1.012
Restelektronendichte / e Å ^{−3}	0.462 / −0.515	0.349 / −0.455	0.534 / −0.264	0.379 / −0.285
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0409	0.0213	0.0329	0.0287
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0688	0.0275	0.0562	0.0350
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0794	0.0530	0.0713	0.0714
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0877	0.0549	0.0797	0.0747

7. Kristallstrukturdaten

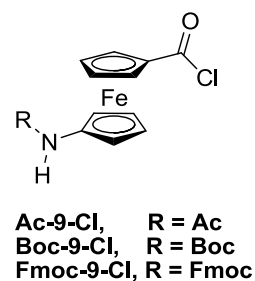
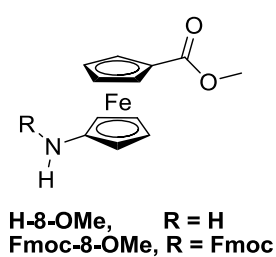
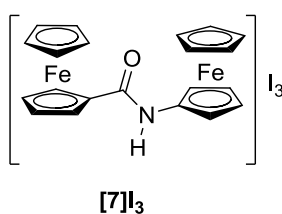
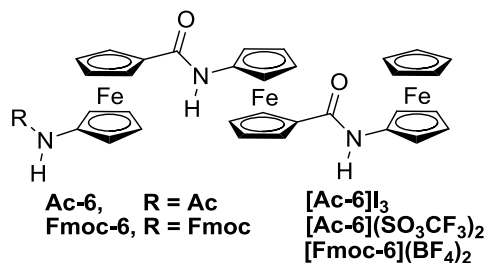
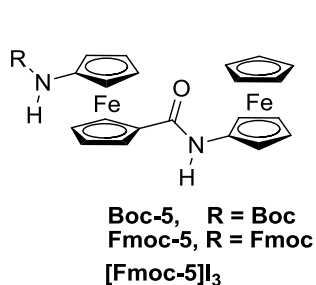
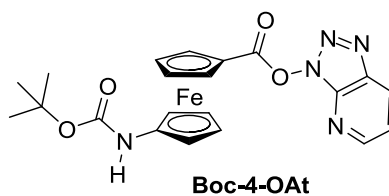
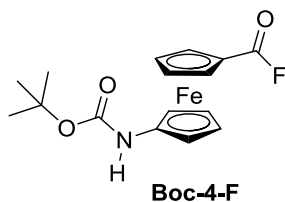
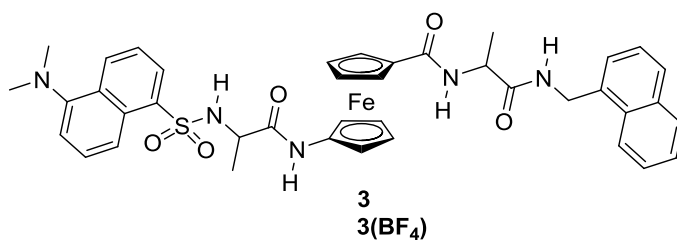
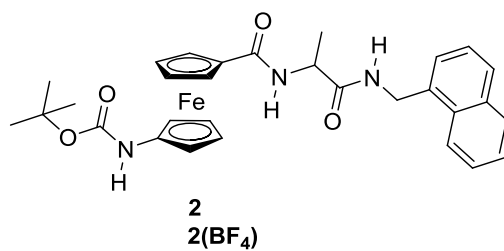
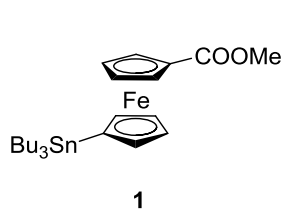
	Boc-19-OMe	[Boc-19-OMe]I₃	20
Summenformel	C ₂₇ H ₂₉ Fe ₂ NO ₄	C ₂₇ H ₂₉ Fe ₂ I ₃ NO ₄	C ₄₅ H ₄₀ Fe ₄ N ₂ O ₅
Molgewicht	543.21	923.91	912.19
Temperatur /K	173	173	173
Kristallfarbe, Aussehen	rote Nadel	braunes Plättchen	rote Nadel
Kristallabmessungen / mm	0.53 × 0.05 × 0.04	0.20 × 0.18 × 0.12	0.13 × 0.05 × 0.01
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ /n	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	7.4681(6)	7.8237(4)	11.6333(5)
<i>b</i> / Å	26.957(2)	14.0891(7)	12.4301(5)
<i>c</i> / Å	12.0817(9)	14.8782(7)	13.7149(6)
<i>V</i> / Å ³	2343.7(3)	1496.43(13)	1812.10(13)
<i>α</i> /°	90	66.9400(10)	81.649(3)
<i>β</i> /°	105.512(5)	83.2670(10)	81.282(3)
<i>γ</i> /°	90	84.5750(10)	68.245(2)
<i>Z</i>	4	2	2
<i>F</i> (000)	1128	882	936
Dichte (berechnet) / g cm ⁻³	1.540	2.050	1.672
Absorption Koeffizient <i>μ</i> / mm ⁻¹	1.273	4.096	1.623
2 <i>θ</i> Bereich / °	4.62 – 53.98	5.10 – 56.18	4.58 – 56.16
Index Bereich	–9 ≤ <i>h</i> ≤ 9	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15
	–34 ≤ <i>k</i> ≤ 34	–18 ≤ <i>k</i> ≤ 18	–16 ≤ <i>k</i> ≤ 16
	–15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	–19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	–18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
gesammelte Reflexe	52868	17456	23636
unabhängige Reflexe	5101	7199	8776
Parameter	307	334	579
Max. / min. Transmission	1.18668 / 0.87614	1.29640 / 0.78534	1.15939 / 0.82502
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.802	1.080	0.841
Restelektronendichte / e Å ⁻³	0.394 / –0.406	2.106 / –1.348	2.016 / –0.557
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0404	0.0359	0.0543
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.1076	0.0490	0.1403
w <i>R</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0636	0.0906	0.0979
w <i>R</i> ₂ (alle Daten)	0.0753	0.1045	0.1189

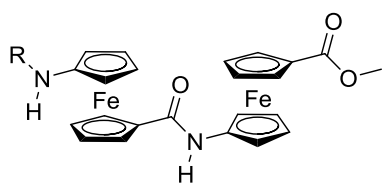
8. Molekülverzeichnis

Wichtige bekannte Verbindungen

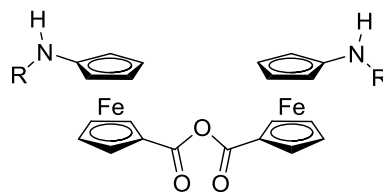


Neue Verbindungen

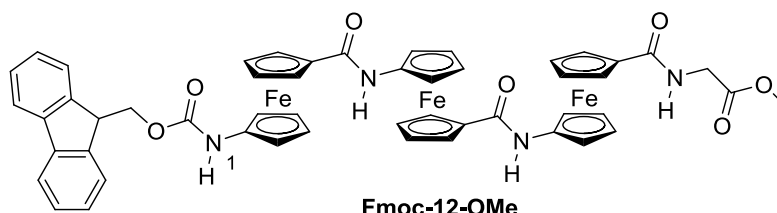




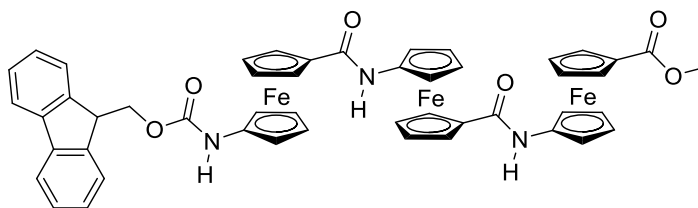
Boc-10-OMe, R = Boc
Fmoc-10-OMe, R = Fmoc



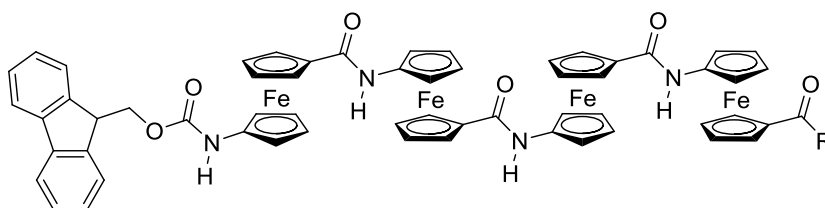
Ac-11, R = Ac
Boc-11, R = Boc
Fmoc-11, R = Fmoc



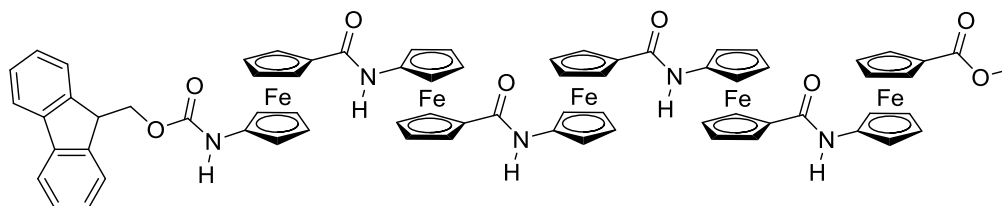
Fmoc-12-OMe



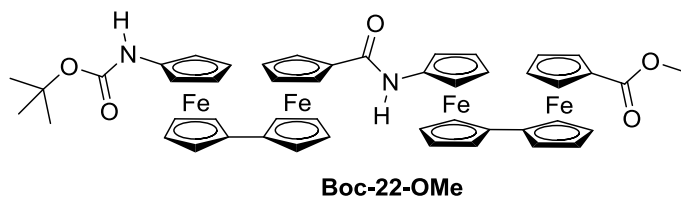
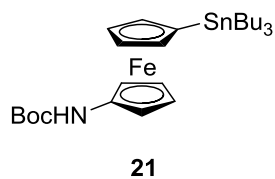
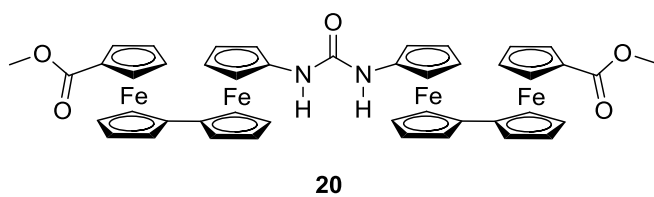
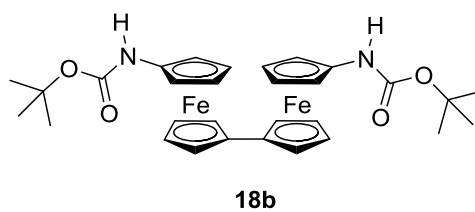
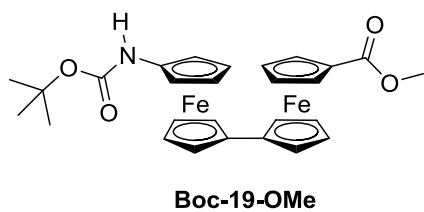
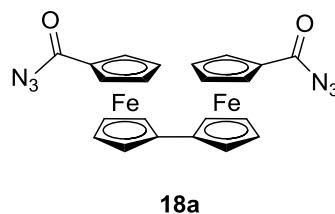
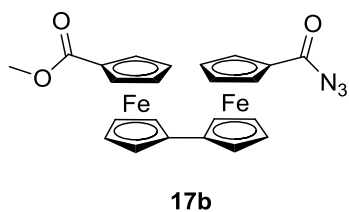
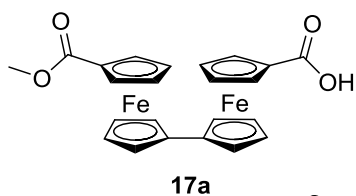
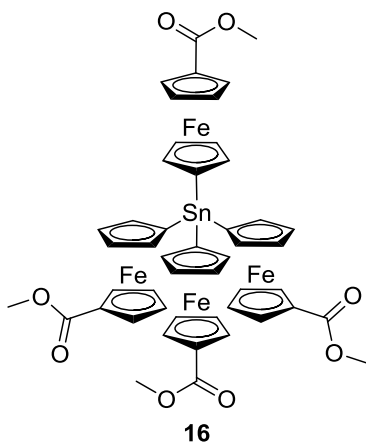
Fmoc-13-OMe

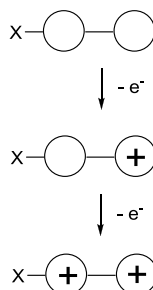


Fmoc-14-OMe, R = OMe
Fmoc-14-NH₂, R = NH₂



Fmoc-15-OMe



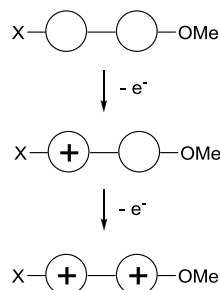
Gemischt-valente Verbindungen**SG-5**, SG = Boc, Fmoc
7

$$H_{ab}([\text{Fmoc-5}]^+) = 185 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\max}(\text{IVCT}) = 9584 \text{ cm}^{-1}$$

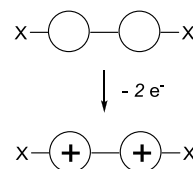
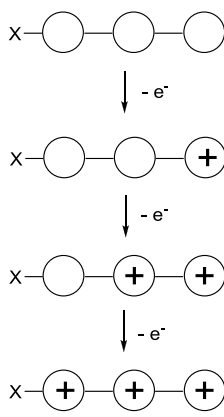
$$H_{ab}([\text{7}]^+) = 140 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\max}(\text{IVCT}) = 9555 \text{ cm}^{-1}$$

SG-10-OMe, SG = Boc, Fmoc

$$H_{ab}([\text{Boc-10}]^+) = 215 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\max}(\text{IVCT}) = 8386 \text{ cm}^{-1}$$

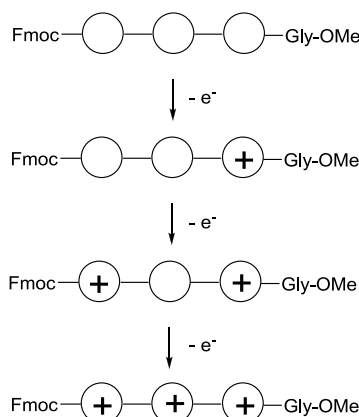
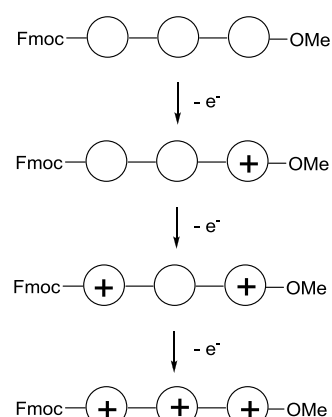
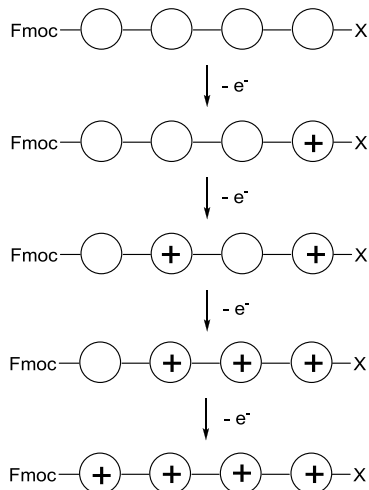
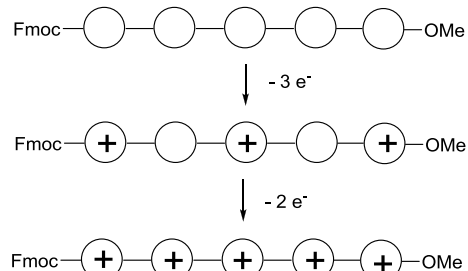
SG-11, SG = Ac, Boc, Fmoc**SG-6**, SG = Ac, Fmoc

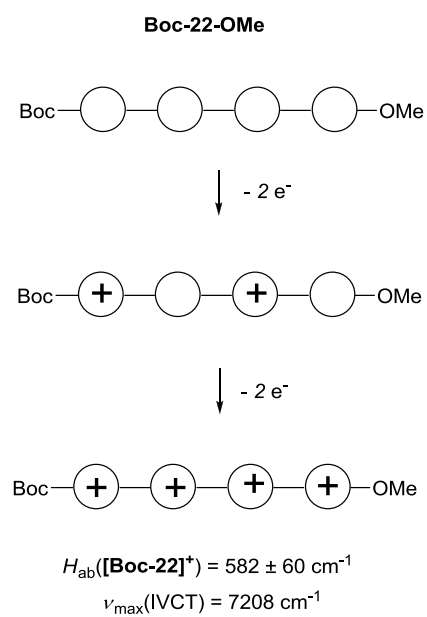
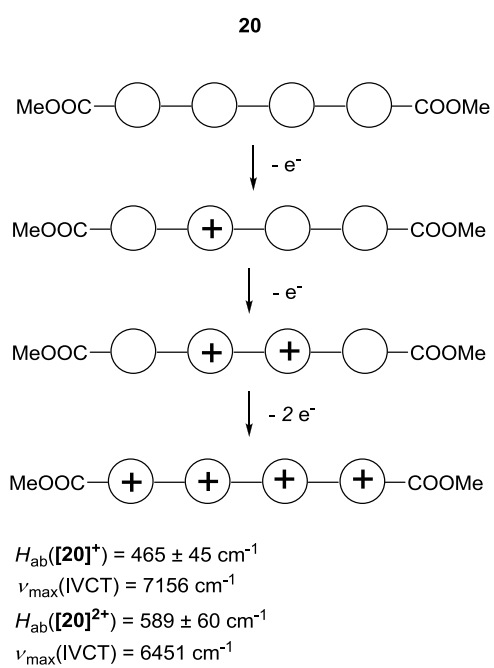
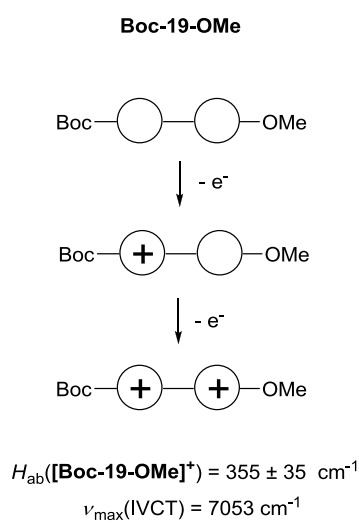
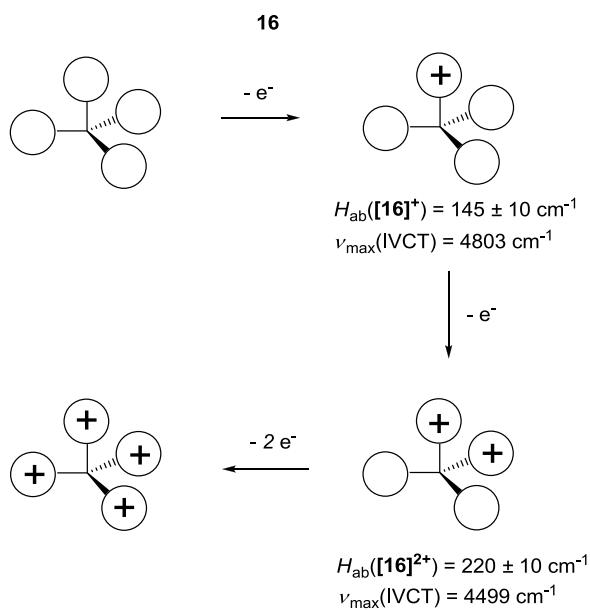
$$H_{ab}([\text{Ac-6}]^+) = 145 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\max}(\text{IVCT}) = 9475 \text{ cm}^{-1}$$

$$H_{ab}([\text{Ac-6}]^{2+}) = 200 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\max}(\text{IVCT}) = 9695 \text{ cm}^{-1}$$

Fmoc-12-OMe**Fmoc-13-OMe****Fmoc-14-X**, X = OMe, NH₂**Fmoc-15-OMe**



9. Publikationen

Aus dieser Arbeit hervorgegangene Publikationen:

„Oligonuclear Ferrocene Amides: Potential mixed-valent Peptides and Redox-switchable Foldamers“, D. Siebler, M. Linseis, T. Gasi, L. Carella, R. Winter, C. Förster, K. Heinze, *Chem. Eur. J.* **2010**, eingereicht.

„Tail-tail dimerization of ferrocene amino acid derivatives“, D. Siebler, C. Förster, K. Heinze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3986-3992.

„Ferrocene compounds: Methyl-1'-aminoferrocene-1-carboxylate“, C. Förster, D. Siebler, K. Heinze, *Acta Cryst.* **2010**, C66, m235-m237.

„Formation and Mixed-valent Behaviour of a substituted Tetraferrocenylstannane“, D. Siebler, C. Förster, T. Gasi, K. Heinze, *Chem. Comm.* **2010**, 46, 4490-4492.

„Molecular Multi-Wavelength Optical Anion Sensors“, D. Siebler, C. Förster, K. Heinze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 523-527.

Aus dieser Arbeit hervorgegangene Vorträge:

„Optical Detection of Anions and Small Biomolecules with Ferrocene Derivatives“ 7th Ferrocene Colloquium, Düsseldorf, Februar 2009.

„Amide-bridged Oligonuclear Ferrocenes as Switchable Molecular Wires“ 6th Ferrocene Colloquium, Prag, Februar 2008.

Aus dieser Arbeit hervorgegangene Posterpräsentationen:

„Molecular Multi Wavelength Optical Anion Sensors”, HFMC (Heidelberger Forum of Molecular Catalysis), Heidelberg, November 2009.

„Amid-verbrückte Ferrocene als molekulare Drähte”, GDCH Wissenschaftsforum 2007, Ulm, September 2007.

weitere Publikationen:

„Bis- and Trisamides Derived From 1'-Aminoferrocene-1-carboxylic Acid and α -Amino Acids: Synthesis and Conformational Analysis”, M. Semenčić Čakić, D. Siebler, K. Heinze, V. Rapić, *Organometallics* **2009**, 28, 2028-2037.

„Conformational analysis of β -lactam-containing ferrocene peptides” V. Kovač, K. Radolović, I. Habuš, D. Siebler, K. Heinze, V. Rapić, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 389-399.

„A systematic evaluation of different hydrogen bonding patterns in unsymmetrical 1,n'-disubstituted ferrocenoyl peptides“, S. Kirin, U. Schatzschneider, D. S. Köster, D. Siebler, N. Metzler-Nolte, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 894-906.

„Spectroscopic and theoretical study of asymmetric 1,1'-diaminoferrocene conjugates of α -amino acids”, S. Djaković, D. Siebler, M. Čakić Semenčić, K. Heinze, V. Rapić, *Organometallics* **2008**, 27, 1447-1453.

„Structural, spectroscopic, and theoretical study of ferrocene ureidopeptides”, J. Lapić, G. Pavlović, D. Siebler, K. Heinze, V. Rapić, *Organometallics* **2008**, 27, 726-735.

„Oligo nuclear amide-bridged ferrocenes from N-fmoc protected 1-amino-1'-fluorocarbonyl ferrocene”, K. Heinze, D. Siebler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2223-2233.

“Conformational analysis of heteroannularly substituted ferrocene oligoamides”, J. Lapić, D. Siebler, K. Heinze, V. Rapić, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 14, 2014-2024.

10. Dank

11. Literaturverzeichnis

- [1] D. Keilin, E. F. Hartree, *Nature* **1940**, *145*, 934-937.
- [2] J. Wyman, *Adv. Prot. Chem.* **1948**, *4*, 407-531.
- [3] R. Lemberg, J. W. Legge, *Biochem. J.* **1943**, *37*, 117-127.
- [4] R. Abrams, A. M. Altschul, T. R. Hogness, *J. Biol. Chem.* **1942**, *142*, 303-316.
- [5] F. Ogliaro, S. Cohen, M. Filatov, N. Harris, S. Shaik, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4009-4013, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3851-3855.
- [6] S. Prasad, S. Mitra, *Biochemistry* **2002**, *41*, 14499-14508.
- [7] T. A. Rouault, W. H. Tong, *Trends Genet.* **2008**, *24*, 398-407.
- [8] H. Beinert, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2000**, *5*, 2-15.
- [9] Janine T. Chantson, M. V. V. Falzacappa, S. Crovella, N. Metzler-Nolte, *ChemMedChem* **2006**, *1*, 1268-1274.
- [10] C. Biot, G. Glorian, L. A. Maciejewski, J. S. Brocard, O. Domarle, G. Blampain, P. Millet, A. J. Georges, H. Abessolo, D. Dive, J. Lebib, *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 3715-3718.
- [11] O. Buriez, J. M. Heldt, E. Labbé, A. Vessièrès, G. Jaouen, C. Amatore, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8195-8203.
- [12] F. Noor, R. Kinscherf, G. A. Bonaterra, S. Walczak, S. Wölfl, N. Metzler-Nolte, *ChemBioChem* **2009**, *10*, 493-502.
- [13] A. Pinto, U. Hoffmanns, M. Ott, G. Fricker, N. Metzler-Nolte, *ChemBioChem* **2009**, *10*, 1852-1860.
- [14] H. Gopi, S. Cocklin, V. Pirrone, K. McFadden, F. Tuzer, I. Zentner, S. Ajith, S. Baxter, N. Jawanda, F. C. Krebs, I. M. Chaiken, *J. Mol. Recognit.* **2009**, *22*, 169-174.
- [15] E. A. Hillard, A. Vessièrès, S. Top, P. Pigeon, K. Kowalski, M. Huché, G. Jaouen, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1315-1326.
- [16] M. F. R. Fouda, M. M. Abd-Elzaher, R. A. Abdelsamaia, A. A. Labib, *Appl. Organomet. Chem.* **2007**, *21*, 613-625.
- [17] S. Top, A. Vessièrès, G. Leclercq, J. Quivy, J. Tang, J. Vaissermann, M. Huché, G. Jaouen, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5223-5236.
- [18] A. Vessièrès, S. Top, P. Pigeon, E. Hillard, L. Boubeker, D. Spera, G. Jaouen, *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 3937-3940.
- [19] I. Manners, *Science* **2001**, *294*, 1664-1666.
- [20] T. Muraoka, K. Kinbara, T. Aida, *Nature* **2006**, *440*, 512-515.
- [21] T. Muraoka, K. Kinbara, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, T. Aida, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1724-1730.
- [22] T. Muraoka, K. Kinbara, T. Aida, *Chem. Comm.* **2007**, 1441-1443.
- [23] P. Molina, A. Tárraga, A. Caballero, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3401-3417.
- [24] R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2149-2154.
- [25] D. J. Hill, M. J. Mio, R. B. Prince, T. S. Hughes, J. S. Moore, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3893-4012.
- [26] A. D. Q. Li, W. Wang, L.-Q. Wang, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4594-4601.
- [27] I. Huc, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 17-29.
- [28] S. Hecht, I. Huc, *Foldamers*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2007**.
- [29] S. H. Gellman, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 173-180.

11. Literaturverzeichnis

- [30] D. Seebach, J. L. Matthews, *Chem. Comm.* **1997**, 2015-2022.
- [31] R. P. Cheng, S. H. Gellman, W. F. DeGrado, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3219-3232.
- [32] S. I. Kirin, H.-B. Kraatz, N. Metzler-Nolte, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 348-354.
- [33] T. Moriuchi, T. Hirao, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 294-301.
- [34] R. S. Herrick, R. M. Jarret, T. P. Curran, D. R. Dragoli, M. B. Flaherty, S. E. Lindyberg, R. A. Slate, L. C. Thornton, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5289-5292.
- [35] A. Nomoto, T. Moriuchi, S. Yamazaki, A. Ogawa, T. Hirao, *Chem. Comm.* **1998**, 1963-1964.
- [36] T. Moriuchi, A. Nomoto, K. Yoshida, T. Hirao, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *589*, 50-58.
- [37] T. Moriuchi, A. Nomoto, K. Yoshida, T. Hirao, *Organometallics* **2001**, *20*, 1008-1013.
- [38] T. Moriuchi, A. Nomoto, K. Yoshida, A. Ogawa, T. Hirao, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 68-75.
- [39] Y. Xu, P. Saweczko, H.-B. Kraatz, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637-639, 335-342.
- [40] H.-B. Kraatz, M. Galka, *Met. Ions Biol. Syst.* **2001**, *38*, 385-409.
- [41] M. Oberhoff, L. Duda, J. Karl, R. Mohr, G. Erker, R. Frohlich, M. Grehl, *Organometallics* **1996**, *15*, 4005-4011.
- [42] D. R. v. Staveren, T. Weyhermuller, N. Metzler-Nolte, *Dalton Trans.* **2003**, 210-220.
- [43] J. Lapić, D. Siebler, K. Heinze, V. Rapić, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2014-2024.
- [44] S. I. Kirin, U. Schatzschneider, X. de Hatten, T. Weyhermüller, N. Metzler-Nolte, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3451-3457.
- [45] S. I. Kirin, U. Schatzschneider, S. D. Köster, D. Siebler, N. Metzler-Nolte, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 894-906.
- [46] S. Chowdhury, K. A. Mahmoud, G. Schatte, H.-B. Kraatz, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 3018-3023.
- [47] L. Barišić, M. Dropučić, V. Rapić, H. Pritzkow, S. I. Kirin, N. Metzler-Nolte, *Chem. Comm.* **2004**, 2004-2005.
- [48] L. Barišić, M. Čakić, K. A. Mahmoud, Y. Liu, H.-B. Kraatz, H. Pritzkow, S. I. Kirin, N. Metzler-Nolte, V. Rapić, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4965-4980.
- [49] M. Čakić Semenčić, D. Siebler, K. Heinze, V. Rapić, *Organometallics* **2009**, *28*, 2028-2037.
- [50] S. Chowdhury, G. Schatte, H.-B. Kraatz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7036-7038, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6882-6884.
- [51] E. Kolomiets, V. Berl, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5466-5479.
- [52] J. D. Crowley, I. M. Steele, B. Bosnich, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8935-8951.
- [53] C. E. Schafmeister, L. G. Belasco, P. H. Brown, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6406-6412.
- [54] R. M. Meudtner, S. Hecht, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5004-5008, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4926-4930.
- [55] L. Barišić, V. Rapić, N. Metzler-Nolte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4019-4021.
- [56] K. Heinze, M. Beckmann, K. Hempel, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9468-9480.
- [57] K. Heinze, U. Wild, M. Beckmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 617-623.
- [58] K. Heinze, M. Schlenker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2974-2988.
- [59] K. Heinze, M. Schlenker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 66-71.
- [60] K. Heinze, D. Siebler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2223-2233.
- [61] S. Djaković, D. Siebler, M. Čakić Semenčić, K. Heinze, V. Rapić, *Organometallics* **2008**, *27*, 1447-1453.
- [62] J. Lapić, G. Pavlović, D. Siebler, K. Heinze, V. Rapić, *Organometallics* **2008**, *27*, 726-735.
- [63] V. Kovač, K. Radolović, I. Habuš, D. Siebler, K. Heinze, V. Rapić, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 389-399.
- [64] M. Čakić Semenčić, K. Heinze, C. Förster, V. Rapić, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1089-1097.

- [65] J. Lapić, S. Djaković, M. Cetina, K. Heinze, V. Rapić, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 106-114.
- [66] W. C. Chan, P. D. White, *Fmoc Solid Phase Peptide Synthesis*, Oxford University Press, Oxford, **2000**.
- [67] P. H. H. Hermkens, H. C. J. Ottenheijm, D. Rees, *Tetrahedron* **1996**, 52, 4527-4554.
- [68] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3988-3989.
- [69] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1086-1094.
- [70] R. A. Marcus, *Discuss. Faraday Soc.* **1960**, 29, 21-31.
- [71] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 679-701.
- [72] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 966-978.
- [73] R. A. Marcus, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 438, 251-259.
- [74] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, 10, 247-360.
- [75] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823-840, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 831-847.
- [76] S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 637-670.
- [77] A. Ceccon, S. Santi, L. Orian, A. Bisello, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 683-724.
- [78] A. Masuda, Y. Masuda, Y. Fukuda, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 2245-2253.
- [79] J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4248-4253.
- [80] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877-910.
- [81] R. J. LeSuer, C. Buttolph, W. E. Geiger, *Anal. Chem.* **2004**, 76, 6395-6401.
- [82] R. J. LeSuer, W. E. Geiger, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 254-256, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 248-250.
- [83] N. Camire, U. T. Mueller-Westerhoff, W. E. Geiger, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637-639, 823-826.
- [84] O. A. Nesmeyanova, E. G. Perevalova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1959**, 126, 1007.
- [85] M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 2080-2081.
- [86] M. D. Rausch, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 1802-1805.
- [87] H. Shechter, J. F. Helling, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 1034-1037.
- [88] A.-C. Ribou, J.-P. Launay, M. L. Sachtleben, H. Li, C. W. Spangler, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3735-3740.
- [89] C. Levanda, K. Bechgaard, D. O. Cowan, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 2700-2704.
- [90] J. Kotz, G. Neyhart, W. J. Vining, M. D. Rausch, *Organometallics* **1983**, 2, 79-82.
- [91] F. Delgado-Pena, D. R. Talham, D. O. Cowan, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 253, C43-C46.
- [92] S. C. Jones, S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 4473-4481.
- [93] P. Shu, K. Bechgaard, D. O. Cowan, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 1849-1852.
- [94] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, S. R. Lovelace, C. Grant, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12683-12695.
- [95] J. C. Kotz, C. L. Nivert, J. M. Lieber, R. C. Reed, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 91, 87-95.
- [96] K. Mahmoud, Y.-T. Long, G. Schatte, H.-B. Kraatz, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2250-2255.
- [97] G. Ferguson, C. Glidewell, G. Opromolla, C. M. Zakaria, P. Zanello, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 517, 183-190.
- [98] D. A. Foucher, C. H. Honeyman, J. M. Nelson, B. Z. Tang, I. Manners, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1843-1845, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 1709-1711.
- [99] L. M. Tolbert, X. Zhao, Y. Ding, L. A. Bottomley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12891-12892.
- [100] P. Nguyen, P. Gómez-Elipé, I. Manners, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1515-1548.
- [101] D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6246-6248.
- [102] I. Manners, *Can. J. Chem.* **1998**, 371-381.
- [103] G. R. Whittell, I. Manners, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3439-3468.

11. Literaturverzeichnis

- [104] A. Berenbaum, H. Braunschweig, R. Dirk, U. Englert, J. C. Green, F. Jäkle, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5765-5774.
- [105] H. Braunschweig, R. Dirk, M. Müller, P. Nguyen, R. Resendes, D. P. Gates, I. Manners, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2433-2435, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2338-2340.
- [106] J. B. Heilmann, M. Scheibitz, Y. Qin, A. Sundararaman, F. Jäkle, T. Kretz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 934-939, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 920-925.
- [107] J. B. Heilmann, Y. Qin, F. Jäkle, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4802-4806.
- [108] L. Kaufmann, J.-M. Breunig, H. Vitze, F. Schodel, I. Nowik, M. Pichlmaier, M. Bolte, H.-W. Lerner, R. F. Winter, R. H. Herber, M. Wagner, *Dalton Trans.* **2009**, 2940-2950.
- [109] R. Rulken, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 797-798.
- [110] P. A. Gale, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *213*, 79-128.
- [111] F. P. Schmidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1609-1646.
- [112] P. D. Beer, P. A. Gale, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 502-532, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 486-516.
- [113] P. A. Gale, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *240*, 191-221.
- [114] R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4419-4476.
- [115] R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 3081-3093.
- [116] T. Gunnlaugsson, M. Glynn, G. M. Tocci, P. E. Kruger, F. M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 3094-3117.
- [117] P. A. Gale, R. Quesada, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 3219-3244.
- [118] P. A. Gale, S. E. Garcia-Garrido, J. Garric, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 151-190.
- [119] C. Caltagirone, P. A. Gale, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 520-563.
- [120] C. R. Bondy, S. J. Loeb, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *240*, 77-99.
- [121] S. O. Kang, R. A. Begum, K. Bowman-James, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8048-8061, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7882-7894.
- [122] C. Ornelas, J. Ruiz Aranzaes, E. Cloutet, S. Alves, D. Astruc, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 890-895, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 872-877.
- [123] D. Astruc, M.-C. Daniel, J. Ruiz, in *Dendrimer Catalysis* (Ed.: L. H. Gade), **2006**, 121-148.
- [124] M. A. K. Khan, Y.-T. Long, G. Schatte, H.-B. Kraatz, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 2877-2884.
- [125] M. A. K. Khan, K. Kerman, M. Petryk, H.-B. Kraatz, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 2574-2582.
- [126] K. A. Mahmoud, H.-B. Kraatz, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5885-5895.
- [127] S. Fery-Forgues, B. Delavaux-Nicot, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2000**, *132*, 137-159.
- [128] P. D. Beer, A. R. Graydon, L. R. Sutton, *Polyhedron* **1996**, *15*, 2457-2461.
- [129] L.-J. Kuo, J.-H. Liao, C.-T. Chen, Huang, C.-S. Chen, J.-M. Fang, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1821-1824.
- [130] F. Otón, A. Tárraga, M. D. Velasco, A. Espinosa, P. Molina, *Chem. Comm.* **2004**, 1658-1659.
- [131] F. Otón, A. Tárraga, A. Espinosa, M. D. Velasco, P. Molina, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4590-4598.
- [132] H.-T. Niu, Z. Yin, D. Su, D. Niu, J. He, J.-P. Cheng, *Dalton Trans.* **2008**, 3694-3700.
- [133] F. Zapata, A. Caballero, A. Espinosa, A. Tárraga, P. Molina, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4034-4044.
- [134] F. Zapata, A. Caballero, A. Espinosa, A. Tárraga, P. Molina, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4787-4796.
- [135] K. Kavallieratos, S. Hwang, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5184-5186.
- [136] D.-S. Kim, H. Miyaji, B.-Y. Chang, S.-M. Park, K. H. Ahn, *Chem. Comm.* **2006**, 3314-3316.
- [137] X. F. Shang, H. Lin, X. F. Xu, P. Jiang, H. K. Lin, *Appl. Organomet. Chem.* **2007**, *21*, 821-825.
- [138] F. Otón, A. Espinosa, A. Tárraga, I. Ratera, K. Wurst, J. Veciana, P. Molina, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1566-1576.

- [139] I. R. Butler, S. C. Quayle, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 552, 63-68.
- [140] A. Shafir, M. P. Power, G. D. Whitener, J. Arnold, *Organometallics* **2000**, 19, 3978-3982.
- [141] T. Okamura, K. Sakaue, N. Ueyama, A. Nakamura, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6731-6736.
- [142] L. Barišić, V. Rapić, V. Kovač, *Croat. Chem. Acta* **2002**, 75, 199-210.
- [143] A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, R. V. Golovnya, L. S. Shilovtseva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1955**, 102, 535-538.
- [144] G. R. Knox, P. L. Pauson, D. Willison, E. Solcaniova, S. Toma, *Organometallics* **1990**, 9, 301-306.
- [145] D. van Leusen, B. Hessen, *Organometallics* **2000**, 20, 224-226.
- [146] G. Smolinsky, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3557-3559.
- [147] B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K. Wurst, M. Mitterbock, K.-H. Ongania, G. Opromolla, P. Zanello, *Organometallics* **1999**, 18, 4325-4336.
- [148] R. Sanders, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 512, 219-224.
- [149] D. Guillaneux, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2502-2505.
- [150] S. Özçubukçu, E. Schmitt, A. Leifert, C. Bolm, *Synthesis* **2007**, 2007, 389-392.
- [151] A. Klapars, X. Huang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7421-7428.
- [152] X. Lv, W. Bao, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 3863-3867.
- [153] L. Lapatsanis, G. Milias, K. Froussios, M. Kolovos, *Synthesis* **1983**, 8, 671-673.
- [154] M. D. Rausch, D. J. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 10, 127-136.
- [155] A. Chesney, M. R. Bryce, R. W. J. Chubb, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *Synthesis* **1998**, 4, 413-416.
- [156] D. C. O'Connor Salazar, D. O. Cowan, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 408, 219-225.
- [157] N.-T. Lin, S.-Y. Lin, S.-L. Lee, C.-h. Chen, C.-H. Hsu, L. P. Hwang, Z.-Y. Xie, C.-H. Chen, S.-L. Huang, T.-Y. Luh, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4565-4569, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4481-4485.
- [158] D. C. D. Butler, C. J. Richards, *Organometallics* **2002**, 21, 5433-5436.
- [159] T.-Y. Dong, L.-L. Lai, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 509, 131-134.
- [160] L.-L. Lai, T.-Y. Dong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2347-2348.
- [161] R. F. Kovar, M. D. Rausch, H. Rosenberg, *Organometal. Chem. Syn.* **1970**, 1, 173-181.
- [162] Z. Wang, M. A. Palacios, G. Zyryanov, P. Anzenbacher, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 8540-8546.
- [163] T. Maeda, S.-I. Nishimura, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 478-487.
- [164] L. Yi, L. Cao, L. Liu, Z. Xi, *Tetrahedron* **2008**, 64, 8947-8951.
- [165] A. Lataifeh, S. Beheshti, H.-B. Kraatz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3205-3218.
- [166] K. E. Sapsford, L. Berti, I. L. Medintz, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4676-4704, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4562-4589.
- [167] D. Siebler, C. Förster, K. Heinze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 523-527.
- [168] P. Gerbaux, J. De Winter, D. Cornil, K. Ravicini, G. Pesesse, J. Cornil, R. Flammang, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 11039-11049.
- [169] B. Zhang, J. Xu, Y. Zhao, C. Duan, X. Cao, Q. Meng, *Dalton Trans.* **2006**, 1271-1276.
- [170] Z. Wang, K. Chen, H. Tian, *Chem. Lett.* **1999**, 28, 423-424.
- [171] E. S. Schmidt, T. S. Calderwood, T. C. Bruice, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3718-3720.
- [172] M. Beyermann, M. Bienert, H. Niedrich, L. A. Carpino, D. Sadat-Aalae, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 721-728.
- [173] T. C. Kuehler, G. R. Lindsten, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 3589-3591.
- [174] I. A. O'Neil, *Synlett* **1991**, 1991, 661-662.
- [175] T. Okamura, K. Sakaue, M. Doi, H. Yamamoto, N. Ueyama, A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, 78, 1270-1278.

11. Literaturverzeichnis

- [176] Carl H. Görbitz, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1022-1031.
- [177] V. Majer, V. Svoboda, *Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1985**.
- [178] M. Beckmann, Dissertation, Universität Heidelberg, **2005**.
- [179] E. Galoppini, M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2299-2300.
- [180] S. Yasutomi, T. Morita, Y. Imanishi, S. Kimura, *Science* **2004**, *304*, 1944-1947.
- [181] Y. Arikuma, H. Nakayama, T. Morita, S. Kimura, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1844-1848, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1800-1804.
- [182] H.-B. Kraatz, I. Bediako-Amoa, S. H. Gyepi-Garbrah, T. C. Sutherland, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 20164-20172.
- [183] Y.-T. Long, E. Abu-Irhayem, H.-B. Kraatz, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5186-5194.
- [184] M. Wang, J. Gao, P. Müller, B. Giese, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4296-4298, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4232-4234.
- [185] S. Lu, V. V. Strelets, M. F. Ryan, W. J. Pietro, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1013-1023.
- [186] K. Mahmoud, H.-B. Kraatz, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2006**, *16*, 201-210.
- [187] E. M. Acton, R. M. Silverstein, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 1487-1490.
- [188] A. Devos, J. Remion, A.-M. Frisque-Hesbain, A. Colens, L. Ghosez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 1180-1181.
- [189] L. A. Carpino, D. Ionescu, A. El-Faham, P. Henklein, H. Wenschuh, M. Bienert, M. Beyermann, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 241-244.
- [190] G. Pavlović, L. Barišić, V. Rapić, I. Leban, *Acta Cryst.* **2002**, *E58*, m13-m15.
- [191] O. Hammerich, V. D. Parker, *Electrochim. Acta* **1973**, *18*, 537-541.
- [192] M. De Sorigo, B. Wasserman, M. Szwarc, *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 3468-3471.
- [193] B. Boduszek, H. J. Shine, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5142-5143.
- [194] Ø. Hatlevik, A. M. Arif, J. S. Miller, *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 61-63.
- [195] A. R. O'Connor, C. Nataro, J. A. Golen, A. L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2411-2414.
- [196] H. Runqiu, W. Qingmin, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637-639, 94-98.
- [197] M. Lamač, J. Cvačka, P. Štěpnička, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3430-3434.
- [198] B. Schetter, B. Speiser, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1472-1480.
- [199] H. Lau, H. Hart, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 280-281.
- [200] E. J. Kupchik, R. J. Kiesel, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 456-461.
- [201] R. Warratz, H. Aboulfadl, T. Bally, F. Tuczek, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1604-1617.
- [202] Y. S. Sohn, D. N. Hendrickson, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3603-3612.
- [203] K. Akaji, H. Tanaka, H. Itoh, J. Imai, Y. Fujiwara, T. Kimura, Y. Kiso, *Chem. Pharm. Bull.* **1990**, *38*, 3471-3472.
- [204] K. Heinze, K. Hempel, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1346-1358.
- [205] N. Hashimoto, T. Aoyama, T. Shioiri, *Chem. Pharm. Bull.* **1981**, *29*, 1475-1478.
- [206] E. V. Titov, M. V. Poddubnaya, L. M. Kapkan, *Theo. Exp. Chem.* **1973**, *6*, 421-426.
- [207] R. F. Kovar, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *35*, 351-366.
- [208] C. Liu, Y. Liang, X. Wu, W. Liu, Y. Ma, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637-639, 723-726.
- [209] S. Ghosal, G. P. Luke, K. S. Kyler, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4296-4298.
- [210] R. L. Beddoes, T. Cheeseright, J. Wang, P. Quayle, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 283-286.
- [211] F. Fabris, A. De Martin, O. De Lucchi, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 9121-9124.

- [212] G. Harada, M. Yoshida, M. Iyoda, *Chem. Lett.* **2000**, 29, 160-161.
- [213] J. Hassan, M. Sevignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1359-1470.
- [214] M. Iyoda, T. Kondo, K. Nakao, K. Hara, Y. Kuwatani, M. Yoshida, H. Matsuyama, *Org. Lett.* **2000**, 2, 2081-2083.
- [215] E. W. Neuse, *J. Macromol. Sci. Part A* **1981**, 16, 3 - 72.
- [216] D. R. Talham, D. O. Cowan, *Organometallics* **1987**, 6, 932-937.
- [217] T.-Y. Dong, P.-H. Ho, X.-Q. Lai, Z.-W. Lin, K.-J. Lin, *Organometallics* **2000**, 19, 1096-1106.
- [218] T.-Y. Dong, P.-J. Lin, K.-J. Lin, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6037-6044.
- [219] R. Arnold, S. A. Matchett, M. Rosenblum, *Organometallics* **1988**, 7, 2261-2266.
- [220] B. M. Foxman, M. Rosenblum, V. Sokolov, N. Khrushchova, *Organometallics* **1993**, 12, 4805-4809.
- [221] 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.
- [222] R. F. W. Jackson, D. Turner, M. H. Block, *Synlett* **1996**, 1996, 862-864.
- [223] O. Riant, G. Argouarch, D. Guillaenueux, O. Samuel, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 3511-3514.
- [224] M. Enders, G. Kohl, H. Pritzkow, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 622, 66-73.
- [225] J. C. Anderson, C. White, K. P. Stenson, *Synlett* **2002**, 2002, 1511-1513.
- [226] H. L. Pedersen, M. Johannsen, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 7982-7994.
- [227] Hanna K. Cotton, Fernando F. Huerta, J.-E. Bäckvall, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2756-2763.
- [228] Y. Yu, A. D. Bond, P. W. Leonard, U. J. Lorenz, T. V. Timofeeva, K. P. C. Vollhardt, G. D. Whitener, A. A. Yakovenko, *Chem. Comm.* **2006**, 2572-2574.
- [229] Y. Yu, A. D. Bond, P. W. Leonard, K. P. C. Vollhardt, G. D. Whitener, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1826-1831, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1794-1799.
- [230] L. Nolasco, M. Perez Gonzalez, L. Caggiano, R. F. W. Jackson, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 8280-8289.
- [231] V. Mamane, *Mini-Rev. Org. Chem.* **2008**, 5, 303-312.
- [232] L. Zhu, R. M. Wehmeyer, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 1445-1453.
- [233] R. Ikegami, A. Koresawa, T. Shibata, K. Takagi, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 2195-2199.
- [234] T. Kawamoto, S. Ejiri, K. Kobayashi, S. Odo, Y. Nishihara, K. Takagi, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 1601-1604.
- [235] N. Boudet, S. Sase, P. Sinha, C.-Y. Liu, A. Krasovskiy, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12358-12359.
- [236] M. J. Dunn, R. F. W. Jackson, J. Pietruszka, D. Turner, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2210-2215.
- [237] G. Manolikakes, M. S. Z. Dong, H. Mayr, J. Li, P. Knochel, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 1324-1328.
- [238] C. Amatore, B. Godin, A. Jutand, B. Ferber, S. Top, G. Jaouen, *Organometallics* **2007**, 26, 3887-3890.
- [239] A. Guijarro, D. M. Rosenberg, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4155-4167.
- [240] C.-M. Liu, J.-J. Zhai, Y.-X. Ma, Y.-M. Liang, *Synth. Commun.* **1998**, 28, 2731 - 2735.
- [241] C.-M. Liu, Q.-H. Xu, Y.-M. Liang, Y.-X. Ma, *J. Chem. Res. (S)* **1999**, 636-636.
- [242] C.-M. Liu, Y.-L. Guo, X.-L. Wu, Y.-M. Liang, Y.-X. Ma, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 612, 172-175.
- [243] C.-M. Liu, B.-H. Chen, W.-Y. Liu, X.-L. Wu, Y.-X. Ma, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 598, 348-352.
- [244] C.-M. Liu, W.-Y. Liu, Y.-M. Liang, Y.-X. Ma, *Synth. Commun.* **2000**, 30, 1755 - 1758.
- [245] P. Kasák, R. Mikláš, M. Putala, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637-639, 318-326.
- [246] H. Song, X. Li, Y. Long, G. Schatte, H.-B. Kraatz, *Dalton Trans.* **2006**, 4696-4701.
- [247] I. Weber, Frank W. Heinemann, P. Bakatselos, U. Zenneck, *Helv. Chim. Acta* **2007**, 90, 834-845.
- [248] M. Roemer, D. Lentz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, 4875-4878.
- [249] R. Knapp, M. Rehahn, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 452, 235-240.

11. Literaturverzeichnis

- [250] C. Imrie, C. Loubser, P. Engelbrecht, C. W. McClelland, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 2513-2523.
- [251] S. P. H. Mee, V. Lee, J. E. Baldwin, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1152-1156, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1132-1136.
- [252] S. P. H. Mee, V. Lee, J. E. Baldwin, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3294-3308.
- [253] S.-K. Kang, J.-S. Kim, S.-C. Choi, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4208-4209.
- [254] S.-K. Kang, J.-S. Kim, S.-K. Yoon, K.-H. Lim, S. S. Yoon, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3011-3012.
- [255] T.-Y. Dong, L.-S. Chang, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Organometallics* **2002**, *21*, 4192-4200.
- [256] T.-Y. Dong, C.-K. Chang, S.-H. Lee, L.-L. Lai, M. Y.-N. Chiang, K.-J. Lin, *Organometallics* **1997**, *16*, 5816-5825.
- [257] T. Y. Dong, D. N. Hendrickson, K. Iwai, M. J. Cohn, S. J. Geib, A. L. Rheingold, H. Sano, I. Motoyama, S. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7996-8008.
- [258] T. Y. Dong, T. Kambara, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5857-5865.
- [259] S. Nakashima, A. Nishimori, Y. Masuda, H. Sano, M. Sorai, *J. Phys. Chem. Solids* **1991**, *52*, 1169-1180.
- [260] T. Oda, S. Nakashima, T. Okuda, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5376-5383.
- [261] T. Oda, S. Nakashima, T. Okuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 2129-2134.
- [262] W. H. Morrison, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2331-2346.
- [263] C. Levanda, K. Bechgaard, D. O. Cowan, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2964-2968.
- [264] M. J. Cohn, T.-Y. Dong, D. N. Hendrickson, S. J. Geib, A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1095-1097.
- [265] J. C. A. Boeyens, E. W. Neuse, D. C. Levendis, *S. Afr. J. Chem.* **1982**, *35*, 57.
- [266] T.-Y. Dong, S.-H. Lee, C.-K. Chang, H.-M. Lin, K.-J. Lin, *Organometallics* **1997**, *16*, 2773-2786.
- [267] R. J. Webb, A. L. Rheingold, S. J. Geib, D. L. Staley, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1422-1424, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1388-1390.
- [268] R. J. Webb, S. J. Geib, D. L. Staley, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5031-5042.
- [269] A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonova, V. N. Drozd, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya* **1962**, 45.
- [270] F. S. Holland, *Appl. Organomet. Chem.* **1987**, *1*, 185-187.
- [271] G. D. Allred, L. S. Liebeskind, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2748-2749.
- [272] P. Park, A. J. Lough, D. A. Foucher, *Macromolecules* **2002**, *35*, 3810-3818.
- [273] M. Sato, I. Motoyama, K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 812-815.
- [274] D. Steinborn, R. Taube, R. Radeglia, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *229*, 159-168.
- [275] T. N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *255*, 279-285.
- [276] T. Baumgartner, F. Jäkle, R. Rulkens, G. Zech, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10062-10070.
- [277] K. Jacob, N. Seidel, F. Voigt, A. Fischer, C. Pietzsch, J. Holecek, A. Lycka, M. Fontani, E. Grigiotti, P. Zanello, *J. Prakt. Chem.* **2000**, *342*, 574-584.
- [278] M. J. MacLachlan, A. J. Lough, W. E. Geiger, I. Manners, *Organometallics* **1998**, *17*, 1873-1883.
- [279] Y. Tanaka, T. Koike, M. Akita, *Chem. Comm.* **2010**, *46*, 4529-4531.
- [280] J. Jiao, G. J. Long, F. Grandjean, A. M. Beatty, T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7522-7523.
- [281] T. Kinoshita, S. Tsuji, T. Otake, K. i. Takeuchi, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, 187-191.
- [282] F. Rastrelli, A. Bagno, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7990-8004.
- [283] M. J. Cohn, M. D. Timken, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6683-6689.

- [284] J. A. Kramer, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3330-3337.
- [285] N. S. Hush, in *Prog. Inorg. Chem.* (Ed.: F. A. Cotton), **1967**, 391-444.
- [286] M. E. Wright, *Organometallics* **1990**, 9, 853-856.
- [287] H. Falk, G. Haller, *Monatsh. Chem.* **1967**, 98, 2290-2301.
- [288] H. H. Richmond, H. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 2022-2023.
- [289] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03*, **2003**.
- [290] I. B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra Of Aromatic Molecules*, 2. Edition, Academic Press, London and New York, **1971**.
- [291] Y.-H. Li, L.-M. Chan, L. Tyer, R. T. Moody, C. M. Himel, D. M. Hercules, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3118-3126.
- [292] K. Lagarec, D. G. Rancourt, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **1997**, 129, 266-280.
- [293] R. F. Winter, K.-W. Klinkhammer, S. Zálíš, *Organometallics* **2001**, 20, 1317-1333.
- [294] J. Maurer, B. Sarkar, B. Schwederski, W. Kaim, R. F. Winter, S. Zálíš, *Organometallics* **2006**, 25, 3701-3712.
- [295] NBO Version 3.1 ist Bestandteil des Gaussian 03 Programmpakets: E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold.
- [296] D. Siebler, C. Forster, T. Gasi, K. Heinze, *Chem. Comm.* **2010**, 46, 4490-4492.
- [297] A. N. Nesmeyanov, V. N. Drodz, V. A. Sazonova, V. I. Rohmnenko, A. K. Prokoffi, L. I. Ankonova, *Akad. Nauk. SSSR* **1963**, 667.
- [298] R. Blessing, *Acta Cryst.* **1995**, A51, 33-38.
- [299] SMART Data Collection and SAINT-Plus Data Processing Software für das SMART System (verschiedene Versionen); Bruker Analytical X-Ray Instruments, Inc.: Madison, WI, **2000**.
- [300] G. M. Sheldrick, SHELXL-97; University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [301] G. M. Sheldrick, SHELXTL, Version 5.1; Bruker AXS: Madison, WI, **1998**.
- [302] *International Tables for X-ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, U.K., **1974**.
- [303] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **2006**, 39, 453-457.
- [304] POV-Ray für Windows, Version 3.6.2, <http://www.povray.org/>

Lebenslauf