

Synthese und Charakterisierung von amin- und amid-verknüpften Ferrocenderivaten

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat)

Vorgelegt von
Judith Schäfer
aus Reutlingen

Tübingen

2013

Tag der mündlichen Qualifikation:

05.06.2013

Dekan:

Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Bernd Speiser

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Thomas Ziegler

für Daniel

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Speiser für die Überlassung des interessanten Themas und die vielen Freiheiten bei der Bearbeitung des Themas.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Speiser, besonders Britta Rochier, Nicolas Plumeré, Bernhard Sandig, Ines Dreiling, Adrian Ruff, Steffi Dobretzberger, Tina Wener, Matthias Handl, Miriam Scheurer, Janina Janisch, Rebekka Klinkhammer, Monika Passon, Joachim Raunecker und Andreas Schank, für die gute Atmosphäre und gute Zusammenarbeit.

Frau C. Krause und Herrn R. Müller für die Aufnahmen der EI-Massenspektren.

Frau P. Krüger für die Durchführung der Elementaranalysen.

Adrian Ruff für die Durchführung der REM Aufnahmen.

Den Mitarbeitern der NMR-Abteilung für die Aufnahme der Festkörper-NMR-Spektren.

Meiner Familie und meinem Mann, die mich immer unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeiner Teil	4
2.1	Kieselgel-Partikel	4
2.1.1	Modifizierung von Kieselgel-Partikeln.....	4
2.1.2	Stöber-Partikel	6
2.1.3	Anbindung an hydrierte Kieselgel-Partikel	7
2.1.3.1	Photochemische Anbindung.....	7
2.1.3.2	Mikrowellenunterstützte thermische Anbindung.....	9
2.2	Derivatisierung von Ferrocen.....	10
2.2.1	Elektroanalytische Charakterisierung.....	11
3	Aufgabenstellung	15
4	Resultate und Diskussion	17
4.1	Ferrocenderivate: Ferrocenoylamide	17
4.1.1	Synthese der Ferrocenoylamide	19
4.1.2	Charakterisierung der Ferrocenoylamide.....	24
4.1.2.1	NMR-Spektroskopie	24
4.1.2.2	IR-Spektroskopie	28
4.1.2.3	Massenspektrometrie	30
4.1.2.4	Cyclovoltammetrische Messungen	31
4.2	Ferrocenderivate: (Ferrocenylmethyl)amine	49
4.2.1	Sekundäre (Ferrocenylmethyl)amine	49
4.2.1.1	NMR-Spektroskopie	51
4.2.1.2	IR-Spektroskopie	54
4.2.1.3	Massenspektrometrie	55
4.2.1.4	Cyclovoltammetrische Messungen	56
4.2.2	Tertiäre (Ferrocenylmethyl)amine	62
4.2.2.1	NMR-Spektroskopie	63
4.2.2.2	IR-Spektroskopie	66
4.2.2.3	Massenspektrometrie	67
4.2.2.4	CV-Messungen von Bis(ferrocenylmethyl)-2,4,6-tri-methyl-anilin.....	68
4.3	¹³ C-markierte 8-Nonensäure.....	75
4.4	Si-C-Anbindung	80
4.4.1	Anbindung an Modellverbindungen	80
4.4.2	Anbindung an Oberflächen	83
4.4.2.1	Fumed silica.....	84
4.4.2.2	Stöber-Partikel.....	86
4.4.2.3	Anbindung von Ferrocenoylamidderivaten.....	93

5	Experimenteller Teil	96
5.1	Allgemeines	96
5.2	Chemikalien.....	96
5.3	Geräte	96
5.4	Synthesen	99
6	Zusammenfassung.....	114
	Literaturverzeichnis.....	118
7	Anhang	121
7.1	Cyclovoltammetrische Messdaten	121
7.1.1	[2-(Tridec-12-enamido)ethyl] carbamoyl]-ferrocen 18.....	121
7.1.2	[(3-Butenamino)methyl]ferrocen 16	123
7.1.3	(Diferrocenylmethyl)-2,4,6-methyl-anilin 18	125

1 Einleitung

Mitte des 20. Jahrhunderts wurde mit der Darstellung von Ferrocen durch P. J. Pauson^[1] und S. A. Miller^[2] (1950/51) das Feld der Metallocene eröffnet. Im Laufe der Jahre konnten viele weitere Metallocene wie z.B. Nickelocen oder Cobaltocen dargestellt werden.^[3] Charakteristisch für die Substanzklasse ist die Sandwichstruktur, in der zwei aromatische Cyclopentadienyl-Anionen (Cp-Anionen) parallel um einen Metallkern angeordnet sind. Die Struktur von Ferrocen konnte 1952 von E. O. Fischer^[4], G. Wilkinson und R.B. Woodward^[5] aufgeklärt werden. Als neutraler 18-Elektronen-Komplex zeichnet sich das Ferrocen durch seine besondere Stabilität unter den Metallocenen aus.

Die aromatischen Ringe des Ferrocens sind leicht elektrophil substituierbar, was sich in der einfachen Durchführbarkeit von beispielsweise Friedel-Crafts-Alkylierungen bzw. -Acylierungen, Aminierungen oder Aminomethylierungen zeigt. Dies ermöglicht die vielseitige Derivatisierung des Ferrocens mit unterschiedlichsten Substituenten. Die Derivate verfügen häufig über eine ähnliche Stabilität wie Ferrocen, und sind damit luftstabil und sogar bedingt feuchtigkeitsunempfindlich.

Weitere charakteristische Eigenschaften des Ferrocens sind außer einem schnellen Elektronentransfer und einem niederen Oxidationspotential die zwei stabilen Redoxzustände. Neben dem orangenen, neutralen Ferrocen ist auch das blaue-grüne Ferriciniumkation in vielen Lösungsmitteln stabil. Man erhält ein reversibles Redoxpaar, welches in elektrochemischen Messungen häufig als Standard verwendet wird.^[6]

Zusätzlich zeigt Ferrocen als Metallkomplex auch katalytische Eigenschaften. So wird es bei asymmetrischen Michael-Additionen^[7] oder Ethoxycarbonyldifluormethylierungen^[8] eingesetzt. Des Weiteren können durch die gezielte Oxidation von Ferrocen zum Ferricinium-Kation Polymerisationen gehemmt werden. Durch die Reversibilität der Redoxreaktion ist diese Hemmung umkehrbar.^[9]

Neben den bereits genannten Eigenschaften wie Stabilität, einfache Derivatisierbarkeit und der Möglichkeit der elektrochemischen Untersuchung zeichnet sich Ferrocen auch durch eine gute Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln und eine gute kommerzielle Verfügbarkeit aus. Aus

diesem Grund wurde Ferrocen für diese Arbeit als einfache Modellverbindung für weitere katalytisch aktive Metallkomplexe ausgewählt.

Wird Ferrocen über einen Linker an eine feste Matrix angebunden, so erhält man Materialien, die dem Konzept der Interphasen entsprechen.^[10] Das Prinzip umfasst Reaktionen, bei denen sich funktionalisierte stationäre Phasen mit mobilen Phasen auf molekularer Ebene durchmischen.^[11] Reaktand und Katalysator befinden sich innerhalb dieser Interphase in einem Verhältnis zueinander, das einer Reaktion in Lösung entspricht.^[12] Der Vorteil liegt in der leichten Wiederverwendung und Abtrennung der modifizierten stationären Phase.

Die Materialien der modifizierten stationären Phase können wie ein Baukastensystem je nach Anforderung zusammengestellt werden. Variabel sind hierbei die Wahl der festen Matrix, das Linkersystem und das aktive Zentrum. Des Weiteren gibt es verschiedene Möglichkeiten der Verknüpfung der einzelnen Bausteine.

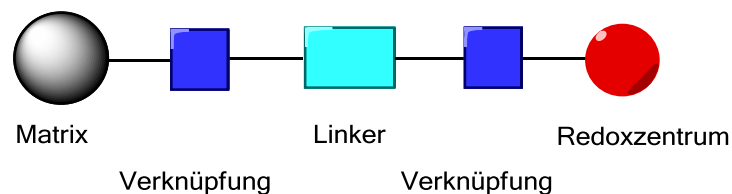


Abb. 1.1: Schematische Darstellung des Baukastensystems der Interphasen.

Als feste Matrix können Materialien wie organische Polymere, Graphit, Aluminium, Titanoxide, Zirkoniumoxide oder Kieselgel verwendet werden.^[13] Da Kieselgel-Partikel in vielen Varianten vorkommen, mechanisch und chemisch sehr stabil sind und mit ihrer Si-OH-Oberfläche gut zu modifizieren sind, wurden sie für diese Arbeit eingesetzt.

Wichtig bei der Modifizierung einer festen Phase ist die Anbindung des Linkers an die feste Matrix. Bei den Kieselgel-Partikeln wird diese Verbindung hauptsächlich über eine Silanolbindung (Si-O-Si) oder eine Silizium-Kohlenstoff-Bindung realisiert. Für eine Silanolbindung findet eine Kondensation zwischen der Si-OH-Oberfläche und Alkoxysilanen statt, was in vorhergehenden Arbeiten ausführlich untersucht wurde.^[14]

Eine Silizium-Kohlenstoffverknüpfung wird ausgehend von einer hydrierten Kieselgel- oder Siliziumoberfläche über Reaktionen mit Alkenen, Alkinen oder Alkoholen erhalten.^[15] Daneben gibt es die Möglichkeit, chlorierte bzw. dehydratisierte Kieselgel-Partikel mit metallorganischen Verbindungen

umzusetzen. Auch hier erhält man eine Silizium-Kohlenstoffverknüpfung.^[16-17] In dieser Arbeit wurde als Matrixoberfläche Si-H gewählt und die Si-C-Bindung über Alkene als Linker gebildet. Da die Mechanismen dieser Anbindung nicht vollständig aufgeklärt sind, sollte ein ¹³C-markiertes Alken an hydrierte Kieselgel-Partikel angebunden werden, um anhand der Markierung NMR-spektroskopisch weitere Informationen über die Silizium-Kohlenstoff-Anbindung zu erhalten. Dabei sollte außer der bereits etablierten photochemischen Hydrosilylierung auch die Möglichkeiten einer thermischen Hydrosilylierung untersucht werden.

Für die Verknüpfung zwischen Linker und Ferrocen als Redoxzentrum gibt es ebenfalls vielfältige Möglichkeiten. Neben Amid- sind auch Amin-, Ether-, Thioether- oder Click-Reaktionen möglich.^[18-20] In Vorarbeiten wurde bereits die Verknüpfung über Amidbindungen mit 10-Undecensäurechlorid als Linker von Plumeré genauer untersucht.^[10] Dies sollte in dieser Arbeit aufgegriffen werden unter Variation des Linkers, so dass untersucht werden kann, ob ein Einfluss der Alkylkettenlänge und der Sättigung der Ferrocenoylamide auf die elektrochemischen Eigenschaften des Ferrocens mittels Cyclovoltammetrie festgestellt werden kann. Zusätzlich wurde die Verknüpfung des Linkers über sekundäre und tertiäre Amine genauer untersucht, um einen Vergleich zwischen der polaren Amidverknüpfung und der weniger polaren Aminverknüpfung zu ermöglichen.

Im Folgenden werden nach einem allgemeinen Teil und einer Aufgabenstellung zuerst die Untersuchungen zur Verknüpfung des Linkers mit dem Ferrocen vorgestellt. Im Anschluss werden die Ergebnisse der Anbindungsversuche an die Kieselgel-Partikel präsentiert.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Kieselgel-Partikel

Kieselgel ist ein amorphes Siliziumoxid, welches durch seine Porosität eine große Oberfläche mit freien OH-Gruppen aufweist. Aus diesem Grund wird es in der Chromatographie als stationäre Phase eingesetzt. Unporöse, sphärische Kieselgel-Partikel können nach der Sol-Gel Methode von Stöber dargestellt werden.^[21]

2.1.1 Modifizierung von Kieselgel-Partikeln

Die Standardmethode zur Modifizierung von Kieselgel-Oberflächen ist seit den 1990er Jahren die Silylierung mit Alkoxysilanen. Auf diesem Weg können Kieselgel-Partikel mit chromatographischen Selektoren bzw. Katalysatoren modifiziert werden. Es erfolgt dabei eine Kondensation zwischen den freien OH-Gruppen der Kieselgel-Oberfläche und dem Silan (Abb. 2.1, a). Probleme der Methode ergeben sich aus der Hydrolyseempfindlichkeit der Silanolbindung in wässriger Umgebung und bei niederen pH-Werten.^[13, 22-23] Des Weiteren können sich freie Si-OH-Gruppen an der Partikeloberfläche störend auf die modifizierten Produkte auswirken. Die Aktivität und Enantioselektivität von Katalysatoren kann herabgesetzt werden^[24], außerdem kann es zu einer verschlechterten Trennleistung in der Chromatographie kommen.^[13]

Um diese Probleme zu umgehen, wurden alternative Verknüpfungsmöglichkeiten entwickelt. Durch hydriertes Kieselgel-Material (Abb. 2.1, b) können weitere Anknüpfungsmöglichkeiten genutzt werden. Die Si-H-Oberfläche kann mit CC-Doppelbindungen oder CC-Dreifachbindungen durch Hydrosilylierung verknüpft werden. Auch eine Kondensation mit protischen nucleophilen Gruppen wie OH-Reagenzien ist möglich.^[15] Des Weiteren können Organometallverbindungen mit chlorierten (Abb. 2.1, c)^[17] oder dehydratisierten (Abb. 2.1, d)^[16] Kieselgel-Partikeln umgesetzt werden. Hierbei ergibt sich der Nachteil, dass Metallreste an der Oberfläche verbleiben können und dadurch elektrochemische Untersuchungen oder Katalysereaktionen der Produkte stören.

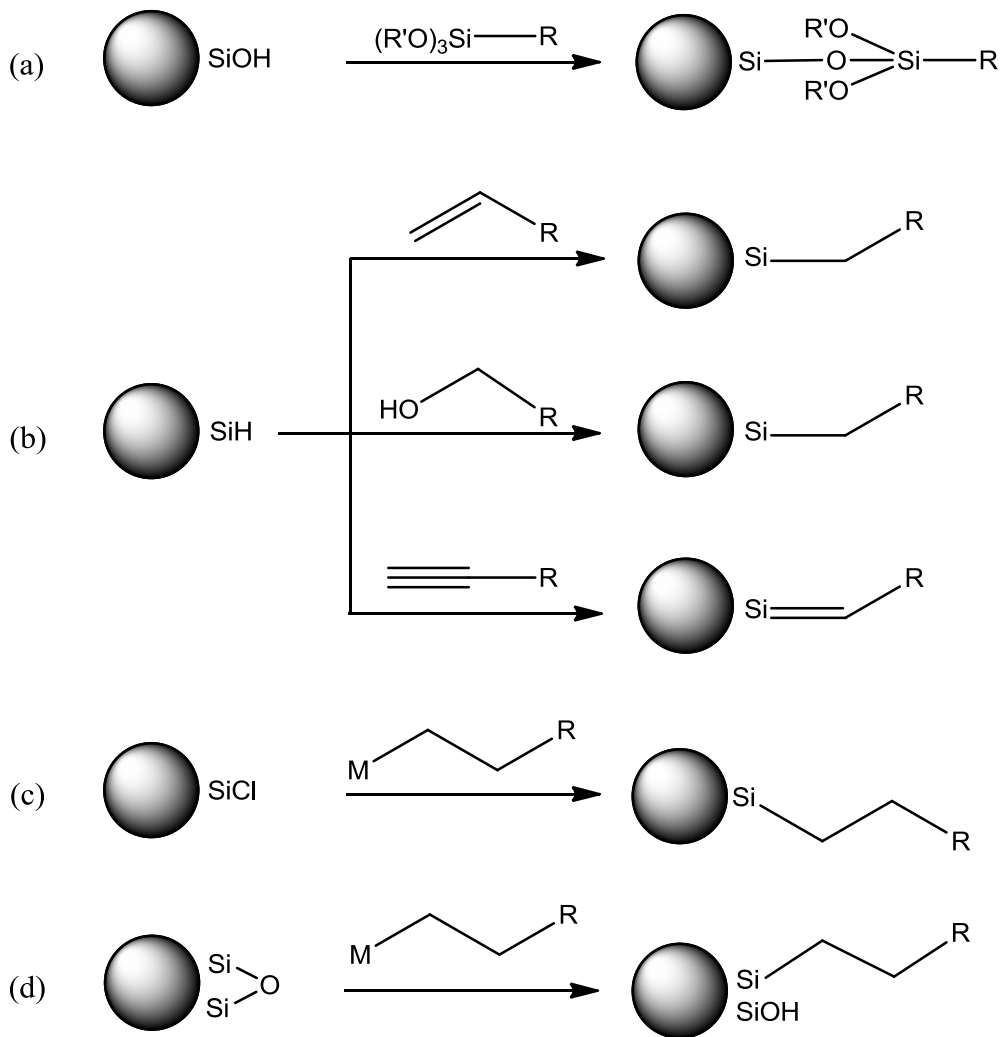


Abb. 2.1: Anbindungsmöglichkeiten an Kieselgel-Partikel, R = Alkylrest, M = Metall.

Die geknüpfte Silizium-Kohlenstoff-Bindung hat eine geringe Polarität, und man erhält eine stabilere und hydrolyseunempfindlichere Bindung im Vergleich zu einer Silanol-Bindung.^[22]

Um Kieselgel-Partikel mit einer Silizium-Wasserstoff-Oberfläche zu erhalten, müssen die Partikel zunächst bei 800 °C getempert und mit Thionylchlorid chloriert werden. Im letzten Schritt wird das Material mit Wasserstoff bei 900 °C hydriert (siehe Abb. 2.2).^[25]



Abb. 2.2: Hydrierung von Kieselgel-Partikeln.^[25]

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Kieselgel-Materialien eingesetzt. Neben porösem Kieselpulver („fumed silica“) wurden auch selbst synthetisierte, unporöse und sphärische Stöber-Partikel eingesetzt.

2.1.2 Stöber-Partikel

Zur Synthese von unporösen, sphärischen Partikeln dient die Stöbermethode.^[21] Es handelt sich hierbei um eine Sol-Gel-Reaktion. Ruff^[26-27] und Plumeré^[25, 27] konnten durch Modifikation der Reaktionsbedingungen gezielt Partikel einer bestimmten Größe darstellen.

Das Edukt Triethoxysilan (TEOS) wird in Ethanol und Ammoniumhydroxid-Lösung gelöst. Dabei kommt es zur Hydrolyse und Kondensation des Hydroxysilans zu Dimeren und Oligomeren. Die fortschreitende Kondensation führt zu Primärteilchen, welche agglomerieren und so Primärpartikel bilden (Abb. 2.3).^[27]

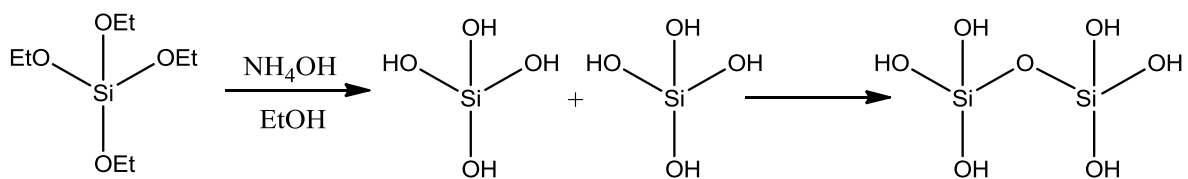


Abb. 2.3: Hydrolyse und anschließende Kondensation von TEOS.

Durch Aggregation von Primärpartikeln zu Sekundärteilchen und weitere Monomeraddition werden Stöber-Partikel gebildet (Abb. 2.4). Die Größe der Partikel hängt vor allem von der Reaktionstemperatur ab. Wie A. Ruff zeigte, wird der Durchmesser der Partikel bei höheren Temperaturen geringer. Die Größe der Partikel kann schon im Reaktionsgefäß abgeschätzt werden, da aufgrund der Rayleigh-Streuung kleine Partikel (kleiner als 200 nm) im Sol bläulich schimmern, größere Partikel (größer als 400 nm) eher rötlich.^[26]



Abb. 2.4: Kondensation von TEOS zu Primärteilchen.

Nach Abzentrifugieren werden die Partikel bei 600 °C im Vakuum dehydriert. Je nachdem, welche Oberflächenmodifizierung verwendet werden soll, kann nun die Oberfläche mit Wasser rehydroxyliert werden, so dass man eine Si-OH

Oberfläche erhält. Durch Reaktion mit Thionylchlorid bei 800°C und anschließender Hydrierung mit Wasserstoff bei 900°C erhält man dagegen eine Si-H-Oberfläche.

2.1.3 Anbindung an hydrierte Kieselgel-Partikel

Das Anknüpfen eines Alkens an Kieselgel-Partikel mit dem Ziel der Bildung einer Silizium-Kohlenstoffbindung kann auf mehreren Wegen durchgeführt werden. Eine Möglichkeit ist die Verwendung eines Katalysators, wie z.B. des Karstedt-Katalysators. Dieser Platin-Katalysator ist sehr gut untersucht und wird in der Literatur zur Knüpfung von Silizium-Kohlenstoff-Bindungen oft eingesetzt.^[28-30] Bei der Reaktion können allerdings Reste des Platins an der Partikeloberfläche haften bleiben. Dies kann ein Problem bei der weiteren Verwendung der Partikel darstellen. Das Platin kann z. B. in elektrochemischen Untersuchungen durch zusätzliche Signale zu verfälschten Messergebnissen führen.

Des Weiteren ist eine Anbindung des Alkens mit Unterstützung eines Radikalstarters wie AIBN möglich.^[31] Hierbei kann es als Nebenreaktion zu Reaktionen zwischen Radikalstarter und der Partikeloberfläche kommen.^[32] Auch dies kann sich störend auf die elektrochemischen Untersuchungen auswirken.

Ferner kann die Anbindung über eine photochemische Hydrosilylierung stattfinden (siehe Kapitel 2.1.3.1).^[10, 22, 33] Um genauere Informationen über die Bindungsart der Si-C-Bindung nach Hydrosilylierung zu erhalten, soll eine ¹³C-markierte ω -ungesättigte Carbonsäure dargestellt und an Kieselgel-Partikel angebunden werden (siehe auch Kapitel 4.3 und Kapitel 4.4.2).

Thermische Anbindung von Alkenen an die Si-H-Oberfläche kann durch Erhitzen^[25, 34-35] oder durch eine Reaktion unter Mikrowellenstrahlung erreicht werden. In dieser Arbeit wurde die Reaktion mithilfe der Mikrowellenstrahlung untersucht (siehe Kapitel 2.1.3.2).^[36]

2.1.3.1 Photochemische Anbindung

Die photochemische Hydrosilylierung wird reagenzienfrei durchgeführt. Nur ein Lösungsmittel wird für die Reaktion benötigt. Es können also keine Rückstände zurück bleiben und die Möglichkeiten für Nebenreaktionen werden verringert. Für den mechanistischen Ablauf einer photochemischen Hydrosilylierung gibt es mehrere Hypothesen. Eine dieser Hypothesen besagt, dass durch die Absorption von UV-Strahlung die Doppelbindung des Alkens gespalten wird. Das gebildete Alkylradikal kann nun die Kieselgeloberfläche angreifen.^[25]

Die überwiegend verbreitete Hypothese besagt, dass durch Photonen die Silizium-Wasserstoffbindungen der Partikel homolytisch gespalten werden und das generierte Silizium-Radikal am Alken angreifen kann (Abb. 2.5). Das entstandene Alkylradikal reagiert mit einem Wasserstoffatom der Partikeloberfläche, wodurch erneut ein Silizium-Radikal generiert wird.^[37-39]

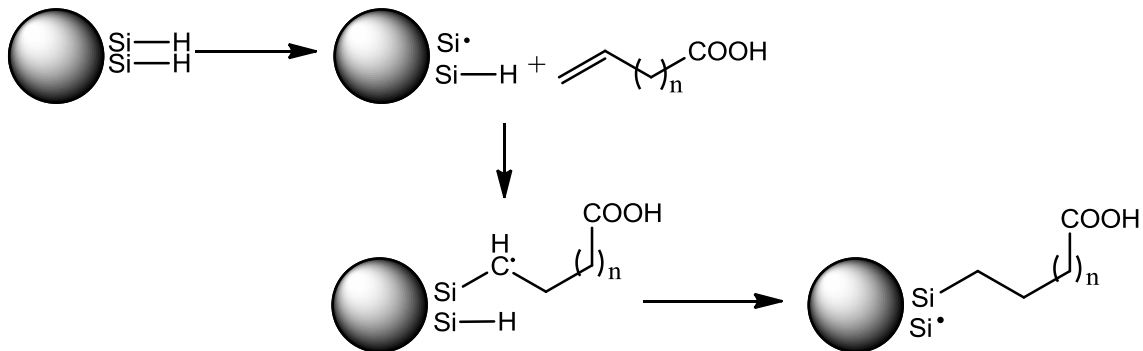


Abb. 2.5: Mechanismus der photochemischen Hydrosilylierung an Kieselgel-Partikeln.

Bei diesem Mechanismus gibt es die Möglichkeit einer Markovnikov-Addition (α -gebundener Alkylrest) oder einer Anti-Markovnikov-Addition (β -gebundener Alkylrest). Calder et al.^[40] haben den Einfluss der Partikelgröße von Silizium auf die Regioselektivität der Addition hin untersucht. Sie stellten anhand von IR- und NMR-Messungen fest, dass bei einer Anbindung von kleinen Molekülen wie Propen in einem Größenbereich von 2,5 nm bis 8 nm Partikeldurchmessern eher Anti-Markovnikov-Addition stattfindet, ab ca. 10 nm jedoch nur noch α -gebundene Alkyllderivate dargestellt werden. Bei größeren Alkenen wie Okten findet bei jeder Partikelgröße eine Markovnikov-Addition statt.

Die Anbindung von Ferrocenderivaten an die hydrierte Kieselgel-Oberfläche wurde von Plumeré mit 10-Undecensäure als Linker durchgeführt.^[25] Um Ferrocen an der Oberfläche anknüpfen zu können, wurde zunächst nur die freie 10-Undecensäure photochemisch an die Kieselgeloberfläche angebunden (Abb. 2.6). Nach Umsetzung mit Oxalylchlorid konnte das gebildete Säurechlorid im darauffolgenden Schritt mit [(2-Aminoethyl)carbonyl]ferrocen umgesetzt werden.^[25] Bei einer direkte photochemischen Umsetzung von N-ferrocenoyl-N'- ω -undecenoyl-ethylendiamin mit hydrierten Kieselgel-Partikeln konnte nur eine geringe Konzentration des Ferrocenderivates angebunden werden. Die thermische Anbindung führte zur Zersetzung des Ferrocenderivates.^[25]

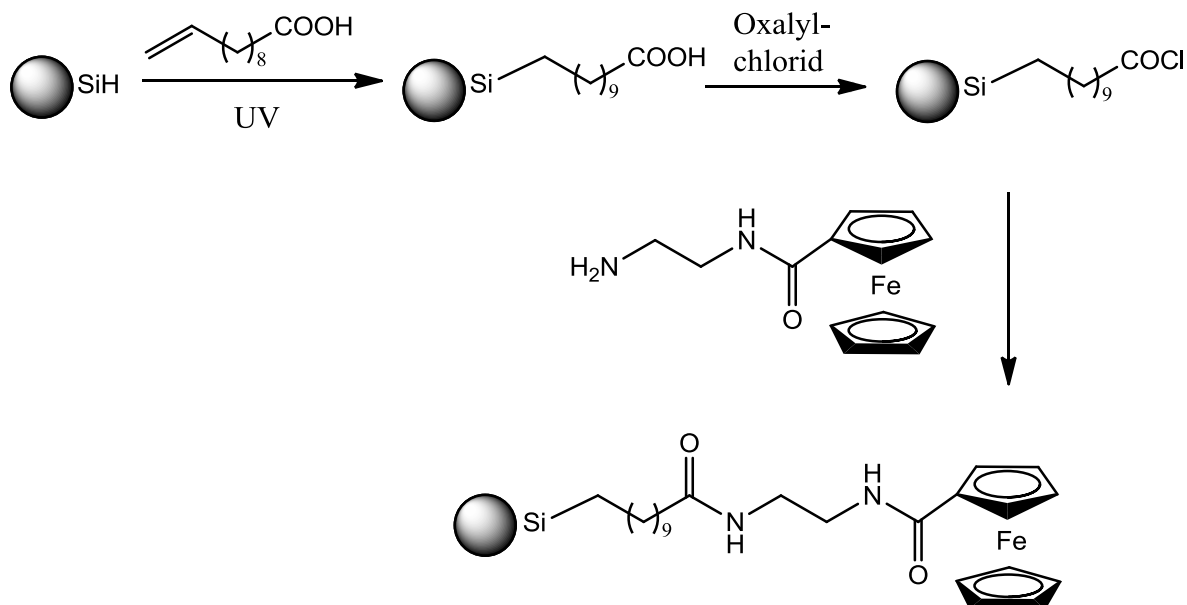


Abb. 2.6: Anbindung von Ferrocen an eine Kieselgel-Partikeloberfläche nach N. Plumeré.

2.1.3.2 Mikrowellenunterstützte thermische Anbindung

Neben der photochemischen Hydrosilylierung von Kieselgel-Partikeln mit Alkenen besteht die Möglichkeit einer thermischen Hydrosilylierung. Diese kann entweder durch Erhitzen in einem Lösungsmittel,^[25] oder in einer Festkörperreaktion ohne Lösungsmittel mit Mikrowellenstrahlung durchgeführt werden.^[36]

Als Mechanismus der thermischen Hydrosilylierung an Silizium wird eine radikalische Reaktion angenommen. Allerdings gibt es auch die Hypothese einer konzertierten Reaktion über einen 4-Zentren-Übergangszustand.^[34]

Der Frequenzbereich der Mikrowellenstrahlung geht von 0.3 bis 300 GHz. Eingesetzt wird in Synthesegeräten eine Frequenz von 2.45 GHz. Die Energie dieser Frequenz ist zu gering, um chemische Bindungen zu brechen oder die Brownsche Molekularbewegung zu verstärken. Jedoch versuchen sich Moleküle mit einem Dipolmoment oder einer Ladung im elektrischen Feld der Mikrowelle auszurichten. Da dieses oszilliert, kommt es zur Rotation der Teilchen und dabei zu einem dielektrischen Verlust in Form von Wärme.^[41] Der Effekt der Mikrowellenreaktion liegt in der sehr schnellen und homogenen Erwärmung des Reaktionsgemisches. Es ist hierbei nicht notwendig, dass alle Reagenzien ein Dipolmoment oder eine Ladung besitzen, es kann auch zusätzlich zum Gemisch ein Substrat wie Kieselgel oder Kaliumcarbonat hinzugegeben werden. Es gilt als gesichert, dass die Effekte der Mikrowellenstrahlung nur thermisch/kinetisch bedingt sind und kein direkter Einfluss der Strahlung auf die Reaktion genommen wird.^[41]

Die Anbindung von Alkyltrialkoxysilanen an Kieselgel-Partikel mit Hydroxidoberfläche mittels Mikrowellenstrahlung wurde z.B. von Porcipo et al. und Garcia et al. erfolgreich durchgeführt.^[42-43] Anbindungen von Alkenen an eine Si-H-Oberfläche sind bisher nur an hydrierten Siliziumoberflächen bekannt,^[44] nicht an hydrierten Kieselgel-Partikeln.

2.2 Derivatisierung von Ferrocen

Aufgrund seiner aromatischen Cp-Ringe ist Ferrocen ein guter Elektronendonator und kann somit elektrophil substituiert werden. So können durch Reaktionen wie Friedel-Crafts-Acylierung (a), Friedel-Crafts-Alkylierung (b) oder Vilsmeier-Reaktion (c) unterschiedliche Ausgangsderivate für die Synthese neuer Ferrocenderivate dargestellt werden.

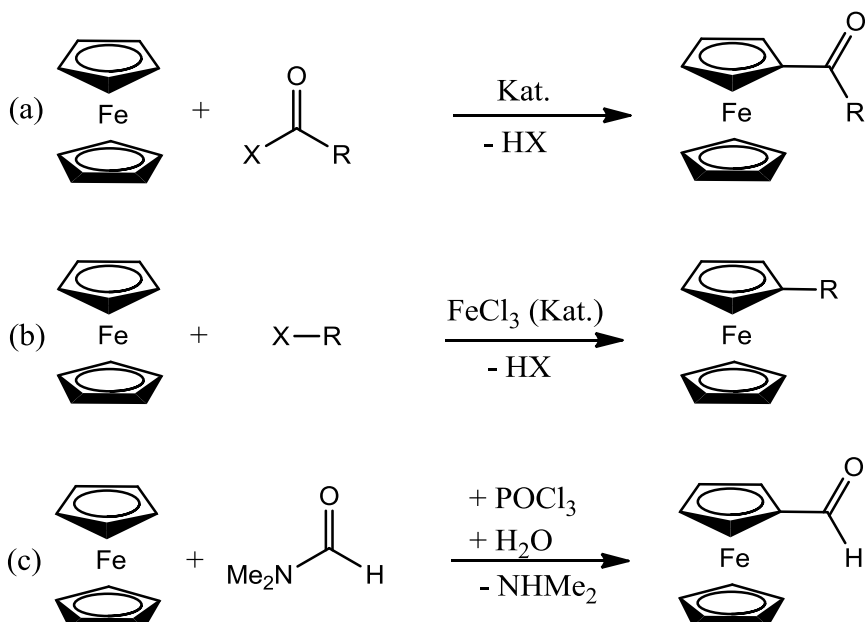


Abb. 2.7: Elektrophile Substitutionen an Ferrocen.

Ausgehend von Ferrocencarbonsäure lassen sich durch Reaktion mit Aminen stabile Ferrocenoylamidderivate darstellen.^[45]

Ferrocenmethanol kann mit Anilinderivaten, Thiolen oder Alkoholen umgesetzt werden. Es ergeben sich daraus Derivate mit Thioether-, Ether oder Aminbrücken.^[18] In einer Click-Reaktion kann Ethynylferrocen mit einem Azid zum 1,2,3-Triazol umgesetzt werden.^[19-20] Bei der Umsetzung von Monolithioferrocen mit Alkylhalogeniden wird der Alkylrest direkt an Ferrocen angebunden.^[46]

Ausgehend von Ferrocenalddehyd oder (Ferrocenylmethyl)trimethylammonium-iodid kann nach Umsetzung mit einem Amin und anschließender Reduktion eine Verknüpfung über ein Amin erreicht werden.

In dieser Arbeit werden als Ausgangssubstanzen Ferrocencarbonsäure sowie Ferrocenalddehyd und (Ferrocenylmethyl)trimethylammonium-iodid eingesetzt, um Ferrocenderivate mit Amid- und Aminbrücken darzustellen.

2.2.1 Elektroanalytische Charakterisierung

Zur Charakterisierung von redoxaktiven Verbindungen können, neben den klassischen Methoden der NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie oder Massenspektrometrie, elektrochemische Verfahren wie Cyclovoltammetrie (CV) eingesetzt werden. Dabei können stoffspezifische Eigenschaften wie das Formalpotential oder der Diffusionskoeffizient bestimmt werden.

In den letzten Jahrzehnten hat sich im Bereich der elektroanalytischen Charakterisierung die Cyclovoltammetrie zu einer wichtigen Standardmethode entwickelt. Es lassen sich neben organischen und anorganischen Molekülen auch komplexe Biomoleküle oder Makromoleküle untersuchen.^[19, 47]

Ein weiterer Grund für den Erfolg der Cyclovoltammetrie liegt in der Möglichkeit, komplexe elektrochemische Vorgänge mithilfe verschiedener Computerprogramme zu simulieren und so weitere Hinweise für die Redoxvorgänge in der Analysezelle zu erhalten.^[48]

CV-Messungen werden in einer elektrochemischen Zelle durchgeführt, in welcher sich neben einer Elektrolytlösung die Elektroden befinden. Für eine Dreielektrodenanordnung werden eine Arbeits- (AE), Referenz-(RE) und eine Gegenelektrode (GE) eingesetzt.^[48-49] Die AE kann z.B. aus Gold, Graphit oder Platin bestehen, die GE besteht meist aus demselben Material. Als RE kann eine gesättigte Kalomel-Elektrode, eine Ag/AgCl-Elektrode oder eine Ag/AgClO₄-Elektrode eingesetzt werden.

Während einer Messung wird zwischen AE und GE eine Spannung U angelegt. Die Spannung verursacht einen Strom i , welcher durch die Elektrolytlösung in der Messzelle fließt. Für die Messung ist allerdings nicht die angelegte Spannung von Interesse, sondern die erzeugte Potentialdifferenz E an der Phasengrenze AE/Elektrolytlösung. Hierbei muss man beachten, dass bei hohen Messströmen die angelegte Zellspannung nicht mehr der gewünschten Spannung zwischen AE und RE entspricht. Es kommt zu einem Spannungsabfall, der abhängig vom

Widerstand R der Elektrolytlösung und vom fließenden Strom i ist (iR -Drop). Sowohl der iR -Drop, als auch die Spannung U_{geg} zwischen GE und Elektrolytlösung verringern das Potential E der AE.^[49]

$$E = U - iR - U_{geg} \quad (2.1)$$

Die Drei-Elektrodenapparatur bietet einen konstanten Bezugspunkt für E . Es wird der Strom zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode gemessen, die Spannung zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode. Durch die Referenzelektrode fließt kein Strom, ihr Potential wird durch den Potentiostaten konstant gehalten. Der Potentiostat stellt die Spannung U so ein, dass E einen von einer Sollspannungsquelle bestimmten Wert annimmt.

Bei der cyclovoltammetrischen Messung wird zwischen Arbeits- und Referenzelektrode ein zeitlich veränderliches Potential E angelegt und der daraus resultierende Strom i gemessen.^[50] Ausgehend von einem Startpotential E_{start} wird mit einer konstanten Spannungsvorschubgeschwindigkeit v das Potential erhöht, bis ein Umschaltpotential E_λ erreicht wird. Hier wird die Richtung der Spannungsänderung geändert, bis das Startpotential E_{start} wieder erreicht ist. Dieser Zyklus kann mehrfach durchlaufen werden. Bei der Auftragung des gemessenen Stroms gegen das Potential E ergibt sich ein CV mit zwei Peaks, E_p^{ox} und E_p^{red} . Für einen sehr schnellen und reversiblen Ein-Elektronentransfer liegen die zwei Peaks 56,5 mV auseinander.^[48] Das Formalpotential E^0 liegt im Idealfall in der Mitte zwischen E_p^{ox} und E_p^{red} .

Das Startpotential E_{start} liegt in einem Bereich, in dem keine elektrochemischen Vorgänge in der Zelle stattfinden. Mit Variation des Potentials kann das Substrat elektrochemisch oxidiert oder reduziert werden, es fließt Strom. Er steigt erst langsam, dann schneller an, bis er den Maximalwert i_p^{ox} am Potential E_p^{ox} erreicht. Es entsteht ein Konzentrationsgefälle des Substrates innerhalb der gebildeten Diffusionsschicht δ an der Elektrode. δ wird mit \sqrt{t} größer, was der Erhöhung des Konzentrationsgefälle und somit der Erhöhung des fließenden Stroms i entgegen wirkt. Im Grenzstrombereich, in welchem die Konzentration des Substrates (für $x = 0$) gleich Null ist, fällt i mit \sqrt{t} ab. Nach Ändern der Spannungsrichtung kann das oxidierte Substrat wieder reduziert werden.^[50]

Die Konzentrationsverteilung des Substrats an der Elektrode lässt sich nach dem 2. Fickschen Gesetz berechnen.^[48]

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (2.2)$$

c = Konzentration Substrat i

D_i = Diffusionskoeffizient

x = Entfernung von der Elektrode

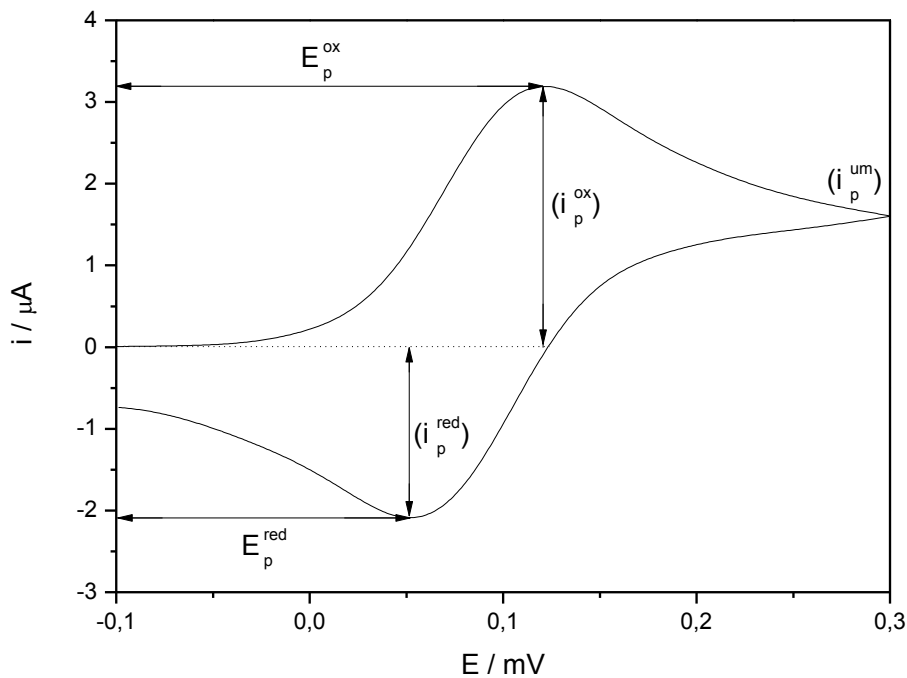


Abb. 2.8: Schematische Darstellung eines Cyclovoltammogramms mit wichtigen Kenngrößen.

Um einfache Elektronentransferreaktionen untersuchen zu können, genügen wenige Größen, welche aus den Cyclovoltammogrammen ausgelesen werden können. Dazu gehören die Peakpotentiale E_p^{ox} und E_p^{red} und die Peakströme i_p^{ox} , i_p^{red} und i_p^{um} (Abb. 2.8). Nach Auswertung der ermittelten Daten können qualitative und quantitative Aussagen über die thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften der Reaktionen gemacht werden.

Aus den Peakpotentialen E_p^{ox} und E_p^{red} lässt sich das Formalpotential nach Gleichung (2.3) ermitteln:

$$E^0 = \frac{E_p^{\text{ox}} + E_p^{\text{red}}}{2} \quad (2.3)$$

Einen Indikator für eine chemisch reversible Reaktion liefert das Peakstromverhältnis in (2.4).^[51-52]

$$\frac{i_p^{red}}{i_p^{ox}} = \frac{|(i_p^{red})_0|}{|(i_p^{ox})_0|} + 0,485 \cdot \frac{(i_{sp})_0}{|(i_p^{ox})_0|} + 0,086 \quad (2.4)$$

Das Peakstromverhältnis sollte für eine chemisch reversible Reaktion bei 1 liegen.

Bei einem diffusionskontrollierten, reversiblen Elektronentransfer sollte der Strom zu \sqrt{v} und zu c proportional sein.^[50]

$$i_p^{norm} = \frac{(i_p^{ox})_0}{c_0 \sqrt{v}} \quad (2.5)$$

Ein reversibler, diffusionskontrollierter Elektronentransfer kann also durch die Unabhängigkeit der Peakpotentiale E_p^{ox} , E_p^{red} und ΔE_p von der Konzentration c und der Vorschubgeschwindigkeit, durch ein Peakstromverhältnis von 1 und einen konstanten normierten Strom nachgewiesen werden.

Der Diffusionskoeffizient D kann aus den Oxidationspeakströmen berechnet werden. Für einen reversiblen Elektronentransfer kann dazu die Randles-Sevcik-Gleichung (2.6), modifiziert nach Nicholson und Shain, verwendet werden.^[51]

$$D = \frac{(i_p^{ox})_0^2}{n^3 \cdot A^2 \cdot c^2 \cdot v} \cdot 1,39 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (2.6)$$

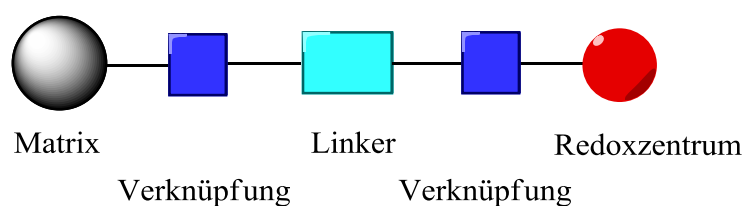
n = Anzahl der übergehenden Elektronen

A = Fläche der Elektrode

Des Weiteren sind neben der Temperatur T auch die allg. Gaskonstante R und die Faraday-Konstante F in der Gleichung enthalten.

3 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist es, das System der modifizierten stationären Phase in der Interphasenchemie näher zu untersuchen und zu erweitern. Hierzu wird die modifizierte stationäre Phase wie in einem Baukastenprinzip in verschiedene variable Abschnitte eingeteilt.



Im ersten Teil der Arbeit wird auf die Verknüpfung zwischen Linker und Redoxzentrum eingegangen. Hierzu wird als Redoxzentrum Ferrocen eingesetzt. Es sollen unterschiedliche Ferrocenderivate dargestellt und charakterisiert werden. Zum einen soll die Anbindung von Ferrocen an den Linker über eine Amidbindung durchgeführt werden. Es sollen unterschiedliche Homologe der Ferrocenoylamidderivate dargestellt werden, deren Alkyl- bzw. Alkenylketten zwischen 2 und 13 Kohlenstoffatomen variieren. Alle Ferrocenoylamidderivate werden spektroskopisch und elektrochemisch auf ihre Eigenschaften hin untersucht.

Des Weiteren soll eine Anbindung von Ferrocen an den Linker über eine Aminbindung dargestellt werden. Hierbei sollen sekundäre Amine mit Alkyl- und Alkenylketten zwischen 4 und 7 Kohlenstoffatomen, sowie tertiäre Amine mit zwei Ferroceneinheiten synthetisiert werden. Neben den spektroskopischen Eigenschaften sollen einzelne Verbindungen auf ihre elektrochemischen Eigenschaften hin untersucht und mit den Ferrocenoylamidderivaten verglichen werden.

Als weiteres Ferrocenderivat soll ein Bisferrocen dargestellt werden, welches über 1,9-Diaminononan zwei Ferroceneinheiten verknüpft. Im Anschluss werden die elektrochemischen Eigenschaften mit einem literaturbekanntem Bisferrocen mit kurzer 1,2-Diaminoethanbrücke verglichen. Dabei soll der Einfluss der verlängerten Alkylbrücke auf die Wechselwirkungen der zwei Ferroceneinheiten untersucht werden.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Verknüpfung zwischen Matrix und Linker. Als Matrix werden hier hydrierte Kieselgel-Partikel gewählt. Verwendet werden soll neben Materialien auf Basis von hydrierten Stöber-Partikeln auch hydriertes fumed silica.

Um die bekannte Anbindung mittels photochemischer Hydrosilylierung zwischen Si-H und einem Alken näher zu untersuchen, soll in einem ersten Schritt die ω - ^{13}C -markierte 8-Nonensäure dargestellt werden. Diese soll dann in einem weiteren Schritt an fumed silica photochemisch angebunden werden. Daneben sollen zum Vergleich unmarkierte ungesättigte Carbonsäuren an fumed silica bzw. Stöber-Partikel angebunden werden. Hierzu wird neben der photochemischen Hydrosilylierung eine thermische Hydrosilylierung mittels Mikrowellenstrahlung angewendet.

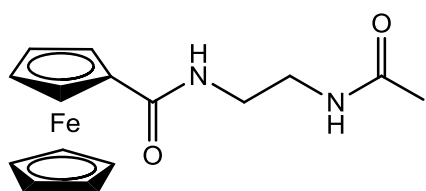
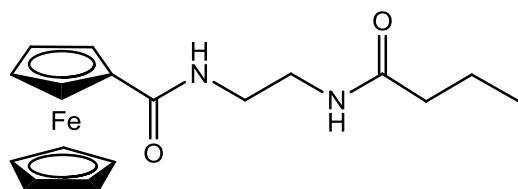
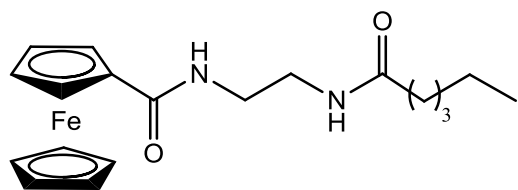
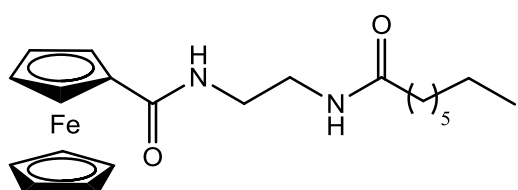
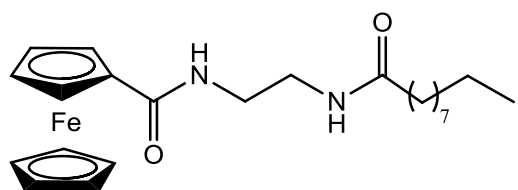
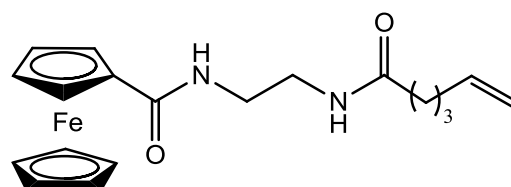
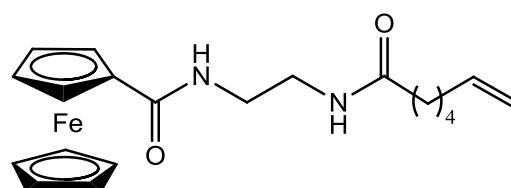
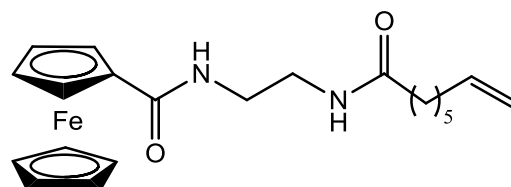
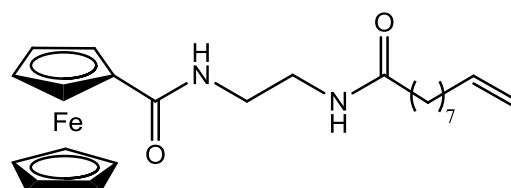
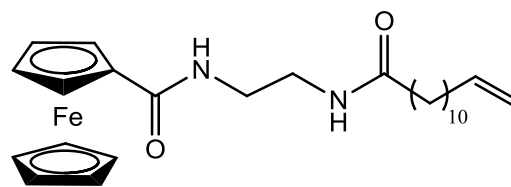
Da sich die direkte photochemische Anbindung bzw. thermische Anbindung mittels Heizquelle von Ferrocenoylamidderivaten an Kieselgel-Partikel in der Literatur bereits als problematisch herausgestellt hat (siehe 2.1.3.1),^[25] soll die Möglichkeit der thermischen Anbindung von Ferrocenoylamidderivaten an fumed silica mit Mikrowellenstrahlung untersucht werden.

4 Resultate und Diskussion

4.1 Ferrocenderivate: Ferrocenoylamide

Ferrocen soll über eine Amidbindung an einen Linker angebunden werden. Das Derivat N-ferrocenoyl-N'- ω -undecenoyl-ethylendiamin ist literaturbekannt.^[25] Durch die Synthese verschiedener homologer Ferrocenoylamide soll der Einfluss der Alkyl- bzw. Alkenylketten auf die elektrochemischen Eigenschaften untersucht werden. Des Weiteren wird die Anbindungsmöglichkeit von ungesättigten Ferrocenoylamiden an Kieselgel-Partikel untersucht (siehe Kapitel 4.4.2.3).

Die gute Handhabung der Ausgangsverbindung Ferrocencarbonsäure und die Stabilität der gebildeten Amide sind die Voraussetzung für die Synthese verschiedener Ferrocenoylamidderivate. Da Ferrocenoylamide sowohl an Luft als auch in wässrigen und organischen Lösungen stabil sind, werden sie häufig in der Biosensorik eingesetzt.^[45, 53] In diesem Fall ermöglicht die Luftstabilität eine einfache Handhabung der Ferrocenderivate, ohne aufwändige Schutzgastechnik. Des Weiteren können die Einflüsse von Lösungsmitteln mit unterschiedlichen Polaritäten auf das Redoxsystem und den Diffusionskoeffizienten näher untersucht werden.

N-ferrocenoyl-N'- ω -ethanoyl-ethylenediamin **9**N-ferrocenoyl-N'- ω -butanoyl-ethylenediamin **10**N-ferrocenoyl-N'- ω -hexanoyl-ethylenediamin **11**N-ferrocenoyl-N'- ω -octanoyl-ethylenediamin **12**N-ferrocenoyl-N'- ω -decanoyl-ethylenediamin **13**N-ferrocenoyl-N'- ω -hexenoyl-ethylenediamin**14**N-ferrocenoyl-N'- ω -heptenoyl-ethylenediamin**15**N-ferrocenoyl-N'- ω -octenoyl-ethylenediamin**16**N-ferrocenoyl-N'- ω -decenoyl-ethylenediamin**17**N-ferrocenoyl-N'- ω -tridecenoyl-ethylenediamin**18**

4.1.1 Synthese der Ferrocenoylamide

Zur Knüpfung einer Amidbindung gibt es mehrere Aktivierungsmöglichkeiten, z.B. über das Säurechlorid oder einen aktiven Ester. Die aktivierten Ester können durch Reaktion der Carbonsäure mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC), Hydroxy-Benzotriazol (HOBt), Benzotriazolylloxytris[dimethylamino]-10-phosphonium-hexafluorophosphat (BOP), Pentafluorphenol (PFP) oder Ethyldimethylaminopropylcarbodiimid (EDC) dargestellt werden.^[54-57] Auch eine Kombination von zwei Kopplungsreagenzien, z.B. DCC und HOBt, ist möglich. Dabei wird in einem ersten Schritt ein sehr reaktiver Acylisoharnstoff mit DCC und einer Carbonsäure gebildet. Dieser wird *in situ* mit HOBt zum Aktivester umgesetzt.

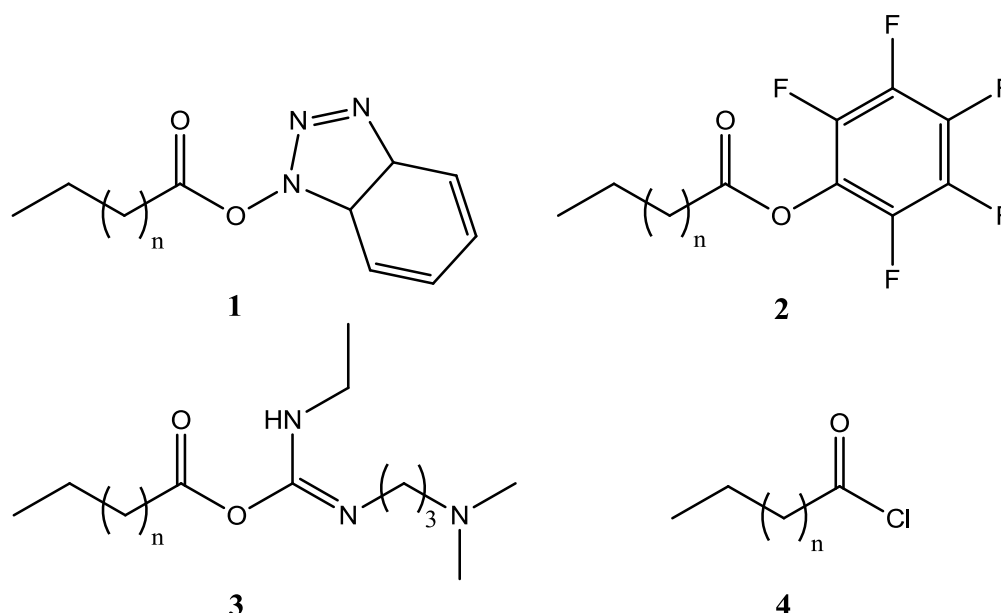


Abb. 4.1: Aktivierte Carbonsäuren durch Bildung eines Aktivester mit HOBt oder BOP (1), PFP (2) und EDC (3) und eines Säurechlorids (4).

Die Aktivierung der Ferrocencarbonsäure **5** erfolgt über das Säurechlorid **6** (Abb. 4.2). Durch den Einsatz von Oxalylchlorid als Reagenz kann **6** ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt werden. Nach Umsetzung von **5** mit Oxalylchlorid kann überschüssiges Reagenz und Lösungsmittel im Vakuum entfernt werden, und man erhält **6** als dunkelroten Feststoff.^[25] Die Reaktion verläuft innerhalb von 10 Minuten und kann Aufgrund der Farbveränderung von orange zu dunkelrot visuell verfolgt werden.

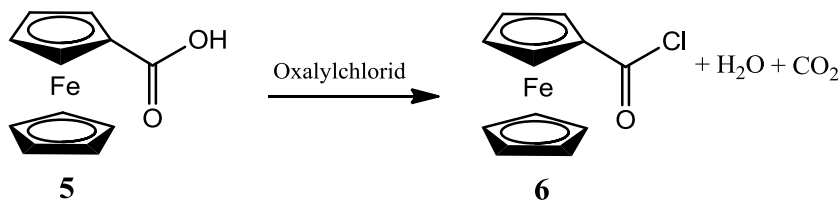


Abb. 4.2: Bildung von Ferrocencarbonsäurechlorid 6 mit Oxalylchlorid.

6 wird mit Ethylendiamin weiter zu [(2-Aminoethyl)carbamoyl]ferrocen 7 umgesetzt.^[10] Bei der Reaktion entsteht als Nebenprodukt das Bisferrocen *N,N'*-Bis(ferrocenoyl)ethylendiamin 8 (Abb. 4.3). Dieses kann nach Lösen in Ethylacetat abgetrennt werden.

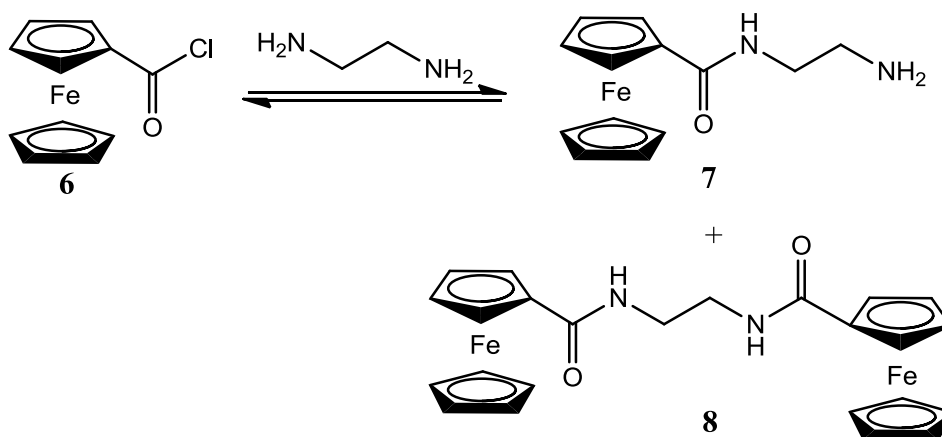


Abb. 4.3: Umsetzung von Ferrocencarbonsäurechlorid 6 zu [(2-Aminoethyl)carbamoyl]ferrocen 7.

7 wird mit den aktivierten Säuren aus Tab. 4.1 weiter umgesetzt (Abb. 4.4). Die Säuren müssen vor Umsetzung in Form eines Aktivesters oder eines Säurechlorids aktiviert werden.

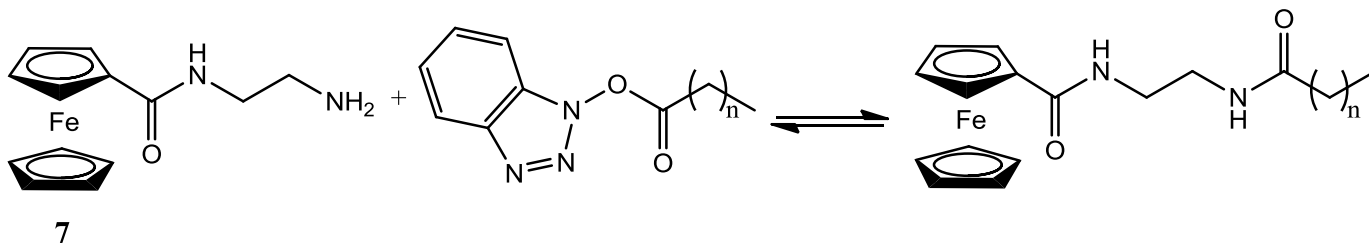
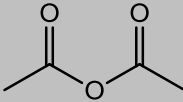
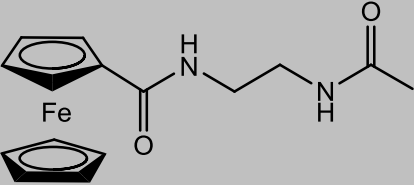
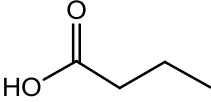
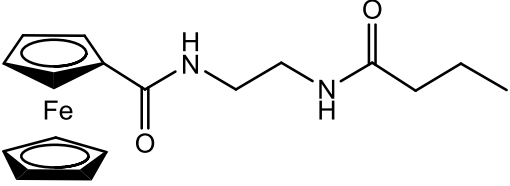
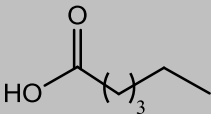
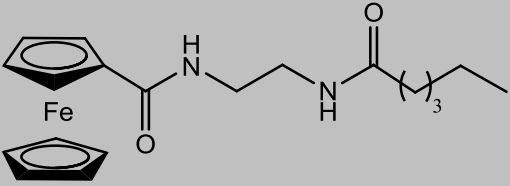
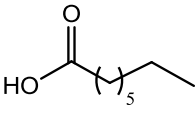
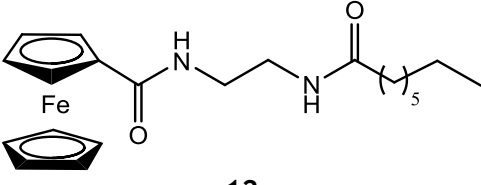


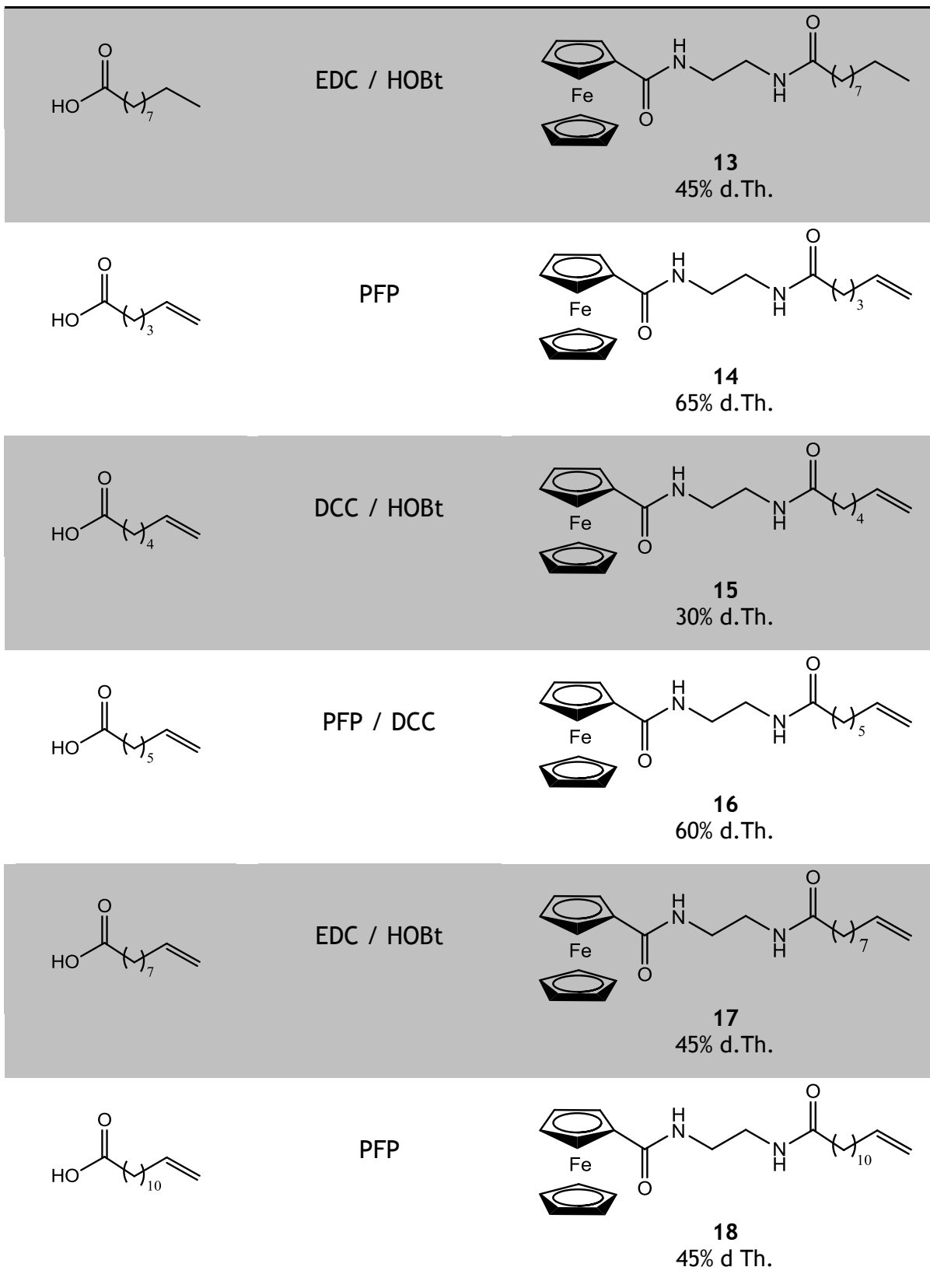
Abb. 4.4: Umsetzung von 7 mit einem Aktivester.

Des Weiteren kann als Edukt auch ein Carbonsäureanhydrid, wie z.B. Essigsäureanhydrid, eingesetzt werden. Es handelt sich hier bereits um eine aktivierte Form der Essigsäure, wodurch man keine weiteren Aktivierungsreagenzien benötigt. Da die Säurechloride **4** flüssig sind, wäre eine aufwändige Aufreinigung mittels fraktionierter Destillation nötig. Bei der Aktivierung in Form der Ester ist keine Aufreinigung der Zwischenstufe notwendig, weshalb diese Methode hier bevorzugt verwendet wird.

Die ausgehend von **7** dargestellten Ferrocenoylamide (**9** - **18**) sowie die eingesetzten Edukte und verwendeten Kopplungsreagenzien können Tab. 4.1 entnommen werden.

Tab. 4.1: Edukte und Produkte der Ferrocenoylamide **9** - **18** mit den entsprechenden Kopplungsreagenzien.

Edukt	Kopplungsreagenz	Produkt / Ausbeute
		 9 45% d.Th.
	HOBt	 10 50% d.Th.
	EDC / HOBt	 11 35% d.Th.
	BOP	 12 65% d.Th.



Aufgrund der zum Teil niederen Ausbeuten der Ferrocenderivate wurden für die Synthesen verschiedene Kopplungsreagenzien verwendet. Bei der Umsetzung mit EDC und DCC kann es in einer Nebenreaktion zur Bildung von unreaktiven N-Acylharnstoffen kommen, wodurch man eine geringere Ausbeute erhält. Bessere

Ausbeuten erhält man beim Einsatz von BOP oder PFP. Der Nachteil an einer Reaktion mit BOP ist, dass während der Reaktion das krebserregende Hexamethylphosphorsäuretriamid entsteht. Bei der Verwendung von PFP ist neben einer guten Ausbeute eine sichere Handhabung möglich.

Die ersten Ferrocenoylamidderivate wurden mit den Kopplungsreagenzien DCC, EDC oder HOBt dargestellt. Aufgrund der geringen Ausbeuten wurden für die weiteren Darstellungen die Kopplungsreagenzien BOP und PFP eingesetzt.

Das bei der Synthese von **7** auftretende Nebenprodukt **8** wurde in verschiedenen Arbeiten auf seine redoxaktiven Eigenschaften hin untersucht.^[45, 58-60] Dabei wurde vor allem die Frage untersucht, ob die zwei Ferroceneinheiten miteinander wechselwirken. Klinkhammer konnte nachweisen, dass durch die Oxidation einer Ferroceneinheit zum Ferricinium-Kation die Oxidation der zweiten Einheit erschwert wird.^[60] Es handelt sich also um einen Zwei-Elektronentransfer. In unpolaren Lösungsmitteln und mit einem schwach koordinierenden Leitsalz konnte eine Aufspaltung der Signale im Cyclovoltammogramm erreicht werden.

Um den Einfluss der Alkylbrücke in Dimer **8** auf die redoxaktiven Eigenschaften näher zu untersuchen, wird aus 1,9-Aminononan und **7** das Bisferrocen *N,N'*-Bis(ferrocenoyl)nonylendiamin **19** dargestellt. Durch die längere Alkylkette könnte sich eine größere Beweglichkeit zwischen den beiden Ferroceneinheiten ergeben. Es soll untersucht werden, inwiefern sich diese größere Beweglichkeit auf die elektrochemischen Eigenschaften auswirkt.

Die Synthese von **19** verläuft über das Ferrocensäurechlorid **6**. Im Gegensatz zur Synthese des Monomers **7** wird hier das 1,9-Aminononan in einen Überschuss von Ferrocencarbonsäurechlorid **6** gegeben. Auf diesem Weg wird das Dimer als Hauptprodukt dargestellt.

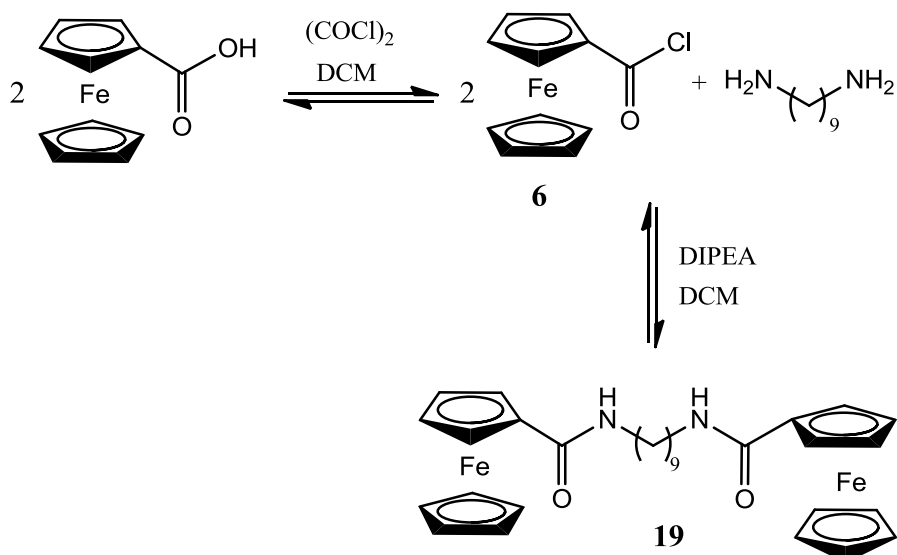
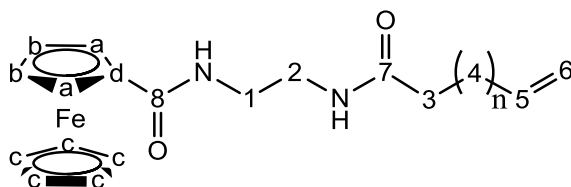


Abb. 4.5: Syntheseweg des Bisferrocens **19** ausgehend von Ferrocencarbonsäure und 1,9-Aminononan.

Das Dimer **19** wird als orangener Feststoff erhalten und auf seine elektrochemischen Eigenschaften hin untersucht (Kapitel 4.1.2.4.2).

4.1.2 Charakterisierung der Ferrocenoylamide

4.1.2.1 NMR-Spektroskopie



Zur Charakterisierung der Ferrocenoylamide wurden ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren je nach Löslichkeit und Lage der Lösungsmittelsignale in CDCl_3 , THF oder Aceton- d_6 aufgenommen.

Ausgewählte chemische Verschiebungen der ^1H -NMR-Spektren aller Ferrocenoylamide sind in Tab. 4.2 wiedergegeben. Als Beispiel für ein ^1H -NMR-Spektrum eines Ferrocenoylamids ist in Abb. 4.6 das Spektrum von **16** in THF zu sehen. Zusätzlich zu den Lösungsmittel- und Substanzpeaks findet sich bei 2.51 ppm ein Wasser-Signal.

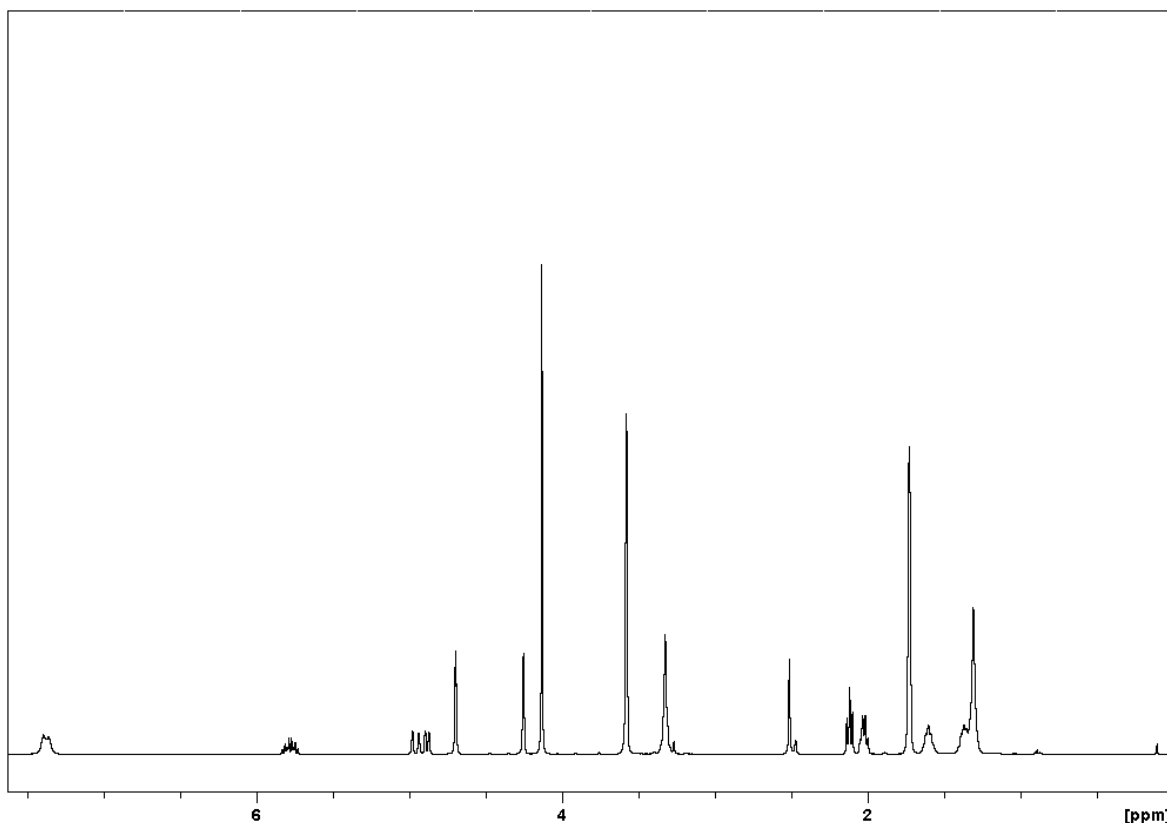


Abb. 4.6: ^1H -NMR Spektrum von **16** in THF.

Die Signale der Ferrocengruppe liegen im Bereich von 4.14 ppm und 4.70 ppm. Die Integration des Singulett bei 4.14 ppm ergibt, dass es 5 Protonen entspricht. Es lässt sich den Protonen des unsubstituierten Cp-Rings (H_c) zuordnen. Die zwei Peaks bei 4.26 ppm und 4.70 ppm entsprechen jeweils zwei Protonen und können dem substituierten Cp-Ring mit H_b und H_a zugeordnet werden. Die Protonen H_a sind durch den Einfluss des Substituenten etwas tieffeldverschoben. Die vier Protonen der Ethylbrücke ergeben ein Multiplett bei 3.33 ppm. Die Protonen der Amidgruppen liegen als überlagerte Signale im Bereich von 7.36 ppm bis 7.4 ppm. Dabei lässt sich der Peak bei 7.4 ppm durch den Einfluss des Aromaten dem Proton nahe des Ferrocens, der Peak bei 7.36 ppm dem Proton nahe der Alkylkette zuordnen. Die Signale der Protonen in Nachbarschaft zur Amidbindung bei 2.13 ppm und zur Doppelbindung bei 2.03 ppm sind jeweils etwas tieffeldverschoben. Die Peaks der Doppelbindungsprotonen finden sich als Multiplett bei 5.78 ppm und 4.93 ppm. Die verbleibenden Protonen der Alkylkette (H_4) ergeben Signale zwischen 1.60 ppm und 1.31 ppm.

In Tab. 4.2 sind ausgewählte ^1H -NMR-Daten der synthetisierten Ferrocenoylamid-derivate aufgeführt. Die Signale der beiden Amidwasserstoffe liegen in Chloroform übereinander, in Lösungsmitteln wie Aceton- d_6 und THF kann eine Auflösung in zwei Signale beobachtet werden. Die Daten der Spektren sind für

alle Verbindungen sehr ähnlich, lediglich **17** weist etwas tieffeldverschobene Werte auf.

Tab. 4.2: $^1\text{H-NMR}$ Daten der Ferrocenoylamidderivate.

	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
FcCONH	7.38	7.4	7.41	7.36	7.41	7.34	7.4	7.4	7.42	7.42
NH	7.38	7.4	7.41	7.32	7.32	7.34	7.32	7.36	7.33	7.33
5						5.79	5.8	5.78	5.95	5.81
6						4.95	4.94	4.93	5.1	4.94
H_a (Cp')		4.7	4.74	4.69	4.73	4.68	4.73	4.7	4.87	4.74
H_b (Cp')	4.32	4.25	4.33	4.25	4.31	4.25	4.33	4.26	4.43	4.33
H_c (Cp)	4.17	4.13	4.17	4.12	4.17	4.13	4.18	4.14	4.32	4.18
1/2	3.36	3.33	3.37	3.32	3.36	3.32	3.37	3.33	3.5	3.37
3	1.91	2.1	2.18	2.11	2.17	2.13	2.2	2.13	2.3	2.19

Des Weiteren sind die Signale der Ferrocenprotonen aufgeführt. Weder die Länge der Alkylkette noch die Sättigung übt einen Einfluss auf die chemische Verschiebung der Ferrocenprotonen aus. Alle Signale liegen im Bereich von 4.73 ± 0.05 ppm für H_a, 4.30 ± 0.06 ppm für H_b und 4.17 ± 0.06 ppm für H_c. Auch die Protonen der Ethylbrücke 1 und 2 liegen für alle Ferrocenoylamidderivate im Bereich von 3.32 ppm. Des Weiteren findet man die Protonen von Position 3 in einem Bereich von 2.13 ppm. Hier ist der konstante Einfluss der benachbarten Amidbindung größer als der Einfluss der darauf folgenden Alkyl- oder Alkenylkette. Einzig bei **9** findet sich hier ein markanter Unterschied, da das Signal von der endständigen CH₃-Gruppe stammt und so weiter hochfeldverschoben ist.

Als Beispiel für ein $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum ist in Abb. 4.7 das Spektrum von **17** zu sehen. Die Daten der $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren aller Ferrocenoylamide sind in Tab. 4.3 aufgeführt.

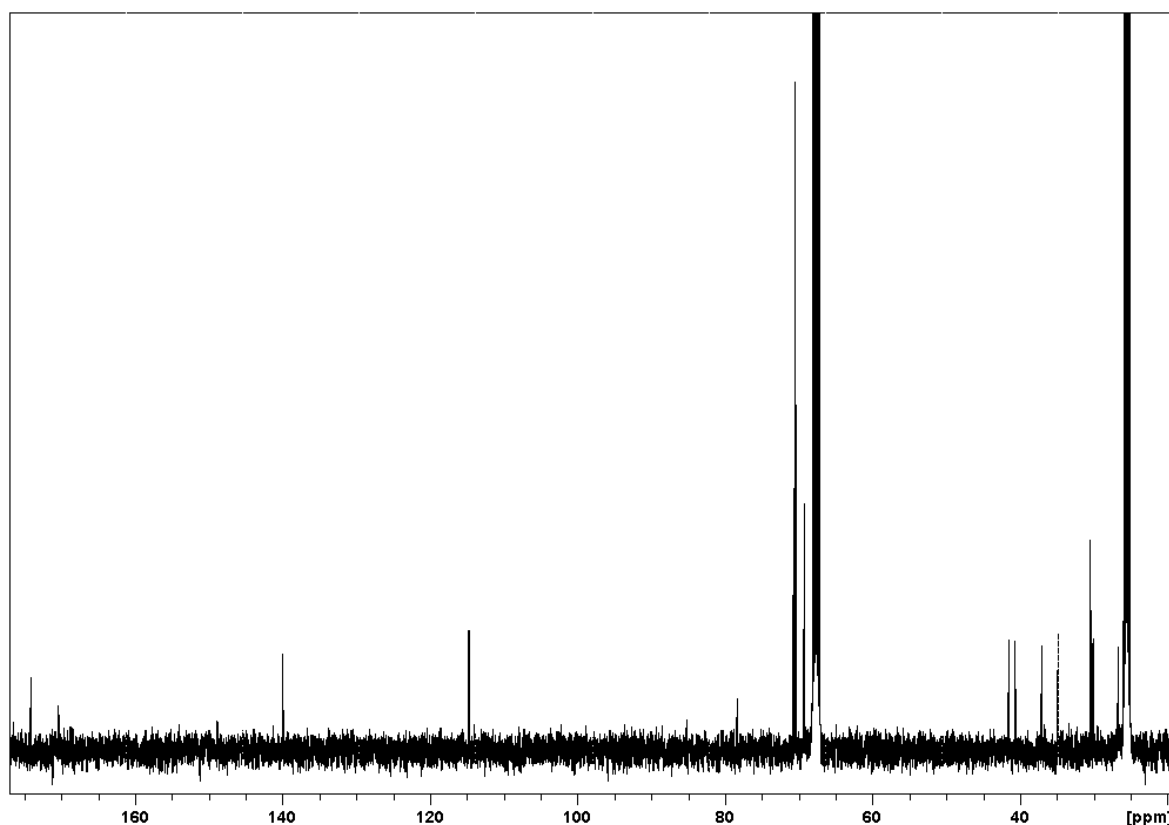


Abb. 4.7: ^{13}C -NMR Spektrum von **17** in THF.

Die Ferrocensignale liegen im Bereich zwischen 78.5 ppm und 69.2 ppm. Die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffe des substituierten Cp-Ringes liegen bei 70.8 ppm und 69.2 ppm. Das Signal des quartären Kohlenstoffes ist aufgrund der benachbarten Amidbindung tieffeldverschoben und findet sich bei 78.5 ppm. Die Kohlenstoffsignale des unsubstituierten Cp-Ringes liegen bei 70.5 ppm. Die Kohlenstoffe der Ethylbrücke liegen tieffeldverschoben bei 41.8 ppm und 41.0 ppm. Die Signale der Alkylkohlenstoffatome **4** liegen im Bereich von 30.5 ppm bis 26.8 ppm. Die Doppelbindungssignale **5** und **6** finden sich bei 140.9 ppm und 114.9 ppm. Die Signale der Carbonylkohlenstoffe liegen bei 174.2 ppm (**8**) und 170.6 ppm (**7**).

Tab. 4.3: ^{13}C -NMR Daten der Ferrocenoylamide **10** - **18**.

10	11	12	13	14	15	16	17	18	
70.8	70.9	70.7	70.9	70.7	70.8	70.7	70.8	70.7	b
70.6	70.4	70.5	70.4	70.5	70.4	70.4	70.5	70.2	c
69.3	69.1	69.2	69.1	69.2	69.1	69.4	69.2	68.4	a
41.6	41.1	41.6	41.2	41.5	-	41.6	41.8	40.3	1
40.8	40.5	40.7	40.5	40.8	40.5	-	41.0	39.7	2
39.0	36.9	37.1	36.9	-	-	-	37.1	36.1	3

In Tab. 4.3 sind auszugsweise die ^{13}C -NMR-Daten der Ferrocenoylamide **10** bis **18** aufgeführt. Für Verbindung **9** konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit kein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen werden, für andere Verbindungen, wie z.B. **14**, **15** oder **16** konnten einzelne Signale aufgrund der schlechten Löslichkeit und somit der zu geringen Konzentration der Messprobe nicht bestimmt werden.

Die Kohlenstoffatome der Cp-Ringe finden sich für alle Verbindungen in einem Bereich zwischen 70.9 ppm und 68.4 ppm. Es kann kein Einfluss des angehängten Restes auf die chemische Verschiebung der Ferrocensignale festgestellt werden. Des Weiteren sind die Signale der Ethylbrücke 1 und 2 für alle Verbindungen im Bereich von 41.6 ppm und 39.66 ppm.

Die Werte lassen sich mit den Spektren von N-ferrocenoyl-N'- ω -undecenoyl-ethylendiamin^[25] vergleichen und entsprechen den erwarteten Verschiebungen.

4.1.2.2 IR-Spektroskopie

Alle synthetisierten Ferrocenoylamide wurden durch Infrarot-Spektroskopie charakterisiert. Die Spektren unterscheiden sich zwischen Derivaten mit Alkyl- bzw. Alkenylketten. Ungesättigte Derivate zeigen eine intensive CH_2 -Schwingungsbande im Bereich 2980 cm^{-1} , wie für Verbindung **18** in Abb. 4.8 zu sehen ist. Gesättigte Derivate wie **10** zeigen zusätzlich CH_3 -Schwingungsbanden im Bereich 2990 cm^{-1} (vgl. Abb. 4.9).

Tab. 4.4: IR-Schwingungsbandenzuordnung für **18** und **10**.

Wellenzahl / cm^{-1}			
18	10		
3311	3263	ν_{NH}	Amidbande I
1632	1628	$\nu_{\text{C=O}}$	Amidbande I
1537	1540	δ_{NH}	Amidbande II
1296	1300	$\nu_{\text{CN}}, \nu_{\text{CC}}, \delta_{\text{NH}}$	Amidbande III
3097	3078	$\nu_{\text{C-H}}$	Aromat, Alken
	2990	ν_{CH}	CH_3
2981	2960	ν_{CH}	CH_2
2850	2880	ν_{CH}	CH_2

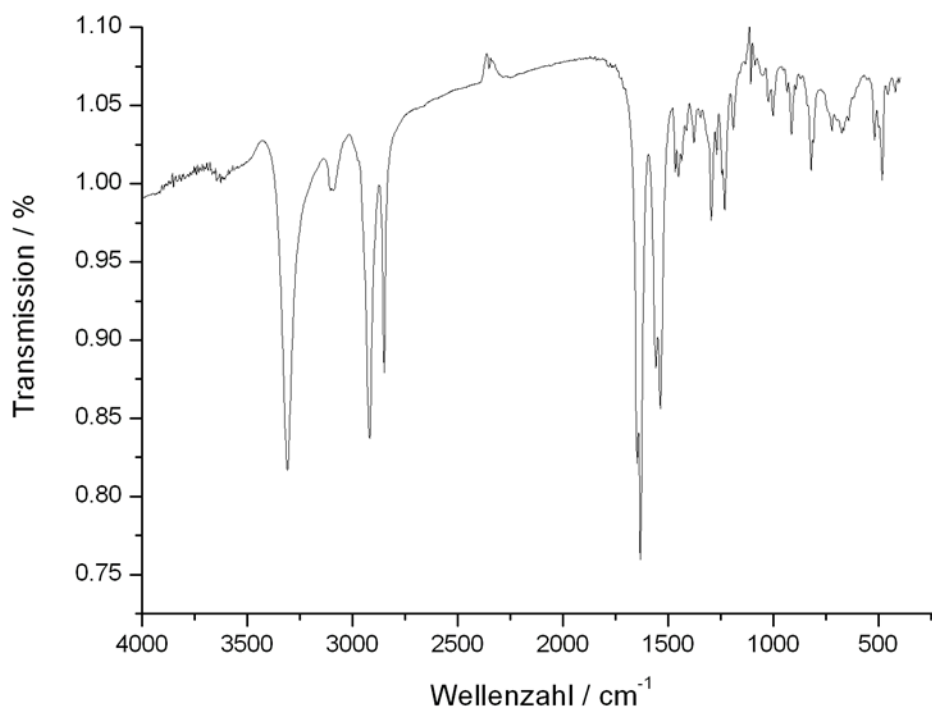


Abb. 4.8: IR-Spektrum von **18**.

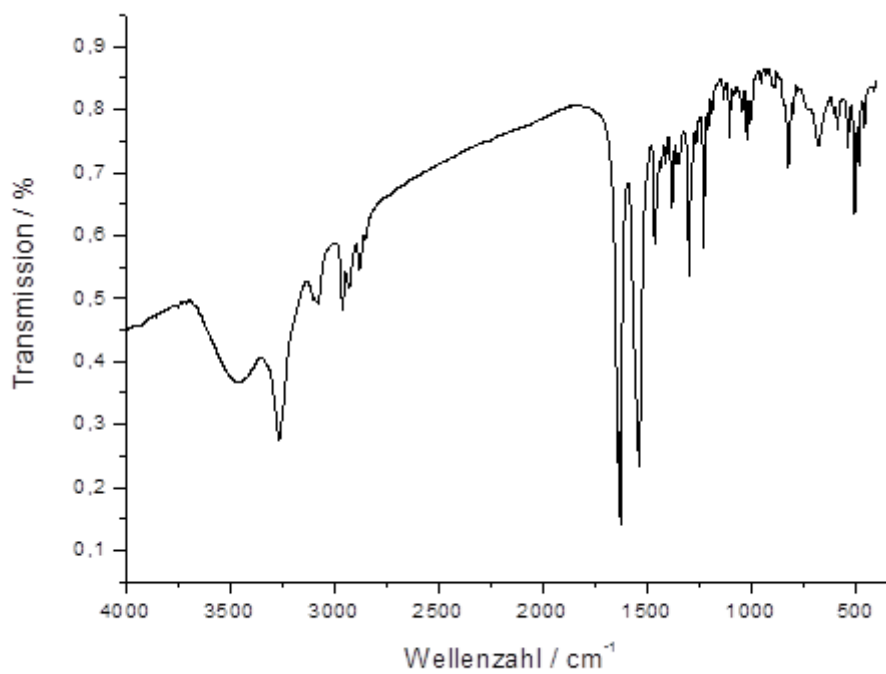


Abb. 4.9: IR-Spektrum von **10**.

In Tab. 4.4 sind die Schwingungsbanden von Verbindung **18** und **10** im Vergleich aufgeführt. Die Schwingungsbanden der Amidbindungen unterscheiden sich für die gesättigten und ungesättigten Ferrocenoylamide im Bereich von 3311 cm^{-1} und 3263 cm^{-1} , in den Bereichen 1632 cm^{-1} , 1537 cm^{-1} und 1296 cm^{-1} sind sie im Rahmen der Ablesegenauigkeit identisch. Eine scharfe Bande bei 3311 cm^{-1} weist auf die Amidbindungen von **18** hin. Die Banden des Aromaten und für **18** der Doppelbindungen werden bei etwa 3080 cm^{-1} detektiert. Alkylschwingungsbanden finden sich in einem Bereich von 2990 cm^{-1} und 2850 cm^{-1} . Dabei finden sich die CH_3 -Schwingungsbanden bei 2990 cm^{-1} , CH_2 -Schwingungsbanden liegen bei geringfügig kleineren Wellenzahlen. Die Schwingungsbanden der Ferrocenoylamide liegen somit in den literaturbekannten Wellenzahlbereichen der jeweiligen Molekülschwingungen.^[61]

4.1.2.3 Massenspektrometrie

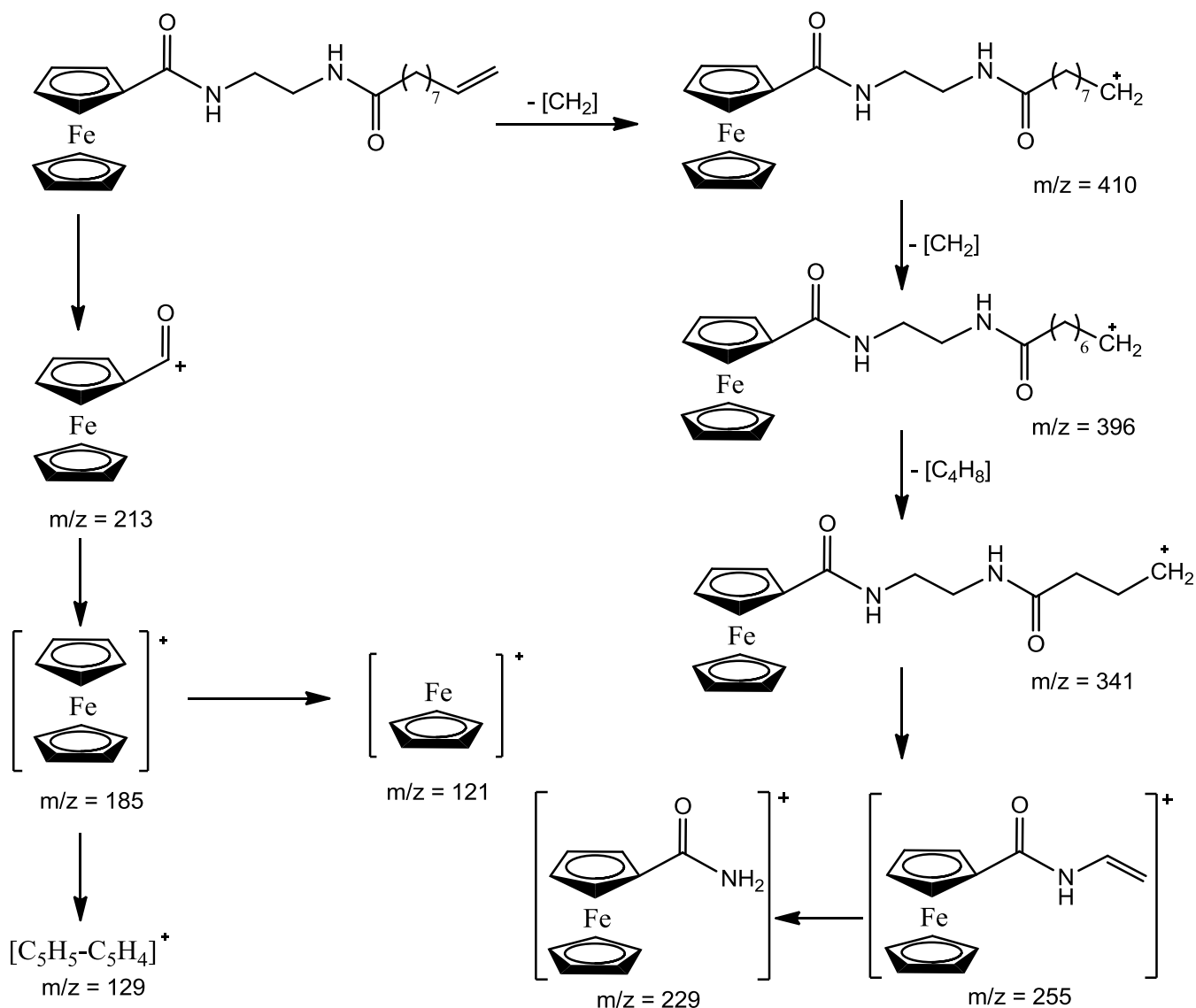


Abb. 4.10: Hypothetisches Fragmentierungsmuster am Beispiel von **17**.

Eine wichtige Methode zur Charakterisierung der Ferrocenoylamide ist die Massenspektrometrie. Das hypothetische Fragmentierungsmuster verläuft für die Derivate charakteristisch und ist in Abb. 4.10 exemplarisch für Verbindung **17** dargestellt.

Das Grundgerüst der Amidderivate wird immer nach demselben Muster fragmentiert. Man findet in allen Massenspektren die Signale von 255 m/z, 229 m/z, 213 m/z, 185 m/z, 129 m/z und 121 m/z. Sie können den Fragmenten in Abb. 4.10 zugeordnet werden.^[62-63] Unterschiede ergeben sich im Molekülpeak des jeweiligen Ferrocenderivates.

4.1.2.4 Cyclovoltammetrische Messungen

Durch die Derivatisierung von Ferrocen ändert sich das Redoxverhalten der Verbindung. Das Anbinden eines elektronenziehenden Substituenten erschwert eine Oxidation zum Ferricinium-Kation, ein elektronenschiebender Rest kann die Oxidation erleichtern. Dies führt zu veränderten Formalpotentialen, welche mithilfe cyclovoltammetrischer Messungen bestimmt werden. Des Weiteren können die Diffusionskoeffizienten durch Cyclovoltammetrie bestimmt werden. Sie sind vom Molekulargewicht der Ferrocenderivate und dem verwendeten Lösungsmittel abhängig.^[64]

Im folgenden Kapitel soll der Einfluss der verschiedenen Alkylkettenlängen und der Doppelbindung auf das Redoxverhalten der Ferrocenoylamide untersucht werden. Des Weiteren wird untersucht, ob eine verlängerte Alkylbrücke in Diferrocen **19** eine Veränderung in der Kommunikation zwischen den zwei Ferroceneinheiten bewirkt.

4.1.2.4.1 Ferrocenoylamidderivate:

N-ferrocenoyl-*N'*- ω -tridecenoyl-ethylenediamin (**18**)

Das Ferrocenderivat **18** wurde in Acetonitril (ACN) mit 0,1 M TBAHFP (Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat) als Leitsalz in 4 Messreihen und mit insgesamt 10 Konzentrationen *c* im Bereich von 0,042 mM und 0,1588 mM vermessen. Dabei wurde die Spannungsvorschubgeschwindigkeit in einem Bereich von $v = 0,02$ bis 100 Vs^{-1} variiert. Ausgehend von einem Startpotential von -187 mV wurde das Potential bis auf 413 mV erhöht. Alle Potentiale sind gegen den Potentialstandard Fc/Fc^+ in ACN korrigiert. Die Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt vorgestellt. Eine charakteristische Stromspannungskurve

(Cyclovoltammogramm) ist in Abb. 4.11 zu sehen. Es zeigen sich ein Oxidationspeak und ein Reduktionspeak entsprechend dem Redoxpaar



Aus den Kurven wurden zur Auswertung der Cyclovoltammogramme die Peakströme i_p^{ox} und i_p^{red} sowie die Peakpotentiale E_p^{ox} und E_p^{red} in Abhängigkeit von v und c entnommen.

Die ermittelten Daten werden in den Tab. 7.1 - Tab. 7.4 im Anhang aufgeführt. Aus den Messdaten wurden die Peakstromverhältnisse $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$ und der normierte Strom i_p^{norm} , sowie die Peakpotentialdifferenz ΔE und das Formalpotential E^0 berechnet. Die Werte sind in Tab. 4.5 - Tab. 4.8 zu finden.

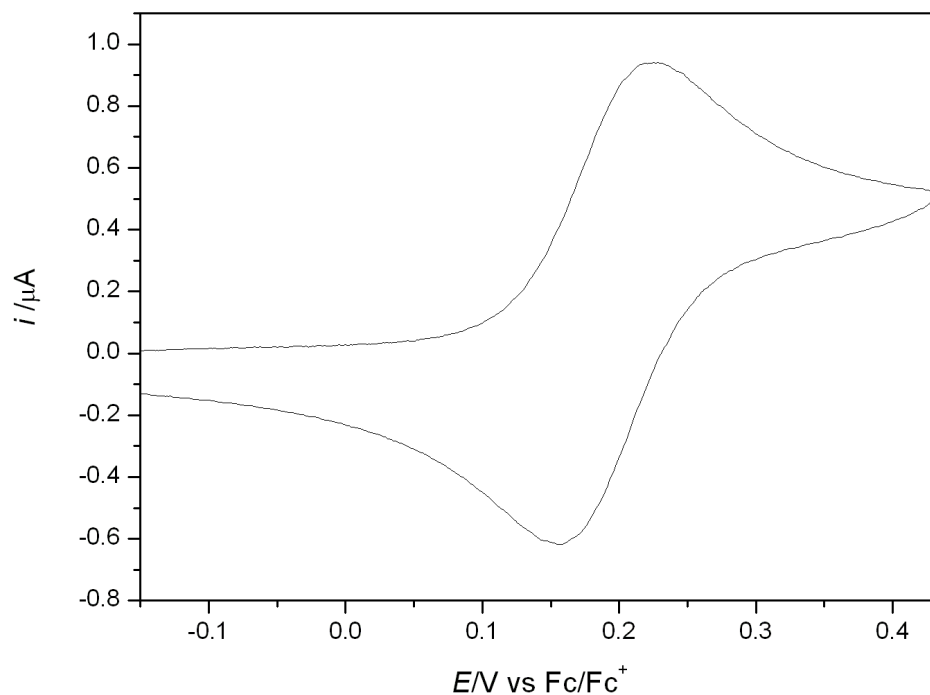


Abb. 4.11: Repräsentatives CV von **18** in Acetonitril mit 0,1 M TBAHFP als Leitsalz bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s und einer Konzentration von 0,042 mM.

Tab. 4.5: Peakpotentialdifferenz ΔE / mV für **18** in ACN.

v / mVs ⁻¹	c / mM			
	0,042	0,0825	0,1214	0,1588
20	72	73	69	71
50	68	68	69	66
100	68	77	68	68
200	77	69	68	72
500	70	69	69	69
1000	67	67	67	67
1993	63	64	67	67
4995	66	67	67	72
10086	65	69	74	72
20231	71	75	81	85
49367	81	86	101	96
100700	91	91	101	111
\emptyset^*	70±3	70±3	69±1	69±2
\emptyset Gesamt*	69±3			

Tab. 4.6: Formalpotential E^0 / mV für **18** in ACN.

v / mVs ⁻¹	c / mM			
	0,042	0,0825	0,1214	0,1588
20	169	169	170	174
50	170	170	171	174
100	170	170	173	174
200	170	170	172	175
500	170	170	172	176
1000	170	170	172	177
1993	169	171	177	179
4995	171	171	177	181
10086	171	174	180	181
20231	173	175	183	187
49367	176	178	186	188
100700	181	181	196	201
\emptyset^*	170	170	172±1	175±1
\emptyset Gesamt*	172±2			

*in die Mittelwerte gehen die Werte von $v = 50$ mVs⁻¹ bis 1 Vs⁻¹ ein.

Tab. 4.7: Peakstromverhältnis i_p^{red}/i_p^{ox} für **18** in ACN.

v / mVs^{-1}	c / mM			
	0,042	0,0825	0,1214	0,1588
20	0,90	0,82	0,81	0,82
50	0,97	0,97	0,97	0,96
100	0,99	0,99	0,99	0,99
200	1,01	1,00	1,00	1,00
500	1,00	1,00	1,00	1,00
1000	1,02	1,01	1,01	1,01
1993	1,04	1,02	1,01	1,00
4995	1,06	1,03	1,03	1,02
10086	1,03	1,02	1,02	1,01
20231	0,98	1,00	1,00	0,99
49367	0,96	0,98	1,00	1,01
100700	0,97	0,97	0,97	0,98
\emptyset^*	1,00±0,02	0,99±0,01	0,99±0,01	0,99±0,02
\emptyset Gesamt*	0,99±0,01			

Tab. 4.8: normierter Strom $i_p^{norm} / \mu\text{A s}^{1/2} \text{mV}^{-1/2} \text{mM}^{-1}$ für **18** in ACN.

v / mVs^{-1}	c / mM			
	0,042	0,0825	0,1214	0,1588
20	1,42	1,52	1,56	1,64
50	1,42	1,49	1,55	1,61
100	1,42	1,48	1,54	1,60
200	1,42	1,48	1,53	1,59
500	1,44	1,50	1,54	1,60
1000	1,45	1,53	1,57	1,63
1993	1,51	1,58	1,63	1,69
4995	1,70	1,76	1,79	1,84
10086	2,02	1,98	1,98	2,00
20231	2,16	2,12	2,10	2,10
49367	2,58	2,47	2,36	2,82
100700	2,70	2,49	2,45	2,38
\emptyset^*	1,43±0,02	1,50±0,02	1,55±0,01	1,61±0,01
\emptyset Gesamt*	1,52±0,07			

*in die Mittelwerte gehen die Werte von $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ bis 1 Vs^{-1} ein.

Um die durchschnittliche Peakpotentialdifferenz und das Formalpotential zu berechnen, werden nur qualitativ gute Messungen berücksichtigt. Hinweise darauf liefern sowohl ein Peakstromverhältnis von 1, als auch ein weitgehend konstanter normierter Strom. Messungen, die allen diesen Kriterien entsprechen, verlaufen diffusionskontrolliert und entsprechen einer chemisch und elektrochemisch reversiblen Elektrodenreaktion.

Der normierte Strom dieser Messreihe hat für Vorschubgeschwindigkeiten bis 1 Vs^{-1} einen Wert von $1,52 \mu\text{As}^{1/2}\text{mV}^{-1/2}\text{mM}^{-1}$ (Tab. 4.8) mit einer Standardabweichung von $0,07 \mu\text{As}^{1/2}\text{mV}^{-1/2}\text{mM}^{-1}$ und ist somit nahezu konstant. Der Elektronentransfer verläuft diffusionskontrolliert. Der Durchschnittswert der Peakstromverhältnisse liegt für Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 50 mVs^{-1} und 1000 mVs^{-1} bei $0,99 \pm 0,01$ (Tab. 4.7). Dieser Wert liegt nahezu bei 1 und weist so auf eine chemisch reversible Reaktion hin. Die Mittelwerte für die Peakpotentialdifferenz, das Formalpotential und die Peakstromverhältnisse werden aus diesem Grund ebenfalls nur für den Bereich zwischen 50 mVs^{-1} und 1000 mVs^{-1} bestimmt.

Die Auftragung der Oxidationspeakströme gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeiten ergibt für den ausgewählten Bereich eine Gerade (Abb. 4.12).

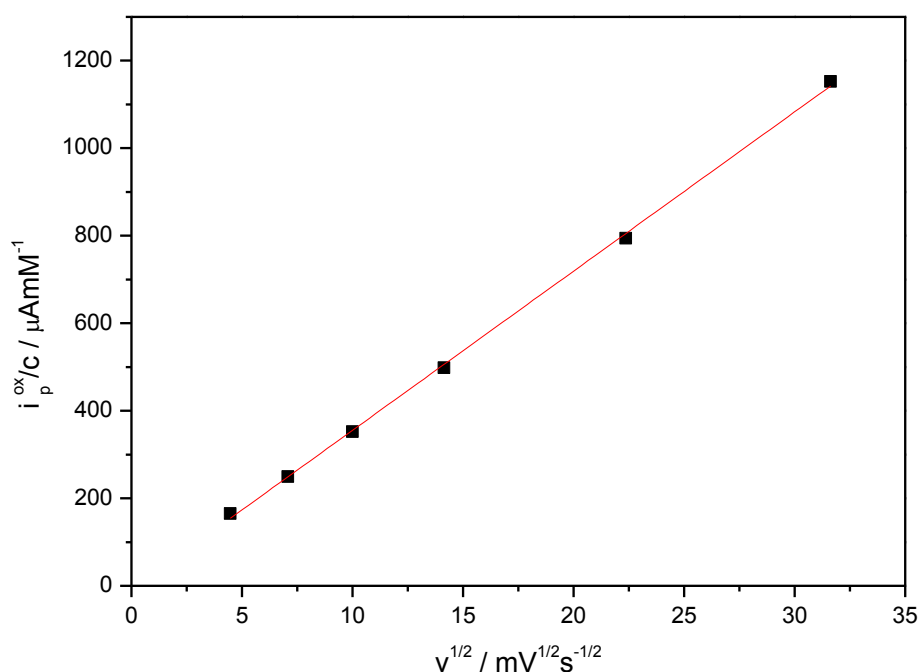


Abb. 4.12: CV von **18** in ACN: Lineare Abhängigkeit des oxidativen Stroms von der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit im Bereich $v = 50 \text{ mVs}^{-1} - 1 \text{ Vs}^{-1}$ bei $c = 0,085 \text{ mM}$, $R^2=0,99927$.

Diese lineare Anhängigkeit der Oxidationspeakströme von der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeiten bestätigt die chemische Reversibilität der Reaktion.

Die Kriterien für eine reversible und diffusionskontrollierte Elektrodenreaktion werden für diese Messreihe für die Vorschubgeschwindigkeiten von 50 mVs^{-1} bis 1000 mVs^{-1} erfüllt.

Für höhere Vorschubgeschwindigkeiten fällt auf, dass die Werte der normierten Ströme sehr stark ansteigen. Für $c = 0,042 \text{ mM}$ steigen die Werte bei Vorschubgeschwindigkeiten von 20 mVs^{-1} bis 100 Vs^{-1} um $1,28 \mu\text{As}^{1/2}\text{mV}^{-1/2}\text{mM}^{-1}$ an. Dies ist ein Hinweis auf die Umsetzung von **18** an der Elektrodenoberfläche in adsorbiertem Zustand. Trägt man die oxidativen Ströme gegen die Vorschubgeschwindigkeiten auf, so findet man für hohe Vorschubgeschwindigkeiten ab 5 Vs^{-1} eine lineare Abhängigkeit (Abb. 4.13). Dies weist ebenfalls darauf hin, dass **18** zum Teil an der Elektrodenoberfläche adsorbiert vorliegt.^[65]

Für höhere Substratkonzentrationen wird der Anstieg des normierten Stroms bei steigender Vorschubgeschwindigkeit geringer. Bei einer Konzentration von $0,1588 \text{ mM}$ steigt er lediglich um $0,74 \mu\text{As}^{1/2}\text{mV}^{-1/2}\text{mM}^{-1}$ an (Tab. 4.8).

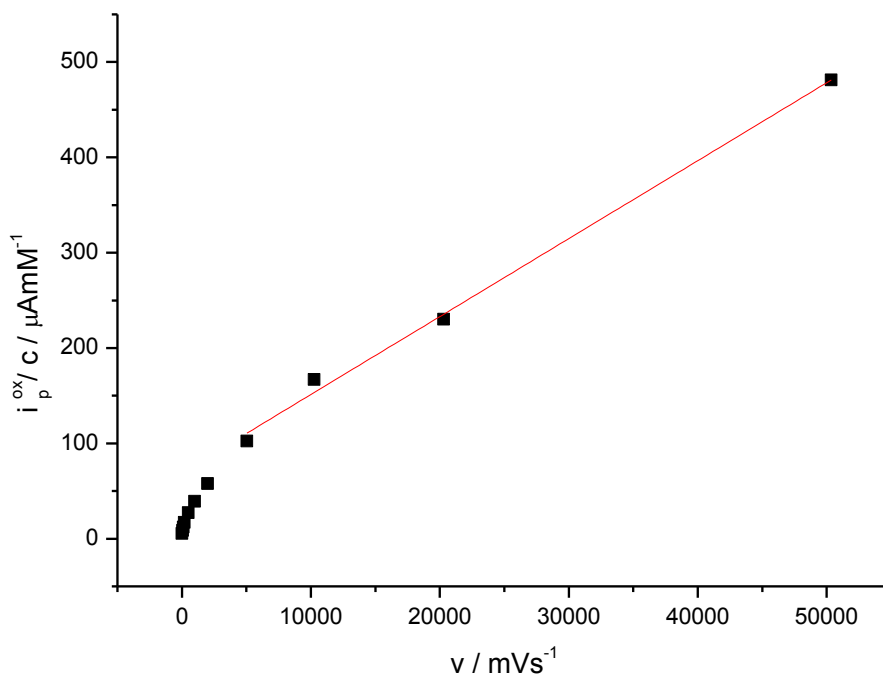


Abb. 4.13: **18** in ACN: Abhängigkeit des oxidativen Stroms von der Vorschubgeschwindigkeit bei $c = 0,1588 \text{ mM}$, im Bereich von 5 Vs^{-1} bis 50 Vs^{-1} besteht ein linearer Zusammenhang, $R^2 = 0,995$.

Dies stimmt mit der Hypothese überein, dass das Substrat zum Teil adsorbiert vorliegt. Bei höheren Konzentrationen nimmt der Anteil und somit der Einfluss der diffusionskontrollierten Elektrodenreaktion zu, während der Anteil des adsorbierten Materials unverändert bleibt.

Die Peakpotentiale der Oxidation und der Reduktion (Tab. 7.1, Tab. 7.2) sind zwischen 50 mVs^{-1} und 2 Vs^{-1} konstant, ab 10 Vs^{-1} beginnen sie mit der Vorschubgeschwindigkeit anzusteigen und weisen eine Konzentrationsabhängigkeit auf. Dies kann auf einen nicht vollständig kompensierten iR -Drop zurückgeführt werden. Die Vergrößerung der Peakpotentialdifferenzen bei sehr hohen Vorschubgeschwindigkeiten kann zudem durch eine quasi-reversible Elektrodenreaktion erklärt werden. Hierbei nimmt die Durchtrittsgeschwindigkeit der Ladung relativ zur Diffusion des Substrates ab.^[48]

Die Peakpotentialdifferenz hat für diese Messreihe einen durchschnittlichen Wert von 69 mV (Tab. 4.5) und spricht so für einen Ein-Elektronen-Transfer während der Reaktion. Das Formalpotential E^0 weist eine leichte Konzentrationsabhängigkeit auf und hat einen Durchschnittswert von $172 \pm 2 \text{ mV}$ (Tab. 4.6). Dies lässt sich mit den Formalpotentialen weiterer Ferrocenoylamide mit kürzeren Alkylketten vergleichen, z.B. **14** mit einem Formalpotential von $169 \pm 3 \text{ mV}$.^[66] Man kann bereits an diesen zwei Beispielen erkennen, dass die Länge der Alkylkette kaum einen Einfluss auf das Formalpotential ausübt. Ein Vergleich aller vermessener Ferrocenoylamidderivate wird in Abschnitt 4.1.2.4.3 diskutiert.

Der Diffusionskoeffizient lässt sich nach Gleichung (2.6) aus den Oxidationspeakströmen i_p^{ox} , der Elektrodenfläche A , der Konzentration c , der Vorschubgeschwindigkeit v und der Anzahl der Elektronen n berechnen. Er wird nur für diffusionskontrollierte und chemisch reversible Reaktionen bestimmt, es fließen darum nur die Werte zwischen $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ und 1000 mVs^{-1} in die Berechnungen ein.

Für Verbindung **18** mit $M = 466,44 \text{ g/mol}$ beträgt $D = 0,8 \pm 0,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Im Vergleich zu den Werten weiterer Ferrocenoylamide ist dieser Diffusionskoeffizient etwas geringer (siehe 4.1.2.4.4). Dies ergibt sich aus dem geringeren Molekulargewicht der anderen Derivate. Für **17** erhält man z.B. einen Wert von $D = 1,4 \pm 0,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ bei einem Molekulargewicht von $424,36 \text{ g/mol}$.^[66]

4.1.2.4.2 *N,N'*-Bis(ferrocenoyl)nonylendiamin **19**

Durch kleine Veränderungen der Synthese von **7** kann Bisferrocen **8** als Hauptprodukt dargestellt werden (siehe Abb. 4.5). In den Arbeiten von Klinkhammer, Janisch und Wolff wurde untersucht, ob sich die zwei Ferroceneinheiten bei der Cyclovoltammetrie beeinflussen, oder ob man von zwei unabhängigen Ein-Elektronen-Prozessen ausgehen muss.^[58-60] In Lösungsmitteln wie ACN und PC (Propylencarbonat) konnte eine Verbreiterung der CV-Kurven und somit größere Werte der Peakpotentialdifferenzen festgestellt werden, was für eine Kommunikation zwischen den Fc-Einheiten spricht. Es konnte jedoch keine Aufspaltung der Signale erreicht werden.^[58-59] Erst durch den Einsatz eines Leitsalzes mit schwach koordinierendem Anion wie Ammonium-tetra-n-butylperfluoroalkoxyaluminat (NBu₄[pftb]) und in geeigneten Lösungsmitteln (Tetrahydrofuran THF, Dichlormethan DCM) konnte Klinkhammer eine Aufspaltung der Signale erzielen.^[60]

Durch die Verlängerung der Alkylkette zwischen den zwei Ferroceneinheiten sind zwei Auswirkungen möglich. Entweder die Aufspaltung findet durch das beweglichere Rückgrat leichter statt und kann so auch in anderen Lösungsmitteln beobachtet werden, oder die Wechselwirkung der beiden Fc-Einheiten nimmt aufgrund der größeren Entfernung ab und es kann keine Aufspaltung beobachtet werden. Um dies zu untersuchen, wurde das Bisferrocen **19** mit 1,9-Aminononan als Brücke dargestellt. Das Brückenelement wird folglich um 7 Kohlenstoffeinheiten verlängert.

19 in THF mit TBAHFP-Leitsalz^[67]

Klinkhammer führte Messungen von **19** in THF mit 0,1 M TBAHFP als Leitsalz durch.^[67] Abb. 4.14 zeigt eine charakteristische Stromspannungskurve von **19** bei einer Konzentration von 0,0798 mM und einer Vorschubgeschwindigkeit von 200 mV/s.

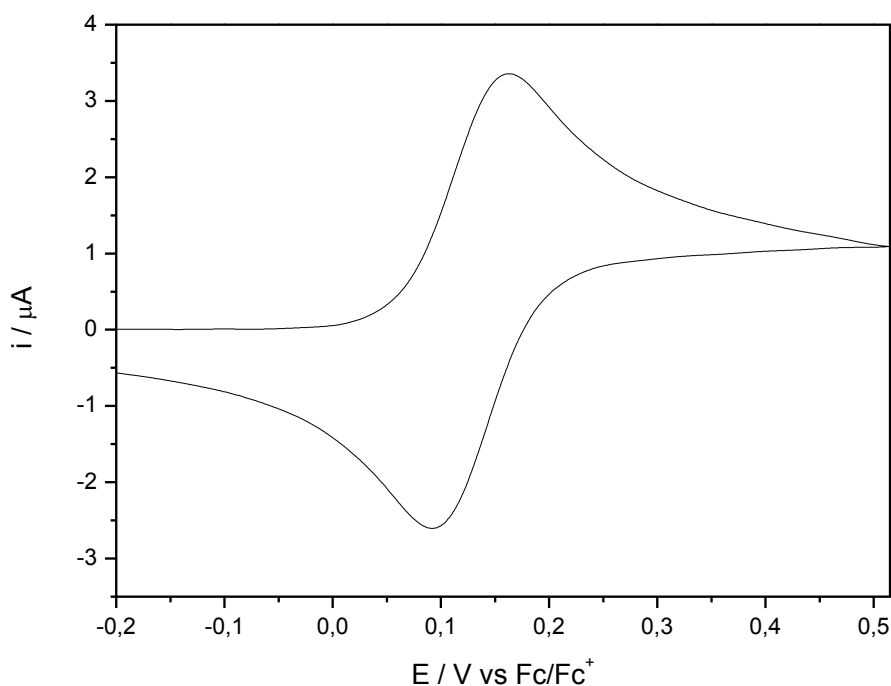


Abb. 4.14: Repräsentatives CV von **19** in THF 0,1 M TBAHFP-Leitsalz-Lösung bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 200 mVs^{-1} und einer Konzentration von 0,0798 mM an einer Pt-Elektrode.^[67]

Die Messungen von **19** ergaben eine Peakpotentialdifferenz ΔE_p $72 \pm 5 \text{ mV}$.^[67] Dies ist leicht erhöht gegenüber dem Wert von 58 mV eines idealen Ein-Elektronentransfers. Das Cyclovoltammogramm zeigt allerdings keine Aufspaltung, es kann also davon ausgegangen werden, dass die zwei Ferroceneinheiten nur sehr schwach kommunizieren.

Da die Signale der zwei Ferroceneinheiten nicht getrennt werden können, wird statt zwei Formalpotentialen nur ein Mittelwertpotential ermittelt. Das durchschnittliche Mittelwertpotential beträgt über alle Konzentrationen $\overline{E} = 126 \pm 3 \text{ mV}$.^[67]

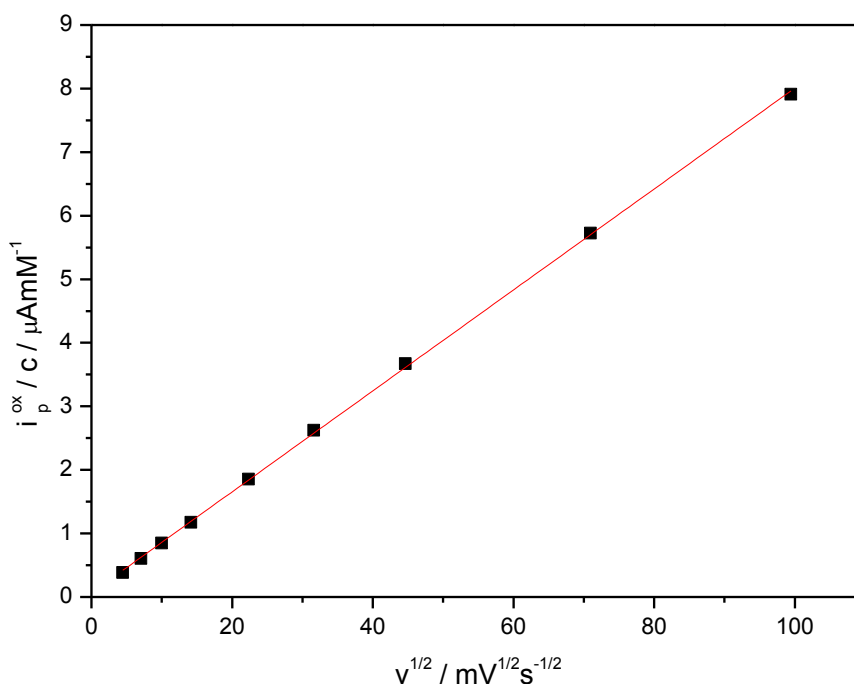


Abb. 4.15: **19** in THF: Lineare Abhängigkeit des oxidativen Stroms von der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit bei $c = 0,0286 \text{ mM}$, $R^2 = 0,99975$.

Die Peakstromverhältnisse betragen im Mittel $1,02 \pm 0,01$.^[67] Dies spricht für eine chemisch reversible Elektrodenreaktion. Der Durchschnittswert der normierten Ströme mit $2,95 \pm 0,03 \mu\text{As}^{1/2}\text{mV}^{-1/2}\text{mM}^{-1}$ ist mit der Standardabweichung von $0,03 \mu\text{As}^{1/2}\text{mV}^{-1/2}\text{mM}^{-1}$ nahezu konstant und entspricht so einem diffusionskontrollierten Elektronentransfer.^[67] Die Auftragung des oxidativen Stroms gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit ergibt eine lineare Abhängigkeit, was ebenfalls für einen diffusionskontrollierten Elektronentransfer spricht (Abb. 4.15).

Eine vergleichbare Messung von **8** in THF mit TBAHFP von Klinkhammer ergab eine Peakpotentialdifferenz von $\Delta E = 67 \text{ mV}$.^[60] Die Verlängerung der Kohlenstoffbrücke verbessert die Kommunikation der Ferroceneinheiten kaum, auch konnte keine Aufspaltung im CV erreicht werden.^[60] Das Lösungsmittel und das Leitsalz schirmen die positiven Ferriciniumionen ab, wodurch sie nur einen schwachen Einfluss auf die andere Ferroceneinheit haben. Durch ein Leitsalz, das weniger gut koordiniert, könnte die Abschirmung eventuell verringert werden, und ein Einfluss der zwei Fc-Einheiten könnte unter Umständen verstärkt werden.^[68-69]

19 in THF mit $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$ -Leitsalz^[67]

Um den Einfluss des Leitsalzes auf die Aufspaltung von **19** zu untersuchen, hatte Klinkhammer Messungen mit dem schwach koordinierendem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$ in THF durchgeführt.^[67] Abb. 4.16 zeigt eine charakteristische Stromspannungskurve von **19** bei einer Konzentration von 0,0348 mM und einer Vorschubgeschwindigkeit von 500 mVs^{-1} . Es kann eine Verbreiterung des CVs im Gegensatz zu Abb. 4.14 festgestellt werden.

Als Durchschnitt für das Mittelwertpotential wurde ein Wert von $\Delta E = 223 \pm 4 \text{ mV}$ ermittelt.^[67] Eine Abhängigkeit von ΔE von der Vorschubgeschwindigkeit oder Konzentration konnte nicht festgestellt werden. Es wurde gezeigt, dass die Werte der Peakstromverhältnisse, der normierten Ströme und der Peakpotentialdifferenzen von der Konzentration und der Vorschubgeschwindigkeit abhängig sind.^[67]

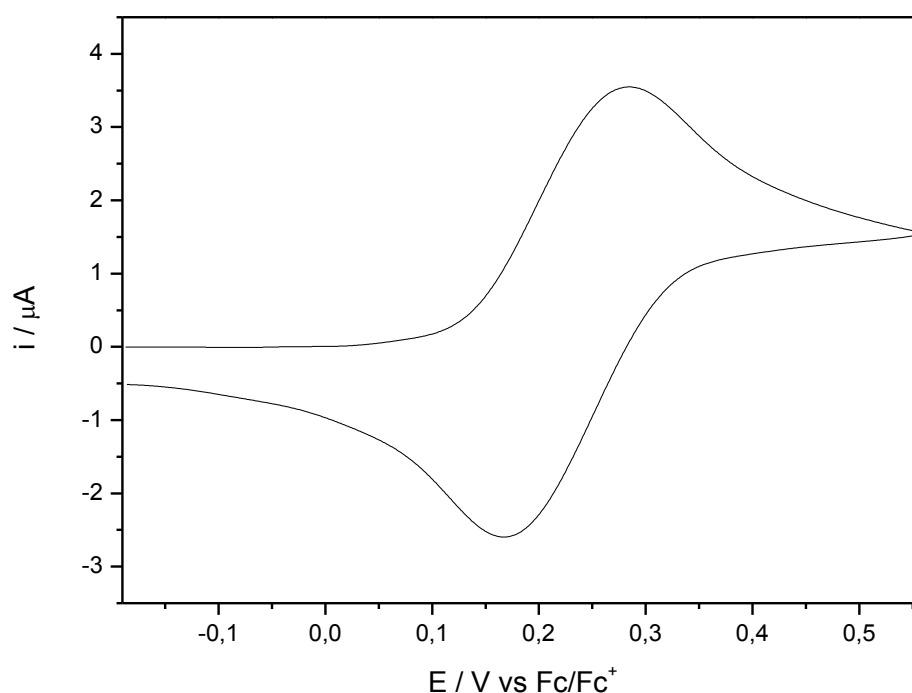


Abb. 4.16: Repräsentatives CV von **19** in THF mit $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 200 mV/s und einer Konzentration von $0,1005 \text{ mM}$.^[67]

Die Peakpotentialdifferenz ΔE_p weist eine leichte Konzentrationsabhängigkeit auf und nimmt bei steigender Vorschubgeschwindigkeit stark zu.^[60] Die Abhängigkeit von c und die Zunahme von ΔE_p können durch den stärker werdenden Einfluss des iR -Drops bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten und

höheren Konzentrationen erklärt werden. Der starke Anstieg der Peakpotentialdifferenzen bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten (von $\Delta E_p = 112$ mV auf 213 mV für $c = 0,1005$ mM) spricht außerdem für eine quasi-reversible Elektrodenreaktion. Sowohl der heterogene Ladungstransfer als auch die Diffusion des Substrates bestimmen hier den Stromfluss. Mit Ansteigen der Spannungsvorschubgeschwindigkeit nimmt der Einfluss des Ladungstrfers und somit die kinetischen Kontrolle zu.^[70] Dies führt zum Anstieg der Peakpotentialdifferenzen.^[48]

Die Abhängigkeit des oxidativen Stroms von der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit ist ein weiterer Hinweis auf eine quasi-reversible Elektrodenreaktion. Wie in Abb. 4.17 zu sehen ist, zeigt sich für niedere Vorschubgeschwindigkeiten eine lineare Abhängigkeit. Dies entspricht einer elektrochemisch reversiblen Reaktion. Je größer v wird, desto geringer wird die Steigung, und es ist kein linearer Zusammenhang mehr gegeben. Mögliche Adsorptionseffekte wie bei **18** können nach Auftragung von i_p^{ox} gegen v ausgeschlossen werden (Abb. 4.18).

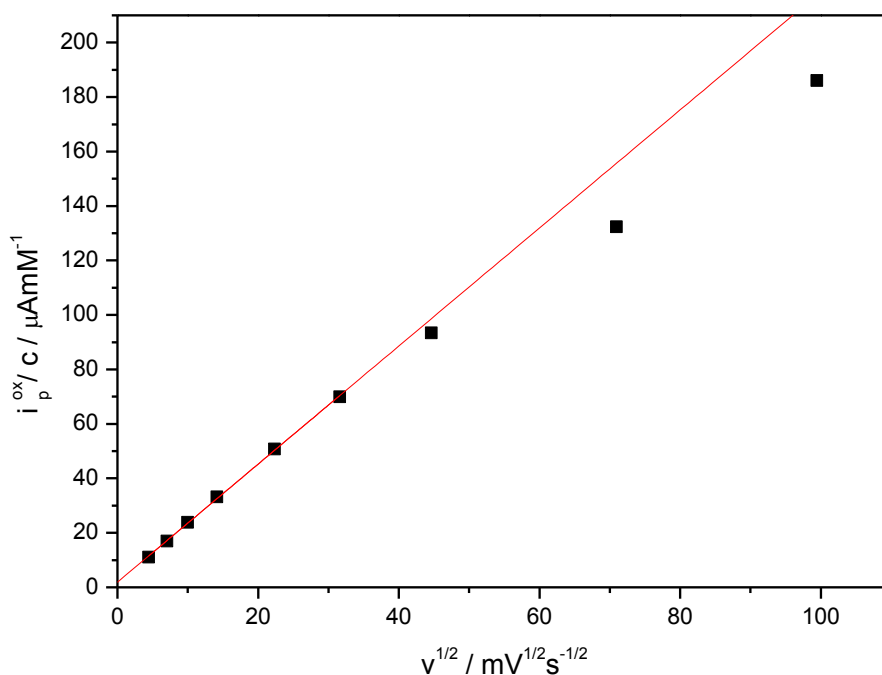


Abb. 4.17: **19** in THF mit $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$: Abhängigkeit von i_p^{ox} von der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit bis $v = 1 \text{ Vs}^{-1}$ bei $c = 0,0348$ mM, $R^2=0,99969$.

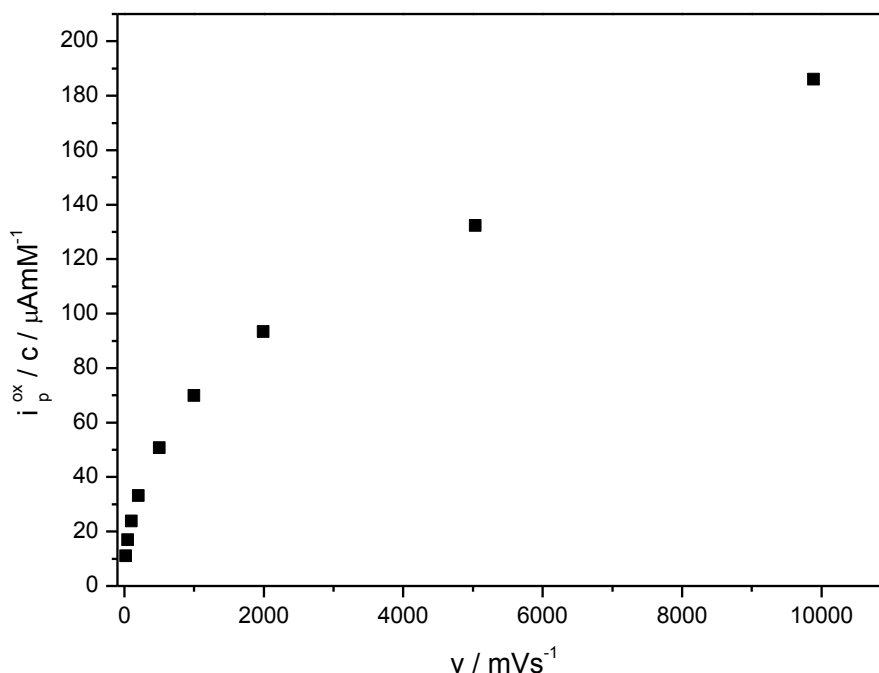


Abb. 4.18: **19** in THF mit $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$: i_p^{ox} gegen v , $c = 0,0348 \text{ mM}$.

Es ergibt sich ein Mittelwert für ΔE_p über die Messreihe von $\Delta E_p = 133 \pm 22 \text{ mV}$.^[60] Dies ist mehr als doppelt so groß wie der Wert von 58 mV für einen Ein-Elektronentransfer. Die Veränderung des Leitsalzes von einem kleinen kompakten Anion zu einem voluminöseren und weniger koordinierenden ermöglicht eine schwache Kommunikation zwischen den Ferroceneinheiten. Es handelt sich um einen mehrstufigen Elektronentransfer.

Bei einem 2-Elektronenübergang verläuft die Oxidation nach einem EE-Mechanismus:



Abb. 4.19: EE-Mechanismus einer zweistufigen Oxidation von Bisferrocen **19**.

Je nachdem wie die Redoxpotentiale zueinander liegen, muss man unterschiedliche Fälle betrachten.^[48]

1. $E_2^0 > E_1^0$

Liegen die Peakpotentiale weit auseinander ($\Delta E^0 > 150 \text{ mV}$), so erkennt man im CV zwei getrennte Ein-Elektronen-Transferstufen. Hierbei wird für die erste Elektronenübertragung weniger Energie benötigt als für die

zweite. Je mehr sich ΔE^0 an 0 annähert, desto deutlicher fallen die zwei Kurven der einzelnen Ein-Elektronentransfers zusammen. Es ergibt sich ein breites Cyclovoltammogramm.

2. $E_2^0 = E_1^0$

Liegt der Fall $\Delta E^0 = 0$ mV vor, so erscheint im CV nur noch ein Oxidationspeak und ein Reduktionspeak. Die Peakpotentialdifferenz verringert sich von 58 mV auf $\Delta E_p = 42$ mV, und der Stromfluss steigt aufgrund der überlagerten Strom-Spannungskurven auf das 2,41 fache an.^[48] Üben die beiden redoxaktiven Zentren keinen Einfluss aufeinander aus, so ergibt sich für das Formalpotential $\Delta E^0 = -(RT/F)\ln 2 = -35.6$ mV (25 °C). Dies entspricht dem statistischen Entropiefaktor.

3. $E_1^0 > E_2^0$

Bei einer Potentialinversion benötigt der Elektronentransfer von E_1^0 mehr Energie als von E_2^0 . Im Extremfall ergibt sich für ΔE^0 ein Wert kleiner -180 mV. Der Stromfluss steigt um das 2,82 fache im Vergleich zu einem Ein-Elektronentransfer, und ΔE_p nimmt einen Wert von 29 mV an.

Im CV in Abb. 4.16 lässt sich nur eine leichte Verbreiterung feststellen, eine Aufspaltung in zwei separate Peaks findet nicht statt. Es liegt zwar Fall 1 vor, allerdings ist ΔE^0 aufgrund des geringen Unterschieds zwischen E_1^0 und E_2^0 sehr klein.

Das eingesetzte perfluorierte Alkoxyaluminat $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$ ist ein schwach koordinierendes Anion.^[71] Es geht mit einer Ferriciniumeinheit kaum Wechselwirkungen ein und schirmt es somit schlecht ab. Das Kation kann so einen stärkeren Einfluss auf die zweite Ferroceneinheit ausüben. Es ist dadurch möglich, bei einem Wechsel von PF_6^- -Anionen auf schwächer koordinierende Anionen eine Aufspaltung in zwei einzelne Elektronenübergänge zu erreichen.^[68-69] In diesem Fall reichte die Kombination aus THF als Lösungsmittel und schwach koordinierendem Leitsalz nicht für eine Aufspaltung aus. Durch die verlängerte Alkylkette im Vergleich zu **8** sind die zwei Ferroceneinheiten zu weit voneinander entfernt, um unter diesen Bedingungen miteinander wechselwirken zu können.

Als weiteres Lösungsmittel kommt Dichlormethan (DCM) in Betracht. DCM hat geringere Donoreigenschaften als THF (Donorzahlen: $\text{DN}_{\text{THF}} = 10$; $\text{DN}_{\text{DCM}} = 0$),^[72] wodurch **19** schwächer solvatisiert wird. Dadurch kann möglicherweise eine bessere Koordination der Ferroceneinheiten erreicht werden. Erste Messungen von Klinkhammer ergaben eine Schulter im CV und somit eine leichte Aufspaltung

der Signale, allerdings ist die Differenz zwischen E_1^0 und E_2^0 nicht groß genug, um sie einzeln betrachten zu können.^[67]

4.1.2.4.3 Formalpotentiale E^0

Als Beispiel für die elektrochemische Charakterisierung eines Ferrocenoylamidderivates durch Cyclovoltammetrie wurde **18** in ACN und 0,1 M TBAHFP als Leitsalz vermessen. Neben **18** wurden noch weitere Ferrocenoylamidderivate dargestellt (siehe 4.1.1). Insgesamt wurden 5 alkyl- und 5 alkenyl- Ferrocenoylamidderivate elektrochemisch in Acetonitril (ACN)^[66] und Propylencarbonat (PC)^[73] vermessen. Die Strukturen der unterschiedlichen Derivate unterscheiden sich zum einen in der Länge der Kohlenwasserstoffkette, zum anderen in deren Sättigungsgrad. Die chemische Umgebung des redoxaktiven Zentrums ist bei allen Derivaten allerdings sehr ähnlich.

Wie man in Tab. 4.9 erkennen kann, sind sich die Formalpotentiale sehr ähnlich. Sie liegen für ACN in einem Bereich von 166 mV bis 174 mV. Vergleicht man Verbindung **9** mit zwei Kohlenstoffatomen und Verbindung **18** mit 13 Kohlenstoffatomen, so liegen die Formalpotentiale mit 166 ± 2 für **9** und 171 ± 2 für **18** nur knapp außerhalb der Standardabweichungen. Die Länge der Alkylkette hat demnach keinen signifikanten Einfluss auf das redoxaktive Zentrum. In PC wird dies noch deutlicher, hier liegen alle Formalpotentiale zwischen 161 mV und 163 mV.

Tab. 4.9: Formalpotentiale E^0 der Ferrocenoylamidderivate in ACN und PC (9 - 17: ^[66, 73]).

Ferrocenoylamidderivat	E^0 / mV (ACN)	E^0 / mV (PC)
9	166 ± 2	161 ± 2
11	171 ± 2	161 ± 1
12	174 ± 3	162 ± 1
13	173 ± 3	*
14	169 ± 3	161 ± 1
17	174 ± 1	163 ± 2
18	171 ± 2	*

*keine Messwerte vorhanden

Auch die Doppelbindung beeinflusst durch die große Entfernung zum Ferrocen das aktive Zentrum nicht. Vergleicht man dazu die Formalpotentiale von **14** und **11** in ACN, so liegen beide Werte mit 169 ± 3 mV und 171 ± 2 mV innerhalb der Standardabweichungen. In PC sind die Formalpotentiale der zwei Derivate mit 161 ± 1 mV identisch.

Im Vergleich zu Ferrocen lassen sich die Ferrocenoylamidderivate schwerer oxidieren. Dies liegt an den mesomeren und induktiven Einflüssen des Substituenten. Die Amidgruppe besitzt sowohl einen -M-Effekt, als auch einen -I-Effekt. Dies bewirkt, dass Elektronendichte von Ferrocen abgezogen und die Oxidation erschwert wird.

Tab. 4.10: Mittelwertpotentiale von **19** in THF^[67].

Ferrocenoylamidderivat	\bar{E}^0 / mV
19 _{TBAHFP}	126 ± 3
19 _{NBu₄[pftb]}	223 ± 4

Für das Bisferrocen **19** ergibt sich ein Mittelwertpotential \bar{E}^0 von 126 ± 3 mV in THF mit 0,1 M TBAHFP als Leitsalz.^[67] Vergleicht man dies mit dem Mittelwertpotential von Bisferrocen **8** mit $\bar{E}^0 = 127 \pm 4$ mV,^[60] so erkennt man, dass die Verlängerung der Alkylkette der Diaminbrücke kaum einen Einfluss auf das \bar{E}^0 hat. Auch die Hypothese, dass durch die Verlängerung der Brücke eine Aufspaltung der Signale bewirken würde, konnte nicht bestätigt werden.

Bei den Messungen von Verbindung **8** hat der Wechsel des Leitsalzes zu einem weniger koordinierenden Leitsalz NBu₄[pftb] zu einer Aufspaltung der Signale geführt.^[60] Messungen von Verbindung **19** in THF mit NBu₄[pftb] als Leitsalz ergaben zwar eine Verbreiterung des Signals, allerdings konnten die zwei Signale nicht getrennt werden. Es ergab sich ein Mittelwertpotential von $\bar{E}^0 = 223 \pm 4$ mV,^[67] welches sich um etwa 100 mV von dem Mittelwertpotential mit TBAHFP als Leitsalz unterscheidet. Dieser Unterschied kann durch den Aufbau der Messzelle verursacht werden. Bei Messungen mit TBAHFP befindet sich in der gesamten Messapparatur nur TBAHFP als Leitsalz. Bei Messungen mit NBu₄[pftb] wird in der Doppelreferenzelektrode mit Ag/Ag⁺-Elektrode TBAHFP als Leitsalz eingesetzt. Das Ag/Ag⁺-System wird in der Haber-Luggin-Kapillare durch Zwischenfritten von der Messzelle getrennt. An der ersten Zwischenfritte kommt es zu einem Wechsel des Leitsalzes von TBAHFP zu NBu₄[pftb]. Durch die verschiedenen Diffusionskoeffizienten der Ionen bildet sich an der Phasengrenze ein Diffusionspotential aus. Dieses muss zur Zellspannung dazu gerechnet werden und wirkt sich somit auf die Messergebnisse aus.^[61]

Die Peakpotentialdifferenz von 133 mV ± 22 mV ist mehr als doppelt so groß wie die 58 mV eines Ein-Elektronen-Transfers. Die zwei Ferroceneinheiten wechselwirken miteinander, allerdings so schwach, dass keine Aufspaltung in zwei Signale beobachtet werden kann.

Der Einfluss der Amidbindung auf das Formalpotential wird in Kapitel 4.2.1.4 mit dem Einfluss der Aminbindung der Ferrocenamine verglichen.

4.1.2.4.4 Diffusionskoeffizient D

Der Diffusionskoeffizient ist ein Maß für die Beweglichkeit des Substrates in einem bestimmten Lösungsmittel bei einer bestimmten Temperatur.^[64]

Für Verbindung **18** ergab sich ein Diffusionskoeffizient in ACN von $0,8 \pm 0,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei einem Molekulargewicht von $466,44 \text{ g mol}^{-1}$. In Tab. 4.11 sind im Vergleich dazu die Werte weiterer Ferrocenoylamidderivate in ACN und PC aufgeführt.^[66, 73] In Abb. 4.20 wird deutlich, dass der Diffusionskoeffizient umgekehrt proportional zum Molekulargewicht ist.^[64, 74] Je länger die Alkyl- bzw. Alkenylkette ist, desto kleiner wird D und desto kleiner wird die Beweglichkeit im Lösungsmittel. Daraus ergibt sich für Ferrocen die höchste Beweglichkeit mit einem Diffusionskoeffizient von $2,5 \pm 0,1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ^[75], für Verbindung **18** mit der längsten Alkylkette mit 13 Kohlenstoff die niedrigste Beweglichkeit mit $D = 0,8 \pm 0,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Tab. 4.11: Diffusionskoeffizienten der Ferrocenoylamidderivate geordnet nach Molekulargewicht in ACN und PC (11 - 17: ^[66, 73]).

Substrat	$M / \text{ g mol}^{-1}$	$D_{\text{ACN}} / 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_{\text{PC}} / 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Fc	186,03	$2,5 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,2$
14	368,25	$1,7 \pm 0,4$	$1,7 \pm 0,1$
11	370,27	$1,5 \pm 0,4$	$1,6 \pm 0,2$
12	398,32	$1,5 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,1$
17	424,36	$1,4 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,2$
13	426,37	$1,0 \pm 0,1$	*
18	466,44	$0,8 \pm 0,1$	*

* keine Messwerte vorhanden

Das Vorhandensein einer Doppelbindung wirkt sich praktisch nicht auf den Diffusionskoeffizienten aus. Man erhält für **17** einen Wert von $D = 1,4 \pm 0,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, für das gesättigte **13** ergibt sich ein Wert von $D = 1,0 \pm 0,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Die Unterschiede sind also sehr gering und liegen noch innerhalb der Standardabweichungen.

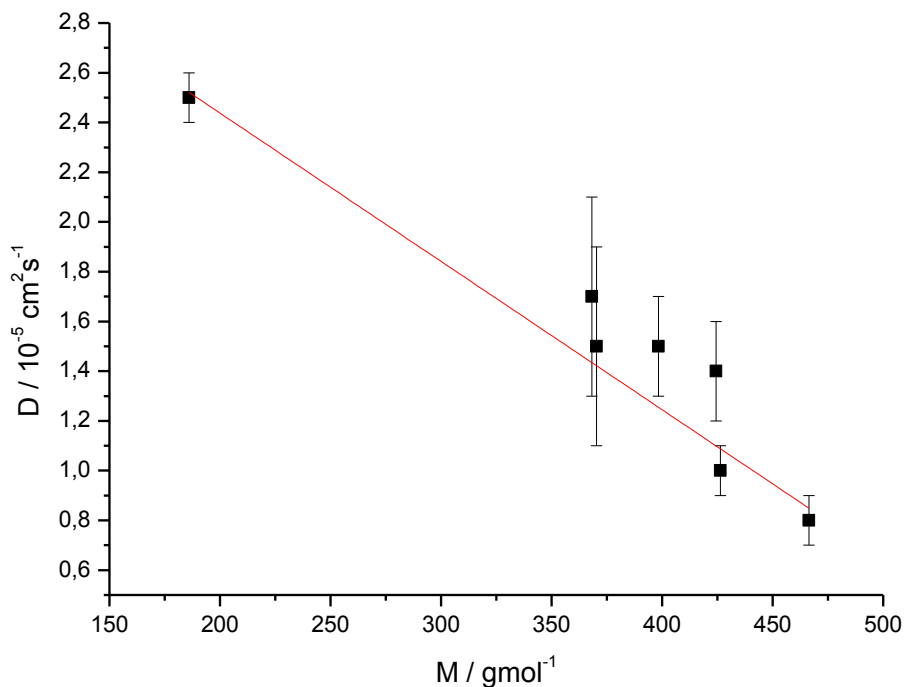


Abb. 4.20: Linearer Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Diffusionskoeffizient in ACN.

Im Vergleich zu den Diffusionskoeffizienten der Ferrocenoylamidderivate in ACN kann für die Werte in PC keine umgekehrte Proportionalität zum Molekulargewicht festgestellt werden. Alle Werte liegen zwischen $1,6 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ und $2,1 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Der Diffusionskoeffizient von Ferrocen und den Ferrocenderivaten ist in ACN wesentlich höher als in PC. Dies ist auf die hohe Viskosität von PC zurückzuführen ($\eta_{\text{PC}} = 2,53 \text{ mP} \cdot \text{s}$ bei 25°C , $\eta_{\text{ACN}} = 0,369 \text{ mP} \cdot \text{s}$ bei 25°C)^[76] Der Zusammenhang zwischen Viskosität η und Diffusionskoeffizient D wird in der Stokes-Einstein-Gleichung deutlich^[75, 77]:

$$D = \frac{\kappa_B T}{6\pi\eta r} \quad (4.2)$$

κ_B = Boltzmann-Konstante

T = Temperatur

r = hydrodynamischer Radius der diffundierenden Teilchen

Durch die lineare Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Viskosität des Lösungsmittels werden die Werte D der Ferrocenoylamidderivate bei einem Wechsel von ACN zu PC um etwa eine Zehnerpotenz kleiner (Tab. 4.11).

4.2 Ferrocenderivate: (Ferrocenylmethyl)amine

Durch die Umsetzung von Ferrocenaldehyd oder (Ferrocenylmethyl)trimethylammoniumiodid mit einem Amin können sekundäre oder tertiäre (Ferrocenylmethyl)aminderivate dargestellt werden. Der Vorteil hierbei ist die geringere Polarität der Aminbindung im Vergleich zur Amidbindung. Das Ferrocenderivat ist dadurch weniger hydrolyseempfindlich und kann unter basischen und sauren Reaktionsbedingungen eingesetzt werden. Da im Vergleich zu den Ferrocenoylamiden der elektronenziehende Effekt des Sauerstoffes entfällt, kann mit einem veränderten elektrochemischen Verhalten gerechnet werden. Des Weiteren besteht die einfache Möglichkeit, über ein tertiäres Amin zwei Ferroceneinheiten an ein Linkersystem anzubinden und so eine höhere Dichte an redoxaktiven Einheiten auf einem Partikel anzubringen.

4.2.1 Sekundäre (Ferrocenylmethyl)amine

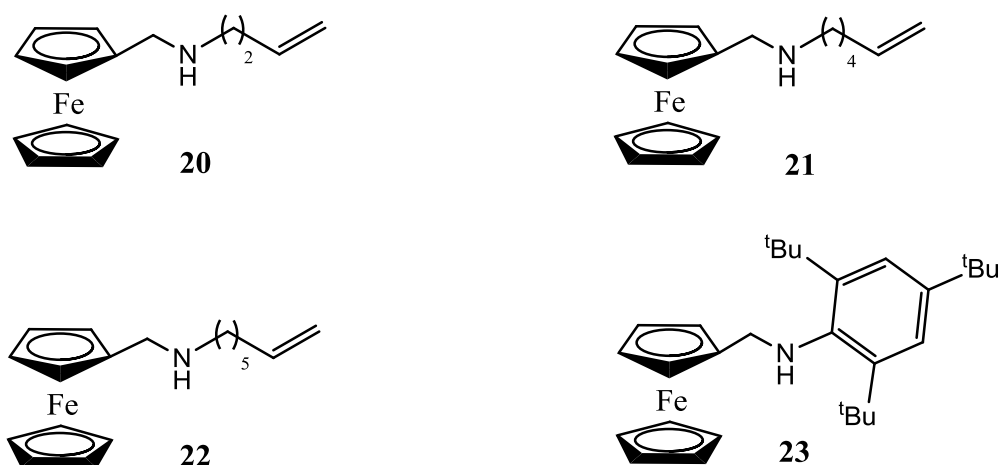


Abb. 4.21: Sekundäre (Ferrocenylmethyl)amine.

(Ferrocenylmethyl)amine können durch die Reaktion von Ferrocenaldehyd mit einem primären Amin über ein Imin als Zwischenprodukt dargestellt werden.^[47]

Zur Synthese der ungesättigten (Ferrocenylmethyl)amine werden ω -ungesättigte Bromalkene mit KCN zu den entsprechenden Nitrilen umgesetzt. Die Kohlenstoffkette wird dabei um *ein* Kohlenstoffatom verlängert. Nach Reduktion mit NaBH₄ erhält man das ungesättigte Amin^[78]:

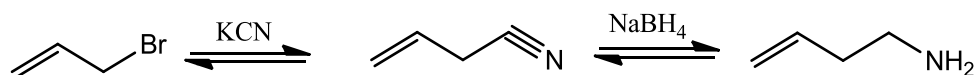


Abb. 4.22: Darstellung von ungesättigten Aminen.

Ferrocenaldehyd wird mit dem Amin zum Imin-Zwischenprodukt umgesetzt. Nach Reduktion mit NaBH_4 erhält man das sekundäre (Ferrocenylmethyl)amin.

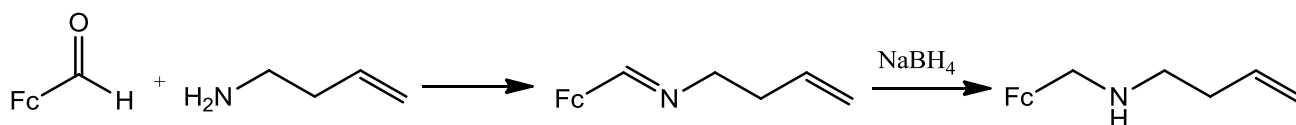


Abb. 4.23: Darstellung von sekundären (Ferrocenylmethyl)aminderivaten.

Die mit Ferrocenaldehyd dargestellten (Ferrocenylmethyl)aminderivate sowie die verwendeten primären Amine sind in Tab. 4.12 aufgeführt.

Tab. 4.12: Edukte und Produkte der (Ferrocenylmethyl)aminderivate **20** - **24**.

Edukt	Produkt / Ausbeute
	<p>20 57 % d.Th.</p>
	<p>21 76 % d.Th.</p>
	<p>22 40 % d.Th.</p>
	<p>23 45 % d. Th.</p>

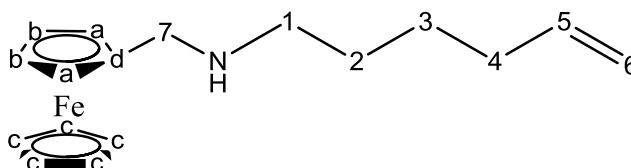
[(3-Butenamino)methyl]ferrocen **20**, [(5-Hexenamino)methyl]ferrocen **21** und [(6-Heptenamino)methyl]ferrocen **22** werden als zähflüssige dunkelrote Produkte erhalten. Als Feststoff kann man das Ammoniumsalz von **20**, [(3-

Butenamino)methyl]ferrocen **20**·HCl und [(2,4,6-tri-tert butylanilin)methyl]-ferrocen **23** darstellen.

4.2.1.1 NMR-Spektroskopie

Zur Charakterisierung der (Ferrocenylmethyl)amine wurden ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in CDCl_3 aufgenommen.

Die chemischen Verschiebungen und die Multiplizität der Banden des ^1H -NMR-Spektrums von **21** in CDCl_3 sind in Tab. 4.13 wiedergegeben.



Im Bereich von 4.07 ppm und 4.16 ppm liegen die Signale der Ferrocenprotonen. Das Signal bei 4.09 ppm entspricht den 5 Protonen des unsubstituierten Cp-Rings (H_c). Die zwei Peaks bei 4.07 ppm und 4.16 ppm entsprechen jeweils zwei Protonen und können dem substituierten Cp-Ring mit H_b und H_a zugeordnet werden.

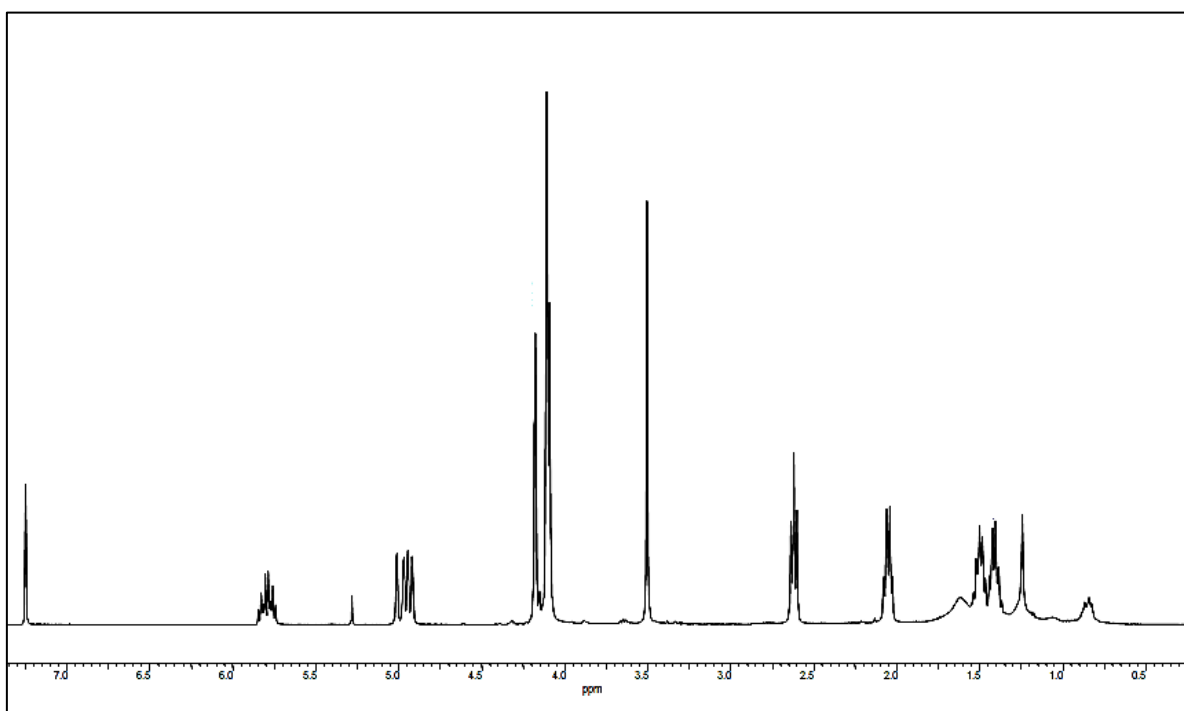


Abb. 4.24: ^1H -NMR Spektrum von **21** in CDCl_3 .

Die Protonen der Methylgruppe am Aromaten ergeben ein Signal bei 3.48 ppm. Die Protonen H_1 liegen tieffeldverschoben bei 2.61 ppm. Aufgrund der Nachbarschaft zur Doppelbindung liegen die Protonen H_2 ebenfalls tieffeldverschoben bei 2.04 ppm. Die Peaks der Protonen der Alkylkette liegen

im Bereich von 1.38 ppm bis 1.52 ppm. Die Doppelbindungsprotonen finden sich im Bereich von 5.79 ppm und 4.95 ppm.

Tab. 4.13: $^1\text{H-NMR}$ Daten von **21**.

	1	2	3 4	5	6
δ [ppm]	2.61	2.04	1.38 – 1.52	5.79	4.95
Multiplicität	t	q	m	m	m

	7	H _a	H _b	H _c
δ [ppm]	3.48	4.16	4.07	4.09
Multiplicität	s	t	m	m

Im Vergleich der verschiedenen Ferrocenamine zeigt sich, dass die Länge der Alkylkette bis auf die Zunahme der Signale keinen signifikanten Einfluss auf die Lage der chemischen Verschiebungen hat. Lediglich die Protonen in Nachbarschaft zur Doppelbindung in Verbindung **20** sind tieffeldverschoben, da sowohl die Doppelbindung als auch der Amins substituent auf sie einen Einfluss ausübt.

Tab. 4.14: Ausgewählte $^1\text{H-NMR}$ Daten der (Ferrocenylmethyl)amine **20** - **22**.

	20	21	22	23
CH ₂ CH=CH ₂	2.27	2.04	1.97	
NHCH ₂	2.7	2.61	2.55	
CpCH ₂ NH	3.51	3.48	3.4	3.86
H _b	4.09	4.07	4.03	4.0 - 4.03
H _c	4.09	4.09	4.05	4.0 - 4.03
H _a	4.18	4.16	4.12	4.0 - 4.03
CH ₂ =CH-	5.06	4.95	4.85	
CH ₂ =CH-	5.78	5.79	5.75	

In Tab. 4.15 sind die chemischen Verschiebungen des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums von **21** in CDCl₃ aufgelistet.

Tab. 4.15: $^{13}\text{C-NMR}$ Daten von **21**.

	1	2	3	4	5	6
δ [ppm]	49.0	33.6	29.5	26.6	138.7	114.5

	7	a	b	c	d
δ [ppm]	49.4	68.43	67.7	68.36	86.8

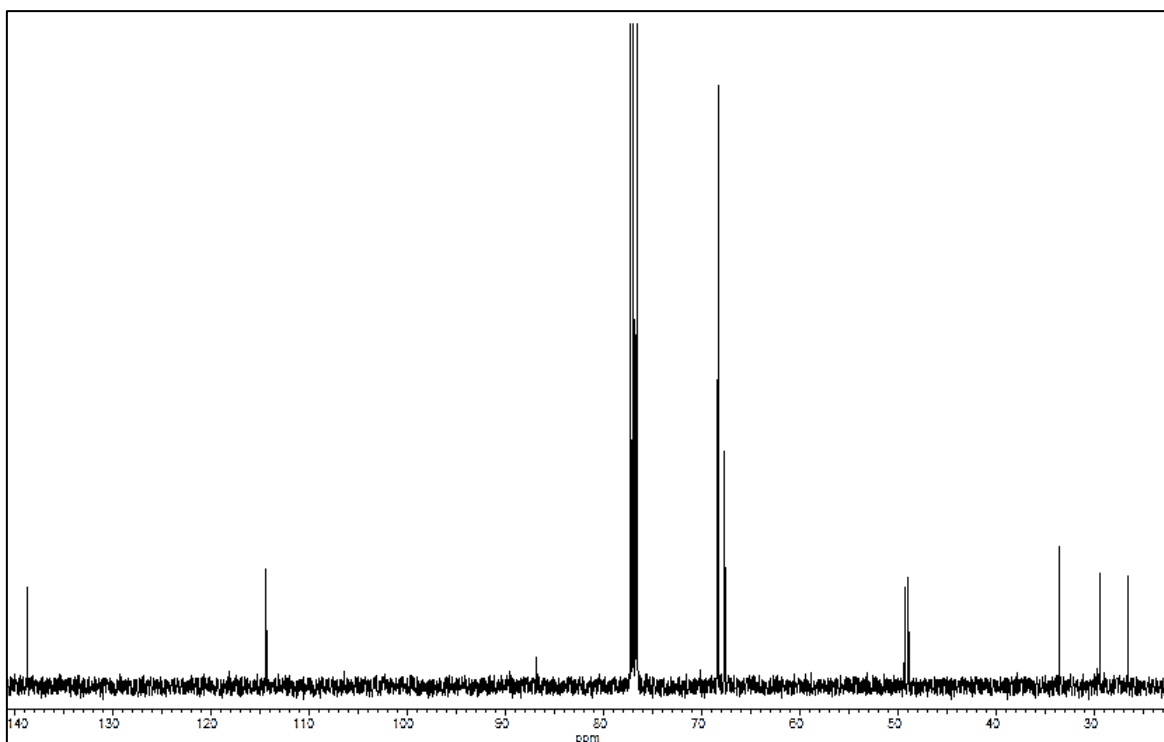


Abb. 4.25: ^{13}C -NMR von **21** in CDCl_3 .

Die Ferrocensignale liegen im Bereich 67.7 ppm bis 86.8 ppm. Die Cp-Kohlenstoffe liegen bei 68.36 ppm zwischen den Peaks der restlichen Cp'-Kohlenstoffe bei 67.7 ppm und 68.43 ppm. Der quartäre Kohlenstoff des substituierten Cp-Rings liegt bei 86.8 ppm aufgrund der benachbarten Amidbindung weiter tieffeldverschoben. Das Signal bei 49.4 lässt sich dem Kohlenstoff C_7 am Aromaten zuordnen. Der am Stickstoff gebunden Kohlenstoff C_1 befindet sich bei 49.0 ppm. Die Alkylkohlenstoffe C_2 bis C_4 liegen im Bereich von 33.6 ppm bis 26.6 ppm. Die Doppelbindungssignale finden sich bei 138.7 ppm und 114.5 ppm.

Tab. 4.16 zeigt ausgewählte ^{13}C -NMR-Daten der verschiedenen (Ferrocenylmethyl)amine. Die chemischen Verschiebungen der Derivate unterscheiden sich kaum, es kann kein Einfluss der verschiedenen Alkylketten festgestellt werden.

Tab. 4.16: Ausgewählte ^{13}C -NMR Daten der (Ferrocenylmethyl)amine **20** - **23**.

	20	21	22	23
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	34.2	33.6	34.1	
NHCH_2	48.4	49.0	49.4	
CpCH_2NH	48.8	49.4	49.9	52.8
a	67.7	67.7	68.2	68.5
c	68.4	68.36	68.8	69.2
b	68.4	68.43	68.9	70.6
d	*	86.8	87.0	87.3
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$	116.4	114.5	114.7	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$	136.4	138.7	139.3	

*Zu geringe Intensität des Signals.

4.2.1.2 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren der (Ferrocenylmethyl)amine unterscheiden sich deutlich von den IR-Spektren der Ferrocenoylamide. Im Bereich von 1650 cm^{-1} kann man die Banden der Aromaten deutlich erkennen, bei den Ferrocenoylamiden wird diese Schwingung von den CO-Schwingungen überlagert. Auch die Deformationsschwingung NH und die Streckschwingung der CN-Bindung ist in den Aminen durch die fehlende CO-Schwingungsbande stärker ausgeprägt. Bei hohen Wellenzahlen im Bereich von 3400 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} findet man die Banden der NH-Schwingung.

Tab. 4.17: IR-Schwingungsbandenzuordnung von **20**.

Wellenzahl / cm^{-1}		
3400	ν_{NH}	Aminbande I
1537	δ_{NH}	Aminbande II
1296	$\nu_{\text{CN}}, \nu_{\text{CC}}, \delta_{\text{NH}}$	Aminbande III
3097	$\nu_{\text{C-H}}$	Aromat
1650	ν_{Aromat}	Aromat
2981	ν_{CH}	CH_2
2850	ν_{CH}	CH_2

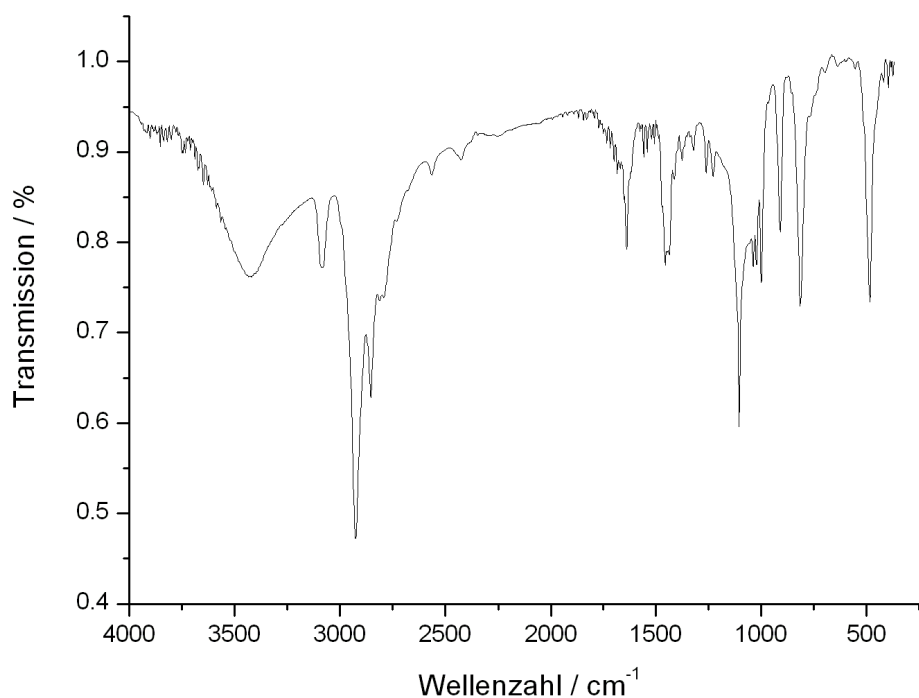


Abb. 4.26: IR-Spektrum von **20**.

4.2.1.3 Massenspektrometrie

Der Verlauf der Fragmentierung ist für die verschiedenen (Ferrocenylmethyl)amine gleich. Als erstes wird der Alkyl- bzw. Alkenylrest bis auf C1 abgespalten. Danach finden sich in allen Spektren dieselben Fragmente. Der hypothetische Fragmentierungsverlauf wird in Abb. 4.27 dargestellt. Im Unterschied zur Fragmentierung der Ferrocenoylamide findet man hier ein Fragment der Masse 186 m/z. Dies kann Fc^+ zugeordnet werden, da im (Ferrocenylmethyl)amin eine Wasserstoffübertragung aus der Kohlenstoffkette zum Aromaten stattfinden kann. Bei den Amidinen findet man nur das Fragment 185 m/z, da durch die Carbonylgruppe direkt am Aromaten kein Wasserstoff vorhanden ist, der auf das Ferrocen Grundgerüst übertragen werden kann.

Bei **23** findet sich als schwerstes Fragment die abgetrennte 2,4,6-Tert-butyl-anilineinheit bei 261 m/z. Daneben findet sich bei 246 m/z ein 2,4,6-Tert-butylphenylfragment. Der Abbau des Ferrocenfragmentes erfolgt über ein (Ferrocenylmethyl)stickstoff-fragment mit der Masse 214 m/z, welches auch für die anderen (Ferrocenylmethyl)amine gefunden wird (siehe Abb. 4.27)

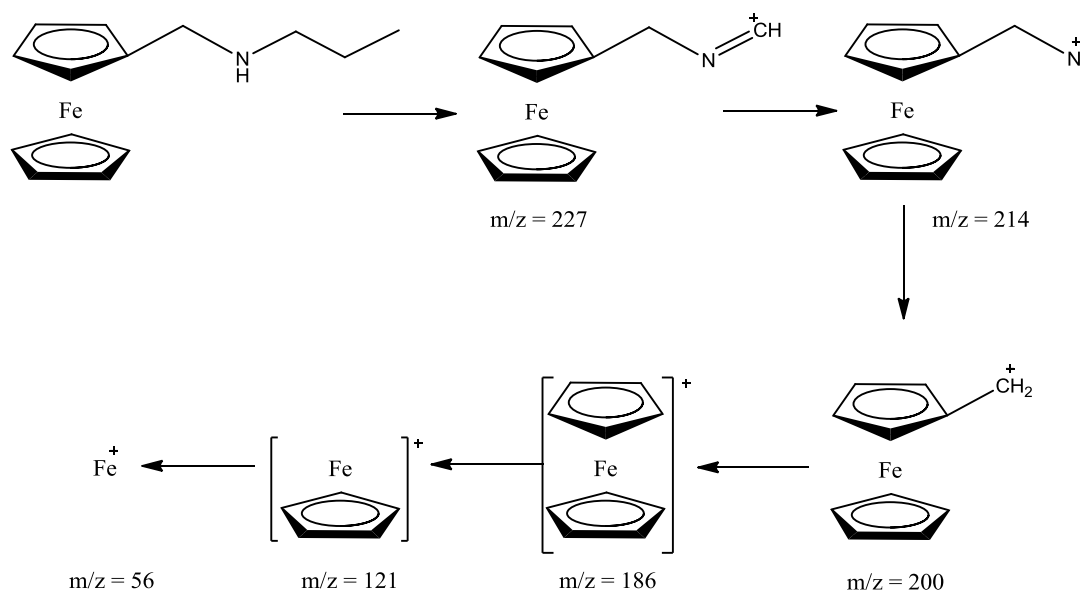


Abb. 4.27: Hypothetischer Fragmentierungsverlauf der (Ferrocenylmethyl)amine.

4.2.1.4 Cyclovoltammetrische Messungen

Um einen Vergleich der elektrochemischen Eigenschaften der verschiedenen Ferrocenderivate ziehen zu können, wurde das Ammoniumsalz **20**·HCl in Acetonitril vermessen. **20**·HCl ist den Ferrocenoylamidderivaten durch den Aminobut-3-ensubstituenten strukturell ähnlicher als **23** mit seinem aromatischen Anilinsubstituenten. Des Weiteren wurde **20**·HCl gewählt, da es durch seine feste Konsistenz für eine reproduzierbare elektrochemische Messung am besten geeignet ist.

4.2.1.4.1 Messung von [(3-Butenamino)methyl]ferrocen hydrochlorid **20**·HCl

Das (Ferrocenylmethyl)amin **20**·HCl wurde in ACN mit 0,1 M TBAHFP-Leitsalzlösung in 2 Messreihen und mit 8 Konzentrationen im Bereich von 0,0534 mM und 0,2018 mM elektrochemisch vermessen. Dabei wurde die Spannungsvorschub-geschwindigkeit in einem Bereich von $v = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$ bis 100 Vs^{-1} variiert. Ausgehend von einem Startpotential von -187 mV wurde das Potential bis auf 413 mV erhöht. Abb. 4.28 zeigt eine charakteristische Stromspannungskurve bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 200 mVs^{-1} und einer Konzentration von 0,1542 mM. Die vollständigen Messdaten sind im Anhang in Tab. 7.5 - Tab. 7.8 aufgeführt.

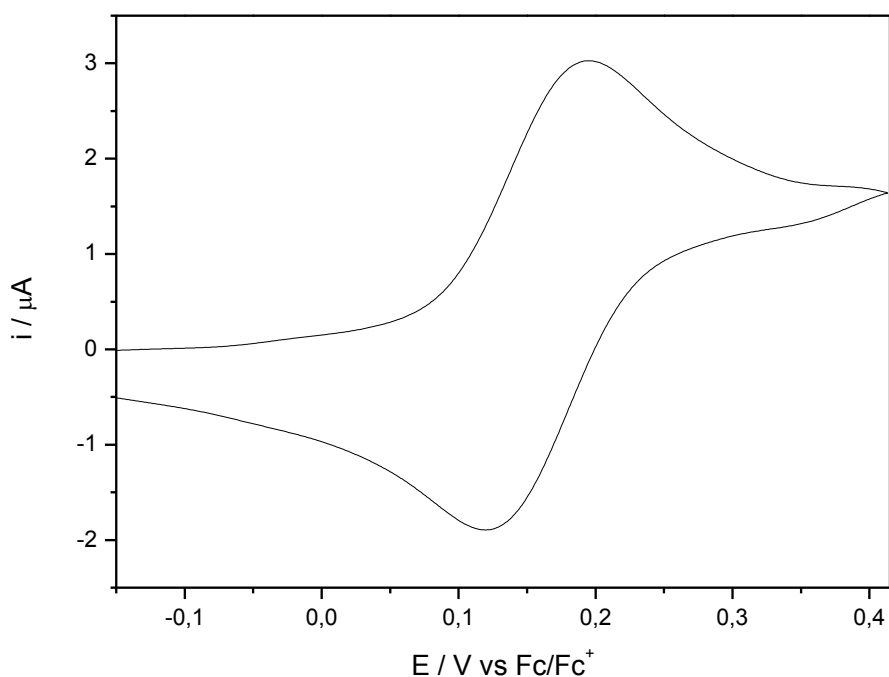


Abb. 4.28: Cyclovoltammogramm von **20-HCl** in ACN bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 200 mV/s und $c=0,1542$ mM an einer Pt-Elektrode.

Tab. 4.18: Peakpotentialdifferenz ΔE / mV für **20-HCl** in ACN.

v / mVs ⁻¹	c / mM			
	0,0534	0,1048	0,1542	0,2018
20	80	81	88	89
50	75	75	75	77
100	72	75	75	75
200	74	76	76	76
500	72	77	76	78
1000	74	75	76	78
1993	74	79	78	78
5038	76	83	80	84
10269	78	89	88	90
20538	88	104	94	100
48413	106	120	a	121
99769	125	103	135	135
$\bar{\Delta E}$	73 ± 1	76 ± 1	76 ± 1	77 ± 1
$\bar{\Delta E}$ -Gesamt*	76 ± 2			

a: kein Messwert vorhanden

Tab. 4.19: Formalpotential E^0 / mV für 20-HCl in ACN.

v / mVs ⁻¹	c / mM			
	0.0534	0.1048	0.1542	0.2018
20	159	156	155	152
50	159	157	156	155
100	159	156	155	154
200	159	156	155	153
500	158	155	153	152
1000	158	155	155	152
1993	159	154	152	151
5038	156	151	152	151
10269	152	149	151	151
20538	149	145	150	149
48413	150	140	-	147
99769	142	163	147	147
$\bar{\varnothing}^*$	155 ± 5	153 ± 6	153 ± 3	151 ± 2
$\bar{\varnothing}$ Gesamt*	153 ± 5			

Tab. 4.20: Peakstromverhältnis i_p^{red}/i_p^{ox} für 20-HCl in ACN.

v / mVs ⁻¹	c / mM			
	0.0534	0.1048	0.1542	0.2018
20	0,816	0,755	0,752	0,671
50	0,957	0,934	0,889	0,849
100	0,991	0,970	0,942	0,921
200	1,004	0,998	0,976	0,954
500	1,034	1,013	1,000	0,994
1000	1,049	1,025	1,011	1,002
1993	1,048	1,044	1,018	1,016
5038	1,084	1,056	1,043	1,042
10269	1,079	1,079	1,061	1,058
20538	1,055	1,075	1,065	0,982
48413	1,073	1,057	-	0,967
99769	1,070	1,060	1,064	0,983
$\bar{\varnothing}^*$	1,02 ± 0,07	1,01 ± 0,09	0,98 ± 0,09	0,95 ± 0,1
$\bar{\varnothing}$ Gesamt*	0,99 ± 0,09			

*in die Mittelwerte gehen die Werte von $v = 100$ mVs⁻¹ bis 2 Vs⁻¹ ein.

Tab. 4.21: Normierter Strom $(i_p^{ox})_0/\sqrt{v}c$ / $\mu\text{A} \sqrt{\text{s}} \text{mV}^{-1/2} \text{mM}^{-1}$ für **20·HCl** in ACN.

v / mVs^{-1}	c / mM			
	0,0534	0,1048	0,1542	0,2018
20	1,57	1,46	1,47	1,54
50	1,51	1,41	1,41	1,48
100	1,5	1,4	1,4	1,43
200	1,5	1,39	1,39	1,43
500	1,53	1,4	1,39	1,43
1000	1,55	1,43	1,41	1,45
1993	1,63	1,47	1,44	1,48
5038	1,7	1,55	1,49	1,51
10269	1,95	1,64	1,55	1,55
20538	2,02	1,68	1,56	1,55
48413	2,23	1,87	-	1,59
99769	2,43	1,9	1,66	1,61
\emptyset^*	$1,54 \pm 0,05$	$1,42 \pm 0,03$	$1,41 \pm 0,02$	$1,44 \pm 0,02$
\emptyset-Gesamt*	$1,45 \pm 0,06$			

*in die Mittelwerte gehen die Werte von $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ bis 2 Vs^{-1} ein.

Die Bedingungen für einen diffusionskontrollierten Elektronentransfer werden für Vorschubgeschwindigkeiten von 100 mVs^{-1} bis 2 Vs^{-1} erfüllt. Die Peakstromverhältnisse haben hier einen sehr guten Durchschnittswert von $0,99 \pm 0,09$, und die normierten Ströme eine Standardabweichung von nur $0,06 \mu\text{As}^{1/2} \text{mV}^{-1/2} \text{mM}^{-1}$ ($i_p^{norm} = 1,45 \pm 0,06 \mu\text{As}^{1/2} \text{mV}^{-1/2} \text{mM}^{-1}$). Des Weiteren muss für eine diffusionskontrollierte Messreihe ein linearer Zusammenhang zwischen den Oxidationspeakströmen und der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeiten bestehen.

Das Peakstromverhältnis liegt für Vorschubgeschwindigkeiten kleiner 100 mVs^{-1} unterhalb der erwarteten Werte um 1, es findet keine chemisch reversible Elektrodenreaktion statt. Eine Erklärung hierfür könnte eine Nebenreaktion sein, wie z.B. die Entfernung des Protons am Ammoniumsubstituenten. Des Weiteren kann für $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ die Diffusion des Substrates zur Elektrode durch Konvektion gestört werden. Dieser Einfluss kann bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten für nicht viskose Lösungsmittel beobachtet werden.^[79]

Für sehr schnelle Vorschubgeschwindigkeiten ab $v = 10 \text{ Vs}^{-1}$ nimmt der normierte Strom sehr stark zu. In diesen CVs haben der Oxidationspeak und der Reduktionspeak nicht dieselbe Form. Der Reduktionspeak wird mit Ansteigen der Vorschubgeschwindigkeit größer. Dies wurde auch schon für das Bisfc **8** in PC beobachtet.^[58] Eine mögliche Erklärung ist die Umsetzung von **20·HCl** in adsorbiertem Zustand. Wie auch bei Ferrocenoylamid **18** (4.1.2.4.1) nimmt der normierte Strom bei Ansteigen der Vorschubgeschwindigkeit für kleine

Konzentrationen wie $c = 0,0534 \text{ mM}$ um bis zu $0,92 \mu\text{As}^{1/2}\text{mV}^{-1/2}\text{mM}^{-1}$ zu. Des Weiteren zeigt die Funktion der oxidativen Ströme von der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeiten in Abb. 4.29, dass nur im Bereich der niederen Vorschubgeschwindigkeiten ein linearer Zusammenhang besteht.

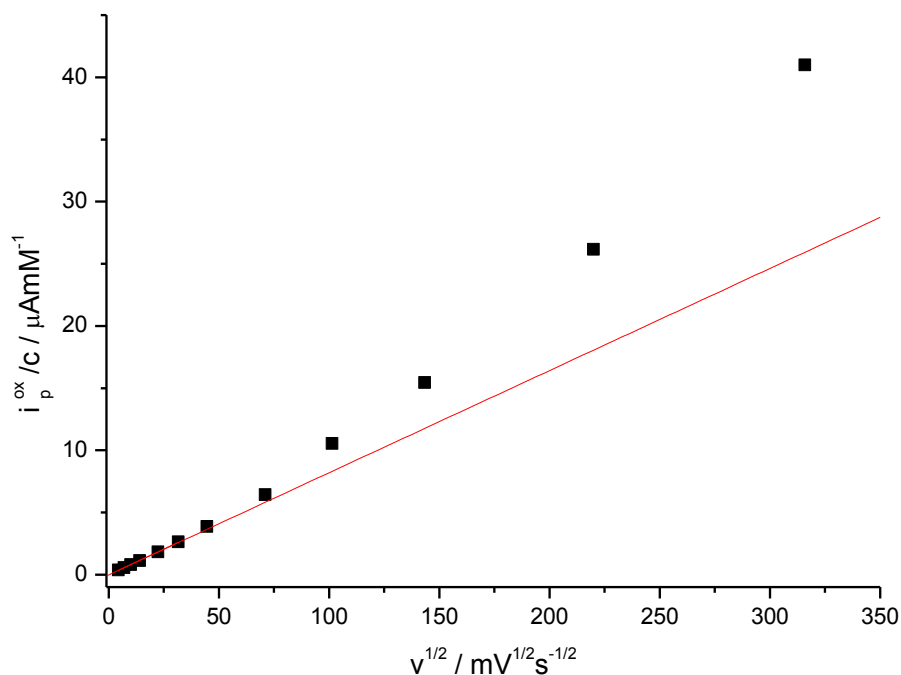


Abb. 4.29: **20-HCl** in ACN: Oxidationspeakströme als Funktion der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeiten, $c = 0,0534 \text{ mM}$, $R^2 = 0.99943$.

Bei höheren Konzentrationen nimmt der Anteil der diffusionskontrollierten Elektrodenreaktionen zu, die Menge des adsorbierten Materials an der Elektrodenoberfläche bleibt jedoch gleich. Dadurch nimmt der Einfluss der adsorbierten Umsetzung auf die Messergebnisse ab. Für $c = 0,2018 \text{ mM}$ nimmt der normierte Strom nur noch um $0,13 \mu\text{As}^{1/2}\text{mV}^{-1/2}\text{mM}^{-1}$ zu (siehe Tab. 4.21). Auch der Zusammenhang zwischen den oxidativen Strömen und der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeiten ist für alle Vorschubgeschwindigkeiten linear (siehe Abb. 4.30).

Für die Peakpotentialdifferenz von **20-HCl** ergibt sich im diffusionskontrollierten Messbereich ein Mittelwert von $\Delta E = 76 \pm 2 \text{ mV}$ für die repräsentative Messreihe. Für große Vorschubgeschwindigkeiten findet eine quasi-reversible Elektrodenreaktion statt und die Peakpotentialdifferenzen steigen von etwa 75 mV auf 135 mV an. Der Elektronentransfer wird hier immer mehr zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Das Formalpotential ergibt sich aus Tab. 4.19 im Mittel $E^0 = 155 \pm 2 \text{ mV}$.

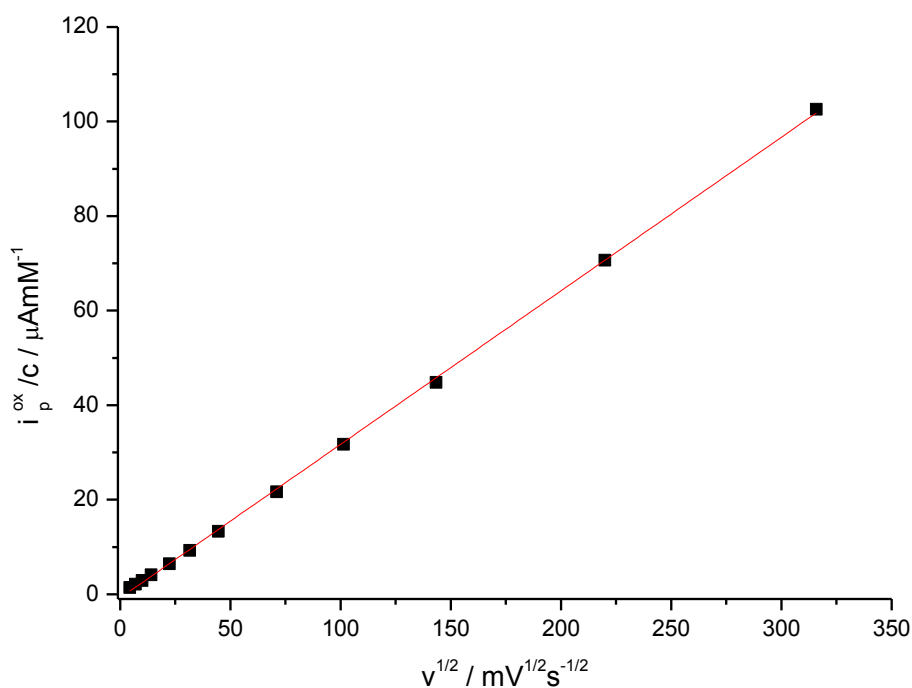


Abb. 4.30: **20·HCl** in ACN: Oxidationspeakströme als Funktion der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeiten, $c = 0,2018 \text{ mM}$, $R^2 = 0.99967$.

4.2.1.4.2 Ergebnis über alle Messreihen

Der Mittelwert über beide Messreihen von **20·HCl** ergibt für die Peakpotentialdifferenz einen Wert von $\Delta E = 76 \pm 2 \text{ mV}$, das Formalpotential liegt bei $E^0 = 157 \pm 5 \text{ mV}$. Das Peakstromverhältnis nimmt einen Wert von $0,99 \pm 0,04$ an; die normierten Ströme liegen bei $1,24 \pm 0,24 \mu\text{A s}^{1/2} \text{ mV}^{-1/2}\text{mM}^{-1}$.

Vergleicht man E^0 mit den Formalpotentialen der Ferrocenoylamide in Tab. 4.9, so fällt auf, dass die Werte etwa 20 mV niedriger sind. Durch die positive Ladung des Ammoniumsubstituenten wird die Oxidation des Ferrocens erschwert. Der -I-Einfluss ist jedoch nicht so groß wie der -M und -I-Effekt der Amidgruppe auf Ferrocen.

4.2.2 Tertiäre (Ferrocenylmethyl)amine

Um die Ferrocendichte an einer Partikeloberfläche zu erhöhen, wurden Ferrocenderivate dargestellt, welche zwei Ferroceneinheiten pro Linkersystem enthalten. Die Ferroceneinheiten sind über ein tertiäres Amin an die Alkenylkette angebunden. Es ergibt sich so die Möglichkeit, zwei redoxaktive oder katalytisch aktive Zentren pro Linker an eine Oberfläche anzubringen. Dies erhöht die Funktionalität der Partikel z.B. in Katalysereaktionen.

In CV-Untersuchungen können die beiden Ferroceneinheiten miteinander kommunizieren, was zu einer Aufspaltung der Signale führen kann. Diese Möglichkeit der Beeinflussung von mehrkernigen metallorganischen Verbindungen wird schon seit den 80er Jahren untersucht.^[80-84]

Die Synthese erfolgt durch die Umsetzung von (Ferrocenylmethyl)trimethylammonium iodid mit 0,5 Äquivalenten eines Amins.^[84]

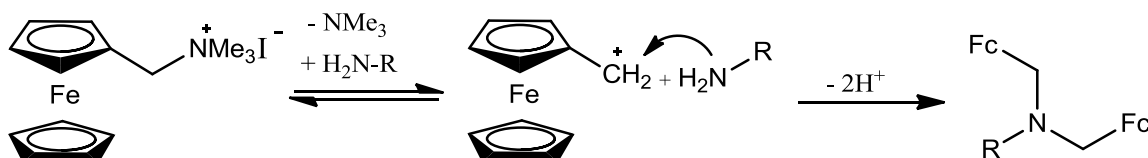


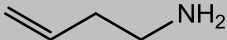
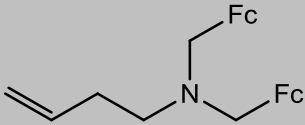
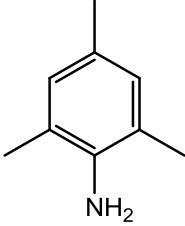
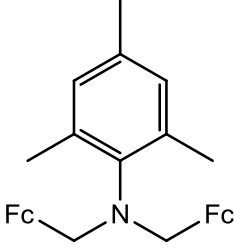
Abb. 4.31: Darstellung eines tertiären Amins mit zwei Ferroceneinheiten.

Trimethylamin ist eine gute Abgangsgruppe, wodurch das Ferrocenylmethylkation von einem Nucleophil, also dem eingesetzten Amin, angegriffen werden kann.^[85-86]

Es wurden zwei Bisferrocenderivate synthetisiert. Zum einen wurde (Ferrocenylmethyl)trimethylammonium-iodid mit 3-Butenamin zu Bis(ferrocenylmethyl)but-3-enamin **24**, zum anderen wurde es mit 2,4,6-Trimethylanilin zu Bis(ferrocenylmethyl)-2,4,6-methyl-anilin **25** umgesetzt. Man erhält jeweils einen orangefarbenen Feststoff.

Die dargestellten tertiären Bis(ferrocenylmethyl)amine sowie die entsprechenden Edukte sind in Tab. 4.22 aufgeführt.

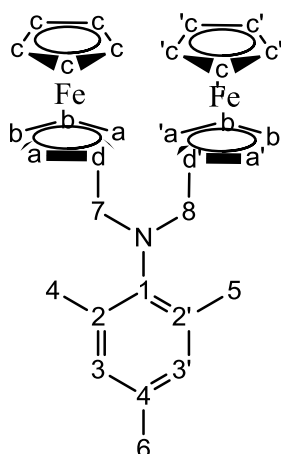
Tab. 4.22: Edukte und Produkte der tertiären (Ferrocenylmethyl)amine (24, 25).

Edukt	Produkt / Ausbeute
	 24 30 % d. Th.
	 25 55 % d. Th.

Je nach Volumen des eingesetzten Amins stehen die zwei Ferroceneinheiten im Produkt in unterschiedlichen Winkeln zueinander. Je voluminöser der Rest am Amin ist, desto mehr wird die Tetraederstruktur deformiert, und der Winkel zwischen den Fc-Einheiten wird kleiner. Dies führte für ähnliche Verbindungen in der Literatur dazu, dass sich die Fc-Einheiten während einer Redoxreaktion beeinflussen.^[85] Im CV kann sich dies durch eine Aufspaltung des Signals bemerkbar machen. Durch die Wechselwirkung kann die zweite Ferroceneinheit mehr Energie benötigen, um oxidiert zu werden.^[84, 87]

4.2.2.1 NMR-Spektroskopie

Zur Charakterisierung der Bis(ferrocenylmethyl)amine wurden ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren in CDCl₃ aufgenommen.



Die chemischen Verschiebungen und die Multiplizität der Banden des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **25** in CDCl_3 sind in Tab. 4.23 wiedergegeben. In Abb. 4.32 ist neben den Lösungsmittel- und Substanzsignalen noch ein Wassersignal bei 1.5 ppm und Aceton bei 2.02 ppm sichtbar (siehe * in Abb. 4.32). Die Signale der Ferrocenprotonen liegen im Bereich von 4.02 ppm und 4.12 ppm. Das große Signal bei 4.02 ppm entspricht 14 überlagerten Protonen. Es lassen sich dazu die Protonen der Cp-Ringe und jeweils 2 Protonen der Cp'-Ringe zuordnen. Das kleinere Signal bei 4.12 ppm lässt sich 4 Protonen der Cp'-Ringe zuordnen. Die Protonen der Methylgruppen an Ferrocen ergeben ein Signal bei 3.86 ppm. Leicht tieffeldverschoben bei 2.17 ppm findet man den Peak der Protonen H_4/H_5 der Methylgruppen am Anilin. Die Protonen der Methylgruppe in H_6 sind ebenfalls tieffeldverschoben bei 2.24 ppm. Die Peaks der zwei Aromatenprotonen H_3 liegen im Aromatenbereich bei 6.78 ppm.

Tab. 4.23: $^1\text{H-NMR}$ Daten von **25**.

	4/5	6	3	7	8	9
δ [ppm]	2.17	2.24	6.78	3.86	4.12	4.02
Multiplizität	s	s	s	s	m	m

Tab. 4.24: $^1\text{H-NMR}$ Daten der Bis(ferrocenylmethyl)aminderivate **24** und **25**.

	24	25
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	2.21	
NCH_2-	2.40	
CpCH_2N	3.49	3.86
H_b	4.13	4.02
H_c	4.09	4.02
H_a	4.19	4.12
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	4.99	
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	5.71	

Vergleicht man die chemischen Verschiebungen von **24** und **25**, so erkennt man, dass die Protonen $\text{H}_{7/8}$ durch den Einfluss des Anilinaromaten weiter tieffeldverschoben sind. Die Protonen der Cp-Ringe sind für **25** etwas weiter hochfeldverschoben.

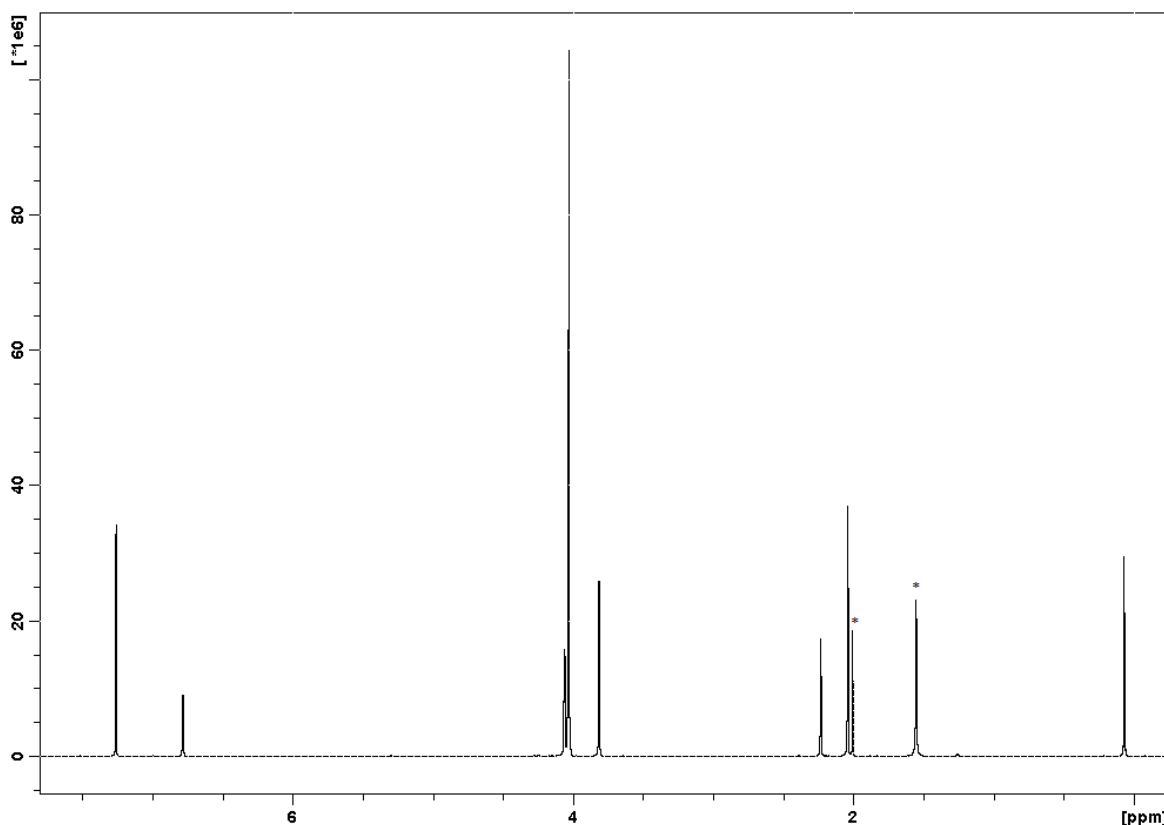


Abb. 4.32: ^1H -NMR Spektrum von **25**, * = Aceton- und Wasser-Signale.

Die chemischen Verschiebungen des ^{13}C -Spektrums von **25** in CDCl_3 werden in Tab. 4.25 aufgeführt.

Die Ferrocensignale liegen im Bereich 67.7 ppm bis 86.1 ppm. Die Signale der Cp-Kohlenstoffatome liegen bei 68.3 ppm zwischen den Peaks der Cp'-Kohlenstoffatome bei 67.6 ppm und 69.7 ppm. Das Signal des quartären Kohlenstoffatoms des substituierten Cp-Rings liegt bei 86.1 ppm weiter tieffeldverschoben. Der Peak bei 51.4 ppm lässt sich den Kohlenstoffen $\text{C}_{7/8}$ am Ferrocen zuordnen. Die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome liegen im Bereich von 134.0 ppm bis 129.3 ppm.

Tab. 4.25: ^{13}C -NMR Daten von **25**.

	1-4	5	6	7/8	a	B	d	c
δ [ppm]	134.0 – 129.3	19.5	20.8	51.4	69.7	67.6	86.1	68.3

Tab. 4.26: Ausgewählte ^{13}C -NMR Daten der Bis(ferrocenylmethyl)aminderivate **24** und **25**.

	24	25
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	30.9	
NCH_2	31.3	
CpCH_2N	52.2	51.4
a	70.3	69.7
c	68.5	68.3
b	67.9	67.6
d	*	86.1
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$	115.5	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$	136.4	

*zu geringe Intensität

Die Signale der Cp-Kohlenstoffe liegen für **25** im Vergleich zu **24** leicht hochfeldverschoben, ebenso wie die Kohlenstoffe $\text{C}_{7/8}$.

4.2.2.2 IR-Spektroskopie

In den IR-Spektren der tertiären Amine sind die Schwingungsbanden der Alkylgruppen, der Aromaten des Ferrocens bzw. des Anilinsubstituenten sowie der Aminbindung zu finden. Im Gegensatz zu den Banden der sekundären Amine fehlt jedoch die NH-Schwingungsbande.

Tab. 4.27: Werte des tert. Amins **25** des IR-Spektrums.

Wellenzahl / cm^{-1}		
3091	ν_{Aromat}	Aromat
1641	ν_{Aromat}	Aromat
1238	$\nu_{\text{CN}}, \nu_{\text{CC}}$	Aminbande III
2937	ν_{CH}	CH_3
2912/2850	ν_{CH}	CH_2

Im IR-Spektrum des tertiären Amins **25** werden die Schwingungsbanden der Aromaten und des tertiären Amins sichtbar. Die Aromatenschwingungen sind bei 3091 cm^{-1} und 1641 cm^{-1} deutlich zu sehen. Auch die Methylschwingungen der Methylgruppen am Anilin sind bei 2937 cm^{-1} zu erkennen. Bei 1238 cm^{-1} finden sich die Schwingungsbanden des tertiären Amins. Für **24** erhält man ein ähnliches Spektrum, lediglich die Schwingungsbande der CH_3 -Gruppe entfällt aufgrund der endständigen Doppelbindung.

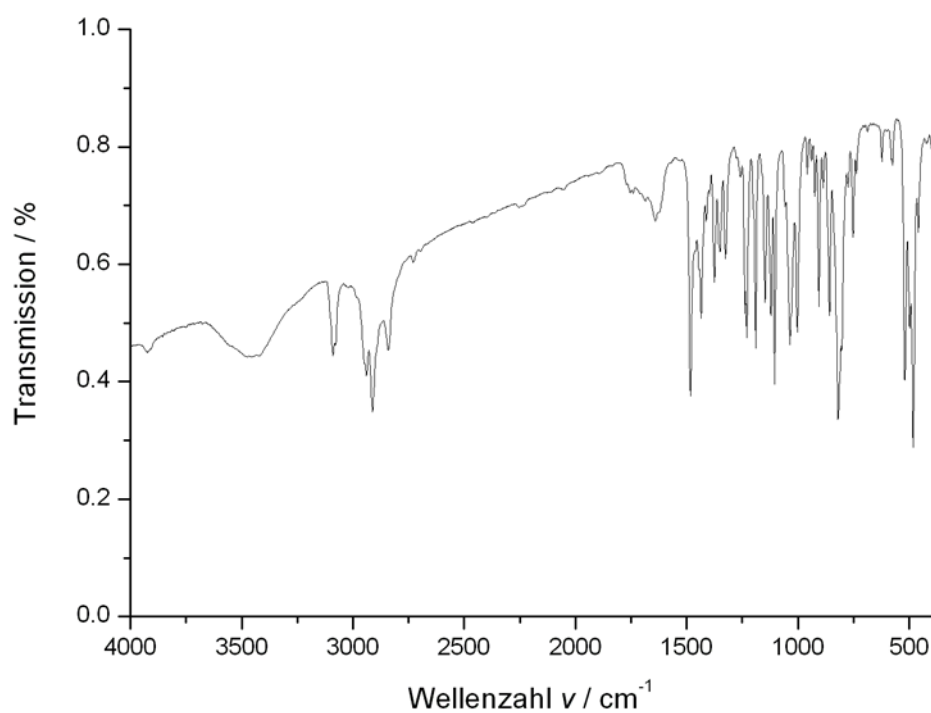


Abb. 4.33: IR-Spektrum von 25.

4.2.2.3 Massenspektrometrie

Die Alkenylkette von **24** spaltet sich hier direkt als neutrales Radikal ab. Je nach Intensität des Elektronenstrahls sieht man ein intensives Ferrocenfragment mit Stickstoff bei 214 m/z (hohe Intensität), oder man erhält ein Ferrocenfragment ohne Stickstoff bei 199 m/z (niedere Intensität). Die weitere Fragmentierung verläuft wie bei den sekundären Ferrocenaminen über Ferrocen und seine Abbauprodukte (Abb. 4.34).

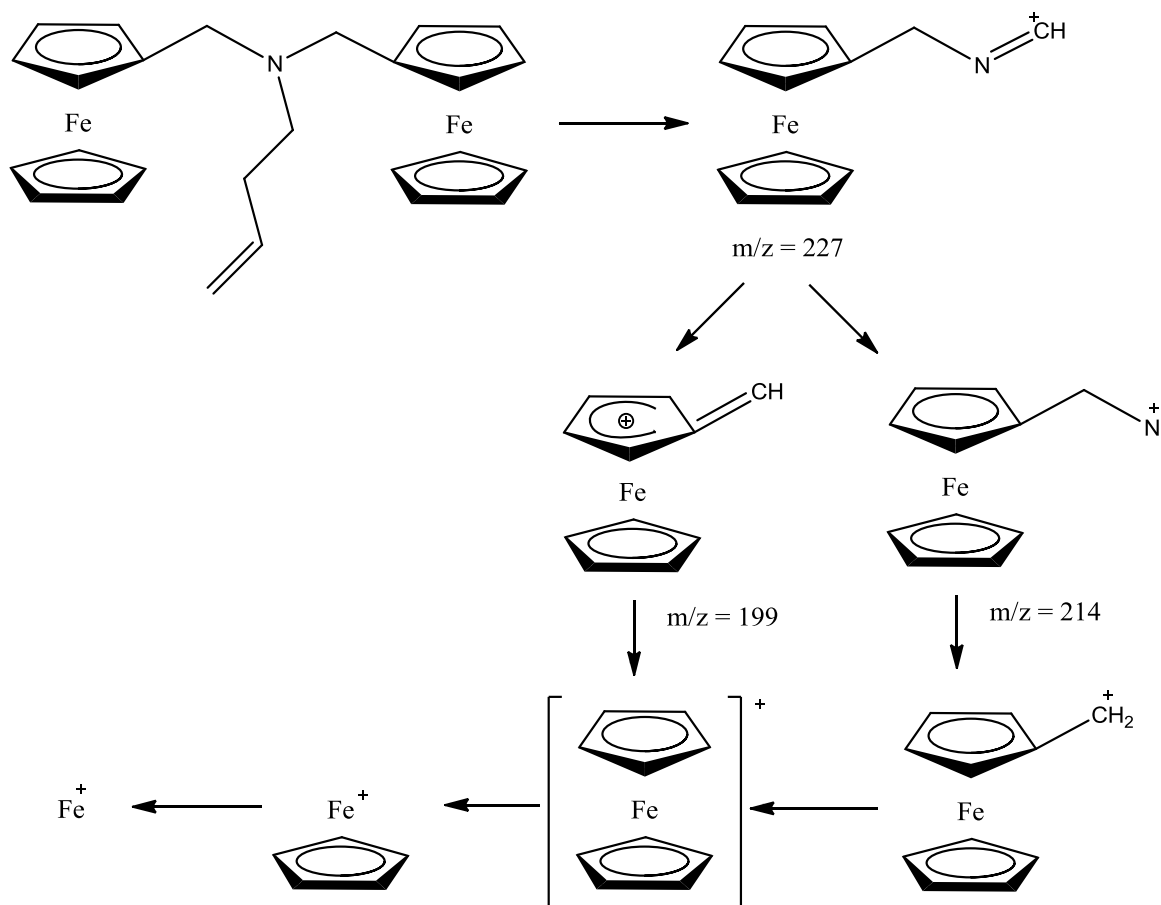


Abb. 4.34: Hypothetischer Fragmentierungsverlauf der Bis(ferrocenylmethyl)aminderivate.

4.2.2.4 CV-Messungen von Bis(ferrocenylmethyl)-2,4,6-tri-methyl-anilin

Aufgrund der Verfügbarkeit wurde lediglich das Ferrocenderivat Bis(ferrocenylmethyl)-2,4,6-tri-methyl-anilin **25** in 3 Messreihen mit 13 Konzentrationen in einem Bereich von 0,0302 mM und 0,189 mM in ACN elektrochemisch vermessen. Es wurde eine Leitsalzkonzentration von 0,1 M TBAHFP eingesetzt. Dabei wurde die Spannungsvorschubgeschwindigkeit in einem Bereich von $v = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$ bis 100 Vs^{-1} variiert. Ausgehend von einem Startpotential von -587 mV wurde das Potential bis auf $+413 \text{ mV}$ erhöht. Die Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt vorgestellt. Eine charakteristische Stromspannungskurve ist in Abb. 4.35 zu sehen.

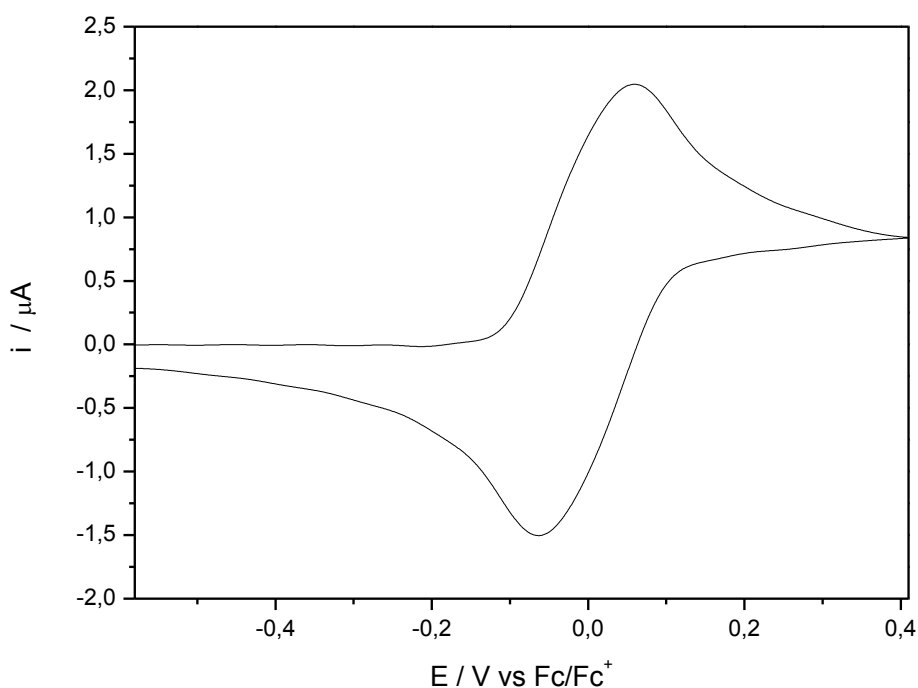


Abb. 4.35: Cyclovoltammogramm von **25** in Acetonitril, $c = 0,0586 \text{ mM}$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s mit einer Pt-Elektrode.

Die Cyclovoltammogramme weisen eine leichte Schulter auf. Dies spricht dafür, dass die Ferroceneinheiten sich beeinflussen.

Zur Auswertung der Cyclovoltammogramme wurden aus den Kurven die Peakströme i_p^{ox} und i_p^{red} sowie die Peakpotentiale E_p^{ox} und E_p^{red} in Abhängigkeit von v und c ausgelesen.

Im Anhang sind in Tab. 7.9 bis Tab. 7.12 die ermittelten Daten wiedergegeben. Neben den Peakstromverhältnissen $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$ und den normierten Strömen i_p^{norm} wurden die Peakpotentialdifferenzen ΔE und die Formalpotentiale E^0 aus den Messdaten berechnet. Die Werte sind in Tab. 4.28 bis Tab. 4.31 zu finden.

Tab. 4.28: Peakpotentialdifferenz ΔE / mV von 25 in ACN.

v / mVs ⁻¹	c / mM			
	0,0302	0,0586	0,0855	0,1109
20	129	130	127	125
50	123	123	122	120
100	123	123	123	123
200	122	123	122	123
500	123	123	121	123
1000	123	121	123	123
1993	121	121	121	123
5038	114	120	121	124
10269	121	125	127	131
20538	126	130	135	141
48413	141	141	151	156
96074	156	166	183	183
$\bar{\varnothing}^*$	123 ± 0	122 ± 1	122 ± 1	122 ± 1
$\bar{\varnothing}$-Gesamt*	122 ± 1			

Tab. 4.29: Mittelwertpotential \bar{E} / mV von 25 in ACN.

v / mVs ⁻¹	c / mM			
	0,0302	0,0586	0,0855	0,1109
20	0	-1	-1	-3
50	-1	-2	-2	-2
100	-2	-2	-2	-2
200	-2	-2	-3	-2
500	0	-1	-2	-2
1000	-1	-2	-2	-2
1993	-1	-1	-1	-2
5038	0	-2	-1	-2
10269	0	-1	-1	-1
20538	2	-1	-1	-2
48413	2	2	2	0
96074	10	4	6	6
$\bar{\varnothing}^*$	0 ± 3	-1 ± 2	-1 ± 2	-1 ± 2
$\bar{\varnothing}$ Gesamt*	-1 ± 3			

*in die Mittelwerte gehen die Werte von $v = 50$ mVs⁻¹ bis 1 Vs⁻¹ ein.

Tab. 4.30: Peakstromverhältnis i_p^{red}/i_p^{ox} von 25 in ACN.

v / mVs^{-1}	c / mM			
	0,0302	0,0586	0,0855	0,1109
20	0,832	0,792	0,794	0,804
50	0,963	0,917	0,942	0,945
100	1,024	1,020	1,018	1,017
200	1,033	1,026	1,025	1,025
500	1,063	1,045	1,040	1,031
1000	1,068	1,049	1,036	1,037
1993	1,082	1,057	1,048	1,041
5038	1,093	1,076	1,067	1,060
10269	1,062	1,051	1,040	1,040
20538	1,039	1,040	1,032	1,034
48413	0,983	0,979	1,017	1,017
96074	0,917	0,964	0,989	0,990
\emptyset^*	$1,03 \pm 0,04$	$1,01 \pm 0,05$	$1,01 \pm 0,04$	$1,01 \pm 0,03$
\emptyset Gesamt*	$1,02 \pm 0,04$			

Tab. 4.31: Normierter Strom $(i_p^{ox})_0/\sqrt{vc} / \mu\text{A} \sqrt{s} \text{mV}^{-1/2}\text{mM}^{-1}$ von 25 in ACN.

v / mVs^{-1}	c / mM			
	0,0302	0,0586	0,0855	0,1109
20	3,60	3,70	3,82	3,89
50	3,37	3,54	3,63	3,79
100	3,39	3,49	3,59	3,71
200	3,39	3,47	3,57	3,69
500	3,31	3,42	3,53	3,68
1000	3,33	3,47	3,57	3,70
1993	3,42	3,50	3,63	3,76
5038	3,59	3,67	3,77	3,89
10269	3,89	3,88	3,95	4,04
20538	3,91	3,91	4,00	4,07
48413	4,26	4,16	4,07	4,12
96074	4,62	4,52	4,40	4,39
\emptyset^*	$3,36 \pm 0,03$	$3,48 \pm 0,04$	$3,58 \pm 0,03$	$3,72 \pm 0,04$
\emptyset-Gesamt*	$3,53 \pm 0,14$			

*in die Mittelwerte gehen die Werte von $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ bis 1 Vs^{-1} ein.

Zur Berechnung des Mittelwertpotentials und der Peakpotentialdifferenz werden nur diffusionskontrollierte Elektronentransfers berücksichtigt. Dies ist für die Vorschubgeschwindigkeiten von 50 mVs^{-1} bis 1000 mVs^{-1} gegeben. Das Peakstromverhältnis beträgt in diesem Bereich $1,02 \pm 0,04$, der normierte Strom liegt bei $3,53 \pm 0,14 \mu\text{A s}^{1/2} \text{ mV}^{-1/2} \text{ mM}^{-1}$, besitzt also eine Standardabweichung unter 4 %.

Die Peakpotentialdifferenzen steigen bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten von 122 mV bis auf 183 mV an. Dies spricht für eine quasi-reversiblen Elektrodenreaktion, bei der mit Zunahme der Vorschubgeschwindigkeit der Elektronentransfer immer mehr zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird.

Die Peakstromverhältnisse liegen für $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ unter 1. Die Diffusion des Substrates zur Elektrodenoberfläche kann bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten durch Konvektion gestört werden. Dieses Artefakt tritt vor allem bei nicht viskosen Lösungsmitteln auf.^[79]

Bei einer diffusionskontrollierten Elektrodenreaktion sollten die normierten Ströme konstante Werte ergeben. Aus Tab. 4.31 wird ersichtlich, dass dies nur für Vorschubgeschwindigkeiten bis 1 Vs^{-1} gegeben ist. Mit Zunahme der Vorschubgeschwindigkeit werden die normierten Ströme größer. Für eine Vorschubgeschwindigkeit von 100 Vs^{-1} ist der normierte Strom bei einer Konzentration von 0,0302 mM um $1,23 \mu\text{A s}^{1/2} \text{ mV}^{-1/2} \text{ mM}^{-1}$ größer als bei 100 mVs^{-1} . Dies ist ein Hinweis auf eine Adsorption des Substrates an der Elektrodenoberfläche. Mit Zunahme der Substratkonzentration nimmt der Effekt jedoch ab, da der Einfluss der diffusionskontrollierten Komponente nun zunimmt. Aus Tab. 4.31 kann man entnehmen, dass bei einer Konzentration von 0,1109 mM der normierte Strom bei 100 Vs^{-1} nur noch um $0,68 \mu\text{A s}^{1/2} \text{ mV}^{-1/2} \text{ mM}^{-1}$ größer ist als bei 100 mVs^{-1} .

Bei der Auftragung des oxidativen Stroms gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeiten kann für niedere Vorschubgeschwindigkeiten ein linearer Zusammenhang beobachtet werden (Abb. 4.36).

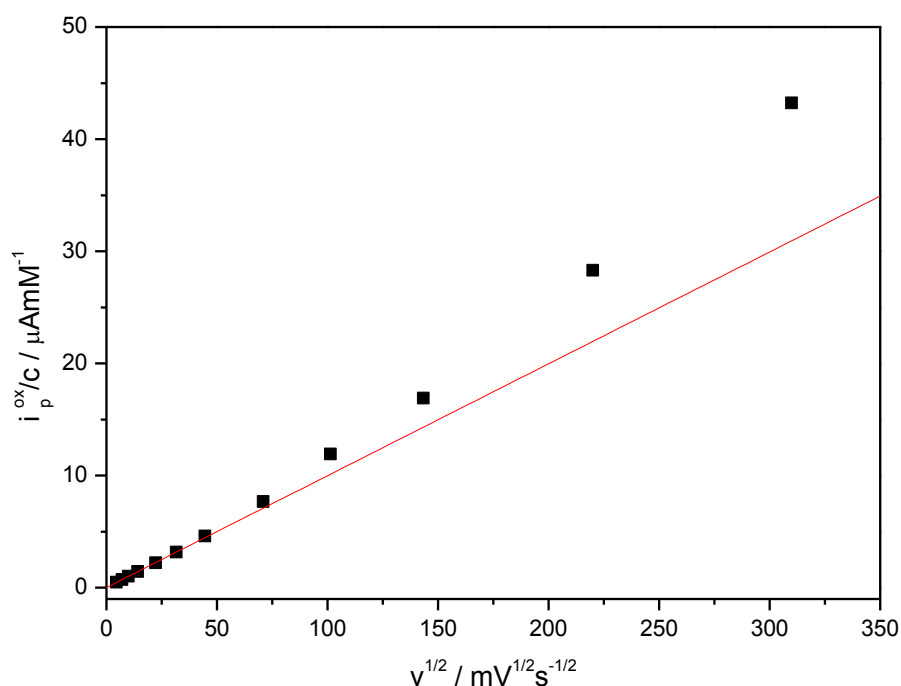


Abb. 4.36: **25** in ACN: Normierte Oxidationspeakströme als Funktion der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit, $c = 0,0302 \text{ mM}$, $R^2=0,99981$.

Die Abweichung der oxidativen Ströme von der Geraden für höhere Vorschubgeschwindigkeiten weist ebenfalls auf eine Adsorption des Substrates an der Elektrodenoberfläche hin.

Wie in Abb. 4.35 zu erkennen ist, weist das Cyclovoltammogramme eine leichte Schulter auf. Die zwei Ferroceneinheiten scheinen sich zu beeinflussen. Wie in Kapitel 4.1.2.4.2 beschrieben betrachtet man für einen 2-Elektronenübergang drei unterschiedliche Fälle der Redoxpotentiale.

Für eine Aufspaltung in zwei Redoxsignale reicht die Differenz der Formalpotentiale nicht aus. Die Cyclovoltammogramme (siehe Abb. 4.35) lassen sich Fall 2 zuordnen, jedoch mit dem Unterschied, dass $\Delta E^0 \neq 0$. Dies führt dazu, dass ΔE_p nicht im Bereich von 42 mV liegt, sondern durch die additive Überlagerung der zwei Redoxkurven bei 122 mV.^[84] Dies konnte in der Literatur auch für andere Ferrocenderivate mit Tetraederstruktur festgestellt werden.^[84] Wie bereits bei dem Bisfc **8** festgestellt wurde, könnte die Wahl eines weniger koordinierenden Lösungsmittels oder Leitsalzes eine Kommunikation zwischen den Ferroceneinheiten begünstigen. Damit könnte in zukünftigen Arbeiten eine bessere Aufspaltung im Cyclovoltammogramm ermöglicht werden (siehe Kapitel 4.1.2.4.2).

Für die aufgeführte Messreihe erhält man ein Mittelwertpotential von $\bar{E} = -1 \pm 3$ mV. Das durchschnittliche Peakstromverhältnis beträgt $1,02 \pm 0,04$ und liegt somit nahe dem Wert von 1. Die normierten Ströme verlaufen mit $i_p^{\text{norm}} = 3,53 \pm 0,14 \mu\text{A s}^{1/2} \text{mV}^{-1/2}\text{mM}^{-1}$ konstant bei Vorschubgeschwindigkeiten zwischen $v = 50 \text{mVs}^{-1}$ und 1Vs^{-1} .

Betrachtet man alle 3 Messreihen der cyclovoltammetrischen Untersuchung von **25**, so erhält man ein Mittelwertpotential von $\bar{E} = 3 \pm 5$ mV. Die Peakpotentialdifferenz beträgt 122 ± 1 mV, das durchschnittliche Peakstromverhältnis liegt bei $1,02 \pm 0,05$. Die normierten Ströme ergeben einen Wert von $3,0 \pm 0,5 \mu\text{A s}^{1/2} \text{mV}^{-1/2}\text{mM}^{-1}$.

Das Mittelwertpotential des tertiären Amins **25** liegt etwa 150 mV vom Formalpotential von **20**·HCl entfernt. Es entfällt für **25** der Einfluss einer positiven Ladung am Stickstoff, weshalb die Werte des Mittelwertpotentials etwa im Bereich von Ferrocen liegen. Der positive induktive Effekt der Methylgruppe zwischen Ferrocen und Stickstoff wird durch den -I-Effekt des Amins offenbar weitgehend aufgehoben. Dies führt dazu, dass das Oxidationspotential insgesamt im selben Potentialbereich wie bei Ferrocen liegt.

4.3 ^{13}C -markierte 8-Nonensäure

Über den Mechanismus der Anbindung von Alkenen an Si-H-Oberflächen gibt es verschiedene Hypothesen, die in Kapitel 4.4 näher ausgeführt werden.^[22, 25, 38] Dabei ist noch kein konkreter Nachweis erbracht worden, dass es sich bei der Verknüpfung tatsächlich um eine kovalente Anbindung des Linkers handelt. Auch eine Adsorption an der Oberfläche wäre möglich. Einen ersten Hinweis auf eine kovalente Si-C-Bindung liefern ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren, in denen man ein Signal bei etwa 10 ppm beobachten kann.^[37] Es ist allerdings bisher nicht möglich gewesen, sicher nachzuweisen, dass dieses Signal dem Si-C-Kohlenstoff zuzuordnen ist. Bei der Anbindung einer ^{13}C -markierten Verbindung wird erwartet, dass das entsprechende Signal um ein Vielfaches intensiver wird als das Signal einer unmarkierten Verbindung und daher eindeutig zugeordnet werden kann.

Um diesen Nachweis zu erbringen, wird eine Syntheseroute gewählt, deren Produkt eine ^{13}C -Markierung in ω -Position der ungesättigten Carbonsäure besitzt (Abb. 4.37). Die Syntheseroute wurde bereits mit verschiedenen Ausgangsverbindungen durchgeführt.^[88] Die Stelle der ^{13}C -Markierung wird im Folgenden mit einem Sternchen gekennzeichnet.

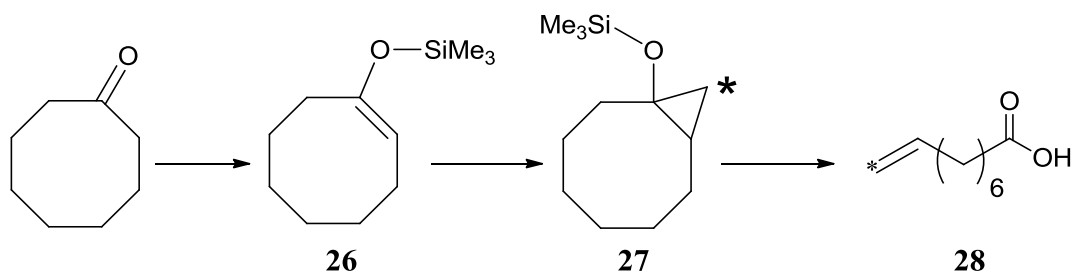


Abb. 4.37: Syntheseroute zur Einführung einer ^{13}C -Markierung in eine endständige Doppelbindung.

Ausgehend von Cyclooctanon findet im ersten Reaktionsschritt eine Enolisierung des Ketons statt (Abb. 4.38). Nach Abstraktion eines Protons durch Triethylamin entsteht ein Enolat-anion.^[89] Trimethylsilylchlorid (TMSCl) wird *in situ* mit Natriumiodid (NaI) zu Trimethylsilyliodid (TMSI) umgesetzt, welches mit dem Enolat zum Ether reagiert.^[90] Es fällt Triethylammoniumchlorid als weißer Feststoff aus.

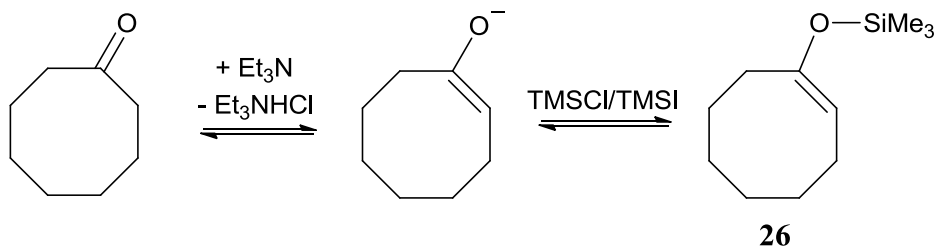


Abb. 4.38: Syntheseweg zum TMS-Enolether **26**.

Der Trimethylsilylenolether **26** wird im zweiten Reaktionsschritt in einer Variante der Simmons-Smith-Cyclopropanierung zu einem bicyclischen System (**27**) umgesetzt (Abb. 4.40).^[91]

Statt Zink-Staub wie in der klassischen Simmons-Smith-Reaktion wird hier allerdings Diethylzink mit Diiodmethan umgesetzt. Dies führt zum reaktiven Reagenz I.^[92]

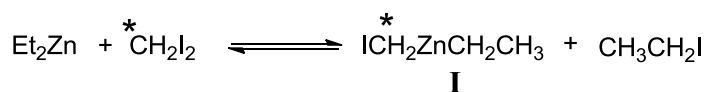


Abb. 4.39: Reaktives Zinkreagenz I.

Durch die Koordination zwischen Iod und Zink erhält man eine sehr reaktive Methylengruppe, welche die Doppelbindung des Silylenolethers angreifen kann. Der Mechanismus der Reaktion verläuft konzertiert über den Übergangszustand II.^[93]

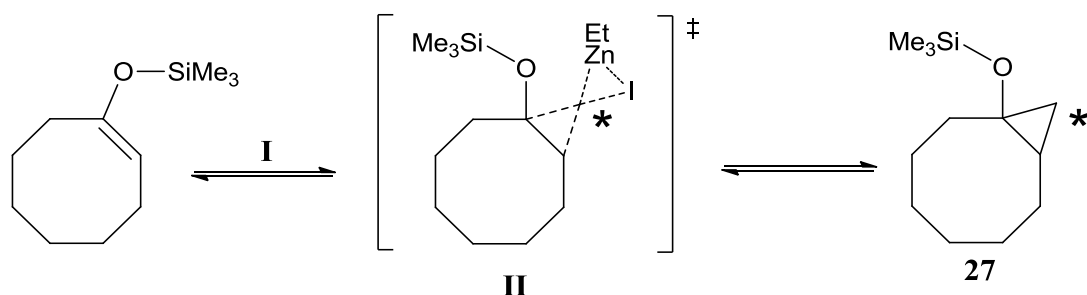


Abb. 4.40: Mechanismus einer Simmons-Smith-Variante zur Cyclopropansynthese.

Um eine ^{13}C -markierte Säure zu synthetisieren, wird hier ^{13}C -markiertes Diiodmethan eingesetzt. Die Markierung wird wie geplant am Brückenkohlenstoff des bicyclischen Systems eingefügt (Abb. 4.40). Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist dies am intensitätsstarken Signal bei 18.63 ppm zu erkennen. In Abb. 4.41 ist oben links das Übersichtsspektrum zu sehen. Das Signal des markierten Kohlenstoffes ist so intensiv, dass die Signale der Kohlenstoffe mit einer natürlicher ^{13}C -Häufigkeit von 1,3 % kaum zu erkennen sind. Nach Vergrößerung des Ausschnittes erkennt man, dass die Signale der an den ^{13}C -markierten Kohlenstoff angrenzenden

Kohlenstoffe (C_1 bei 58.52 ppm und C_2 bei 24.63 ppm) zum Duplett mit Kopplungskonstanten von $^1J_{C,C} = 13,5$ Hz (C_1) und $^1J_{C,C} = 9,9$ Hz (C_2) aufgespalten werden.

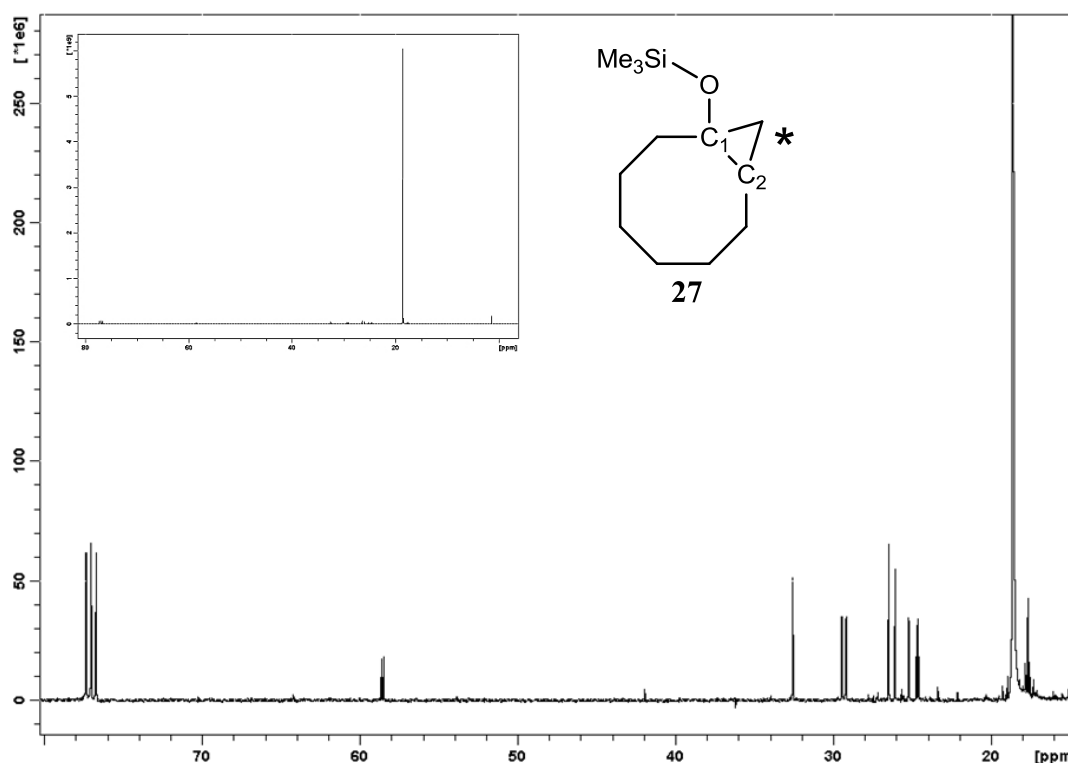


Abb. 4.41: ^{13}C -NMR von **27**: ^{13}C -markierter Kohlenstoff in Brückenposition bei 18.63 ppm.

Im ^1H -Spektrum macht sich der Einfluss der ^{13}C -Markierung durch das Aufspalten der Protonensignale der direkt am markierten Kohlenstoff angebenen Wasserstoffe bemerkbar. In Substanzen mit natürlicher ^{13}C -Häufigkeit ist diese Aufspaltung so schwach, dass sie nicht detektiert werden kann. Die Protonensignale des markierten Kohlenstoffes spalten bei 0.6 ppm und 1.0 ppm zu einem Duplett vom Multipllett mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{H,C} = 156$ Hz auf. Dies entspricht den typischen CH-Kopplungskonstanten für ^{13}C -markierte Verbindungen.^[94]

Im dritten Syntheseschritt wird **27** mit (Diacetoxyiod)benzol (PIDA, Phenylododiacetat) gespalten, und man erhält nach Hydrolyse mit Wasser die offenkettige Säure **28**. Der eingefügte markierte Kohlenstoff liegt dabei in ω -Position am Ende der Kohlenstoffkette. Die Spaltung kann auf zwei Wegen erfolgen, die jedoch dasselbe Produkt ergeben (Abb. 4.42).

Abb. 4.43 zeigt als Inset das Übersichtsspektrum mit einem sehr intensiven Signal bei 114 ppm. Dies entspricht der chemischen Verschiebung des endständigen Kohlenstoffatoms der Doppelbindung, wie sie auch für die Doppelbindungen der ungesättigten Ferrocenderivate in Kapitel 4.1.2.1

festgestellt wurden. Der markierte Kohlenstoff befindet sich also wie geplant als endständiges Kohlenstoffatom in der Doppelbindung. Im vergrößerten Spektrum fällt auf, dass das Signal des zweiten Doppelbindungskohlenstoffes bei 137 ppm aufgrund der Nähe des markierten Kohlenstoffes in ein Duplett mit einer ${}^1J_{C,C} = 62$ Hz aufgespalten ist.^[61]

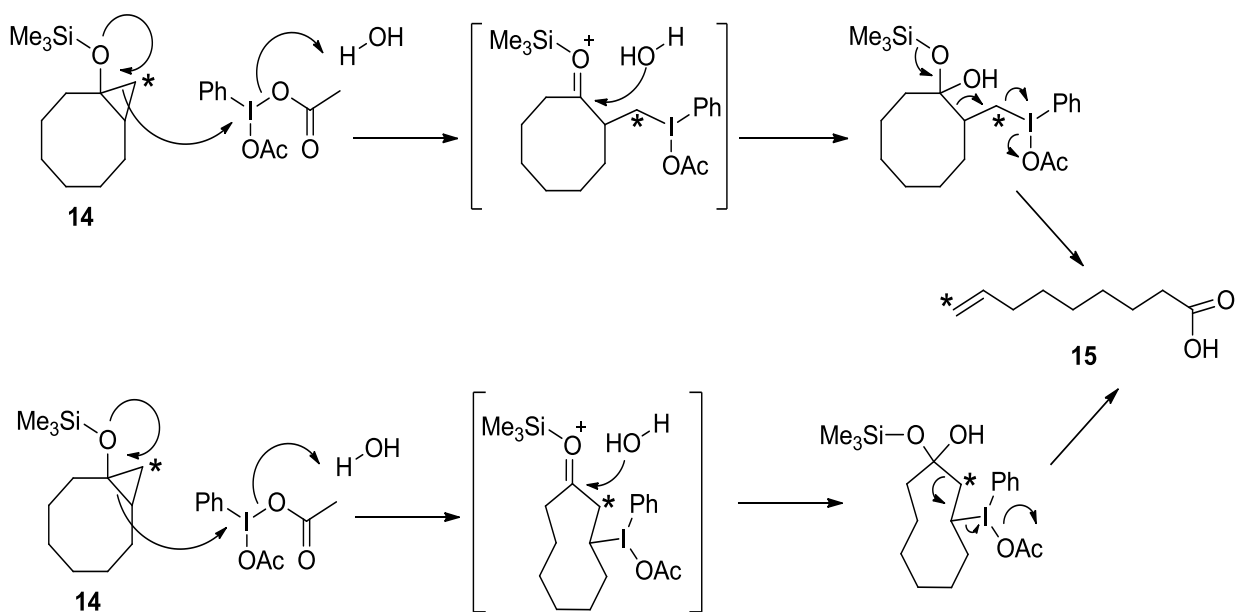


Abb. 4.42: 2 Synthesewege von **27** zur offenkettigen Säure **28**.

Durch die natürliche Häufigkeit des Kohlenstoffisotops ${}^{13}C$ von nur 1,3 % sieht man diese Aufspaltung in nicht ${}^{13}C$ -angereicherten Verbindungen nicht, da nur das ${}^{13}C$ -Isotop NMR-aktiv ist.

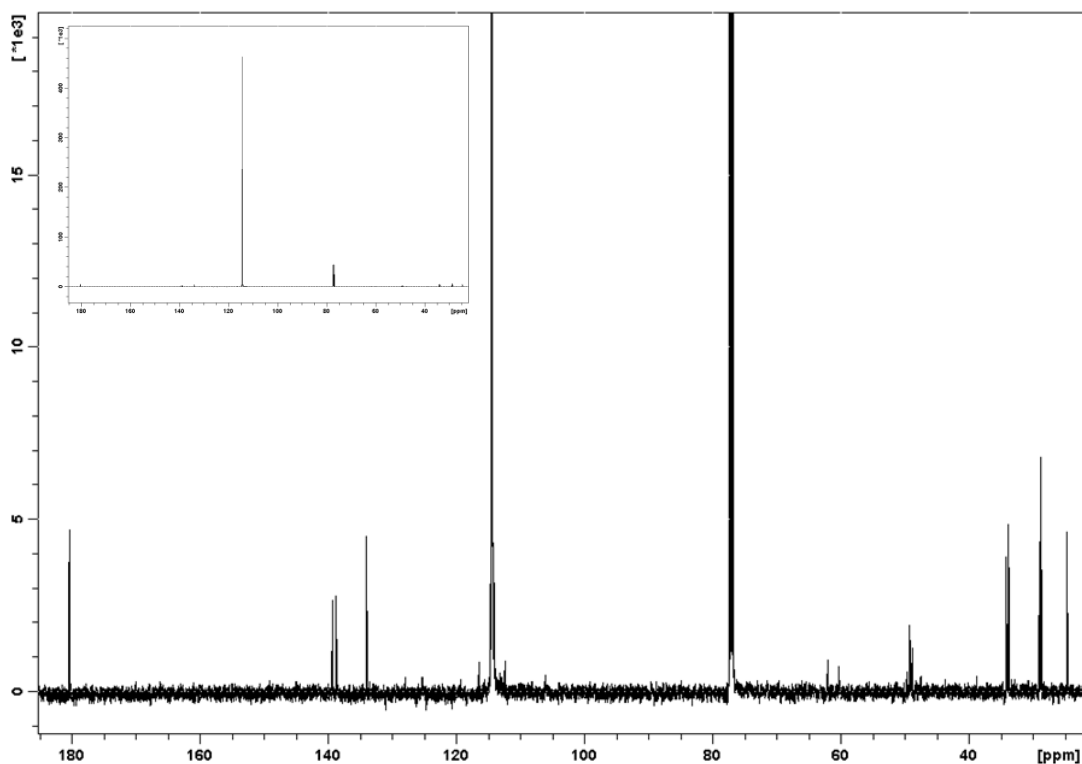


Abb. 4.43: ^{13}C -NMR von 28: ^{13}C -markierter Kohlenstoff bei 114 ppm.

Im ^1H -Spektrum werden die Protonensignale des markierten Kohlenstoffes aufgespalten. Anstatt ein Multiplett bei 4.9 ppm zu ergeben, findet man ein Dublett vom Multiplett bei 4.8 ppm und 5.2 ppm mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{H,C}} = 155 \text{ Hz}$ (Abb. 4.44).

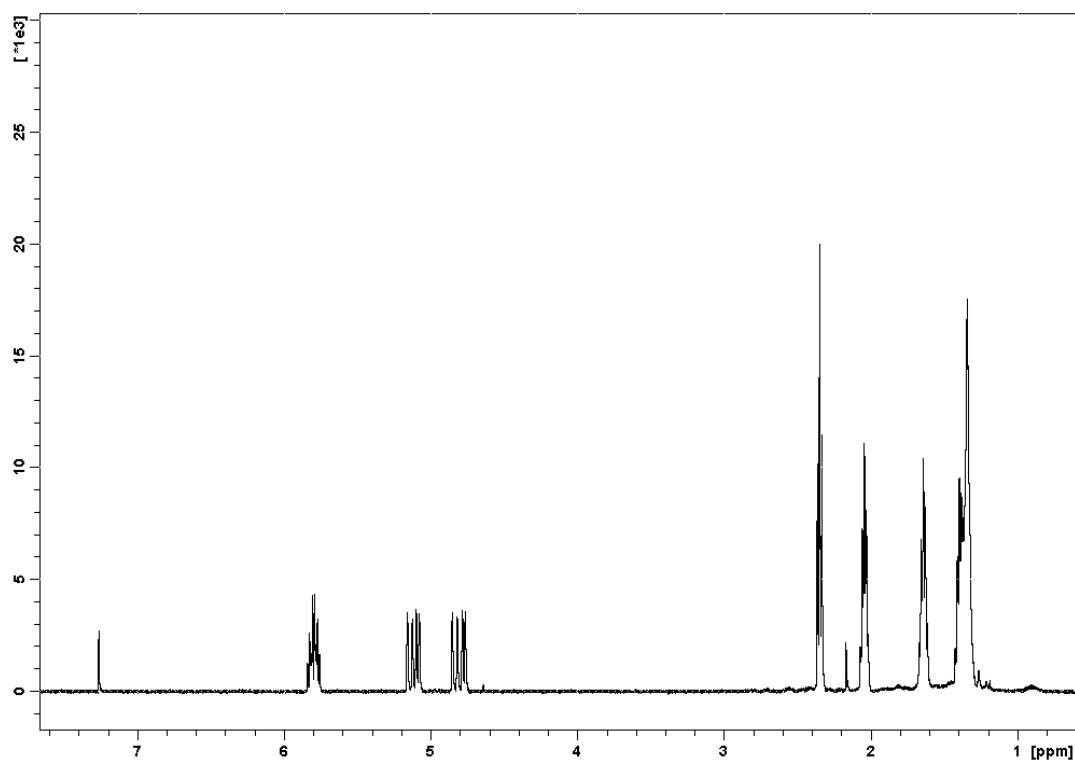


Abb. 4.44: ^1H -NMR Spektrum von 28.

Das Signal des dritten Protons der Doppelbindung liegt wie im unmarkierten Molekül bei 5.8 ppm. Die Protonen der Alkylkette liegen wie in einer unmarkierten Substanz zwischen 1.2 ppm und 2.4 ppm. Der Einfluss auf die Wasserstoffkerne lässt sich also nur in direkter Nachbarschaft zum markierten Kohlenstoff nachweisen.

Die Spektren zeigen, dass die Säure **28** entsprechend der geplanten Route (Abb. 4.37) synthetisiert wurde und die Markierung sich an der benötigten Position befindet. Bei einer Anbindung an eine Kieselgeloberfläche sollte das Signal der markierten Si-C-Bindung deutlich zu erkennen sein.

4.4 Si-C-Anbindung

In dieser Arbeit wird sowohl Kieselpulver „fumed silica“ als auch ein Material auf Basis von Stöber-Partikeln als feste Matrix verwendet. Um die Vorgänge mechanistisch und analytisch vereinfacht beobachten zu können, werden zusätzlich niedermolekulare Modellverbindungen eingesetzt.

4.4.1 Anbindung an Modellverbindungen

Durch die Reaktion eines Alkens mit einer Modellverbindung erhofft man sich mittels einer NMR-Untersuchung im Lösungsmittel mehr Informationen über die Eigenschaften der Si-C-Bindung. Bei der Modellverbindung sollte es sich um eine Substanz handeln, die die chemische Umgebung am Kieselgel-Partikel so gut wie möglich wiedergibt, jedoch leichter zu analysieren ist. Diese Bedingungen erfüllen Alkoxysilane wie Trimethoxysilan (TMOS) $(\text{MeO})_3\text{SiH}$ oder Triethoxysilan (TEOS) $(\text{EtO})_3\text{SiH}$. Durch ihre Si-O-Bindung geben sie die Bindungsumgebung am Partikel wieder.

Als weitere Modellverbindungen kommen Alkylsilane wie Triethylsilan (TES, Et_3SiH), Trimethylsilan (TMS, Me_3SiH) oder Tris(trimethylsilyl)silan (TTMSS) in Frage. Aufgrund ihrer Löslichkeit können die Produkte NMR-spektroskopisch untersucht werden, allerdings stimmt die elektronische Umgebung der Si-H-Bindung nicht sehr gut mit der Umgebung am Partikel überein. Im Partikel befinden sich an den Siliziumatomen Sauerstoffatome, was die Bindungen polarisiert. Ist das Silizium in den Modellverbindungen mit weiteren Siliziumatomen bzw. Kohlenstoffatomen verbunden, so wird der kovalente Anteil der Bindung erhöht. Die Bindung ist nicht positiviert, da kein elektronenziehender Effekt ausgeübt wird.

Obwohl mehrere Versuche mit verschiedenen Edukten und Reaktionszeiten durchgeführt wurden, konnte nur festgestellt werden, dass eine photochemische Reaktion einer ungesättigten Carbonsäure mit Alkoxysilanen und Alkylsilanen nicht möglich ist. Eine mögliche Nebenreaktion der Carbonsäuregruppe mit den Modellverbindungen kann ausgeschlossen werden, da auch bei Umsetzung von 9-Decensäuremethylester mit TEOS keine Reaktion beobachtet wurde (Abb. 4.45).

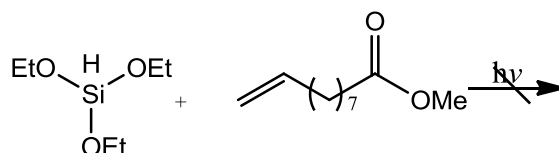


Abb. 4.45: Photochemische Umsetzung von 9-Decensäuremethylester mit TEOS.

Bei Kanabus-Kaminska et al. findet sich die Erklärung, dass die Bindung zwischen Silizium und Wasserstoff in Alkoxysilanen und Alkylsilanen zu stark ist.^[95] Die Bindungsdissoziationsenergie (BDE) hängt von den α -Substituenten am Silizium ab. Wie in Tab. 4.32 zu sehen ist, liegen die BDE-Werte von Methylsilan und Methoxysilan im selben Bereich. Ist ein Substituent TMS, so findet eine Erniedrigung der Bindungsenergie statt. Vergleicht man die Werte von TMS und TTMSS, so erkennt man eine Differenz von 46 kJ/mol. Aufgrund dieser Differenz ist eine photochemische Reaktion mit TTMSS möglich, mit TMS oder TMOS jedoch nicht.^[31, 95-97] Durch die einfache Si-H Bindungsspaltung wird TTMSS in der Literatur auch als Wasserstoff-Donor in Radikalreaktionen eingesetzt.^[96, 98]

Eine Reaktion von Alkoxysilanen und Alkylsilanen mit Alkenen ist aufgrund der starken Si-H-Bindung weder über thermische oder photochemische Hydrosilylierung, noch mithilfe eines Radikalstarters wie AIBN möglich. Mit einem Katalysator wie dem Karstedt-Katalysator kann die Reaktion allerdings durchgeführt werden. Hier verläuft der Mechanismus jedoch nicht über eine radikalische Reaktion, sondern über eine Komplexierung der einzelnen Reaktionspartner am Platin.^[29, 95]

Um die photochemische Anbindung einer ungesättigten Säure an eine Si-H-Verbindung näher untersuchen zu können, wurde die Reaktion mit TTMSS als Modellsubstanz durchgeführt.^[33, 99]

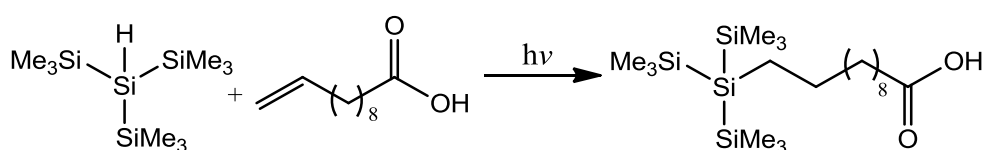


Abb. 4.46: Photochemische Anbindung von 10-Undecensäure an TTMSS.

Tab. 4.32: Bindungsdissoziationsenergienverschiedener Silane in kJ/mol.

	BDE (R ₃ Si-H) [kJ/mol]
SiH ₄ ^a	384
MeSiH ₂ -H ^b	384
MeOSiH ₂ -H ^b	390
Me ₃ Si-SiH ₂ -H ^b	372
Me ₃ Si-H ^a	377
(Me ₃ Si) ₃ Si-H ^a	331
SiO ₂ -Si-H ^c	232

(a) Lit. ^[95], (b) Lit. ^[100], (c) Lit. ^[101].

Für die Reaktion von TTMSS mit 10-Undecensäure (Abb. 4.46) im µl-Maßstab wurden die Reagenzien mit Hexan 72 h lang mit UV-Licht bestrahlt und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.

Abb. 4.47 zeigt das ¹³C-Spektrum des Rohproduktes. Die Peaks bei 114 ppm und 136 ppm zeigen, dass nicht die gesamte Säure abreagiert hat. Das Signal bei 7.55 ppm kann aufgrund der Hochfeldverschiebung dem Kohlenstoff der Si-C-Bindung zugeordnet werden. Die entsprechenden Protonen des Kohlenstoffs der Si-C-Bindung sind im ¹H-Spektrum ebenfalls hochfeldverschoben und finden sich bei 0.77 ppm.

Um die Ergebnisse der Umsetzung von 10-Undecensäure mit TTMSS zu vertiefen, wird die Reaktion mit ¹³C-markierter 8-Nonensäure durchgeführt. Das ¹³C-markierte Kohlenstoffsignal hat eine sehr viel größere Intensität als die anderen Kohlenstoffsignale (siehe Abb. 4.48). Es ist bei 7.62 ppm zu finden und bestätigt somit die Zuordnung in Abb. 4.47. Einzig die Methylsignale der TMS-Gruppen bei 1.33 ppm sind intensiv genug, um sie zuordnen zu können. Weitere Signale können entweder noch nicht abreagierter markierter Säure (114 ppm) oder einer Spur von polymerisierter markierter Säure (38 ppm - 30 ppm) zugeordnet werden.

Das Signal der Protonen am markierten Kohlenstoff findet sich bei 0.77 ppm und spaltet zu einem Duplett vom Multipllett mit einer Kopplungskonstante von ¹J_{HC} = 151 Hz auf.

Die gewünschte Anbindung der ¹³C-markierten Säure an TTMSS konnte also durchgeführt werden. Das Signal des markierten Kohlenstoffes konnte durch den Einfluss des Siliziums hochfeldverschoben bei 7.62 ppm detektiert werden. Dies

kann die Identifizierung eines Si-C-Kohlenstoffes nach Anbindung an ein Kieselgel-Partikel in Festkörper-NMR-Spektren unterstützen.

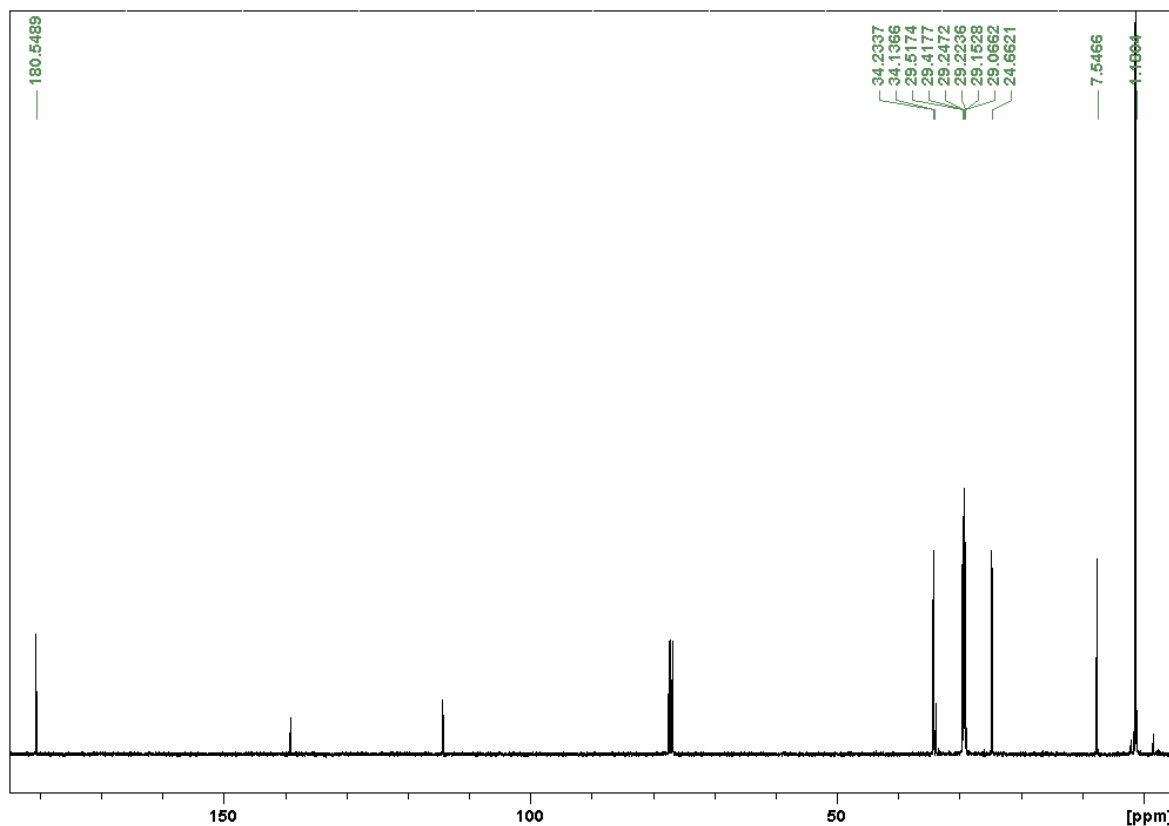


Abb. 4.47: ^{13}C -Spektrum von 11-Tris(trimethylsilyl)silyl-undecensäure.

4.4.2 Anbindung an Oberflächen

Kieselgel ist im Gegensatz zu anderen Materialien wie Graphit oder organischen Polymeren mechanisch und chemisch stabil. Des Weiteren sind Kieselgel-Partikel mit unterschiedlichen Eigenschaften kommerziell verfügbar oder können im Labor synthetisiert werden.

Abgeleitet aus den Schwierigkeiten mit den photochemischen Reaktionen an Modellverbindungen wie TEOS, muss die Bindungsenergie der Si-H-Bindung an Kieselgel-Partikeln berücksichtigt werden. Sie beträgt zwischen Silizium und Wasserstoff 2,4 eV bzw. 232 kJ/mol. ^[101] Sie ist also im Vergleich zu den Modellsubstanzen um ca. 150 kJ/mol kleiner. Dies erklärt, weshalb die

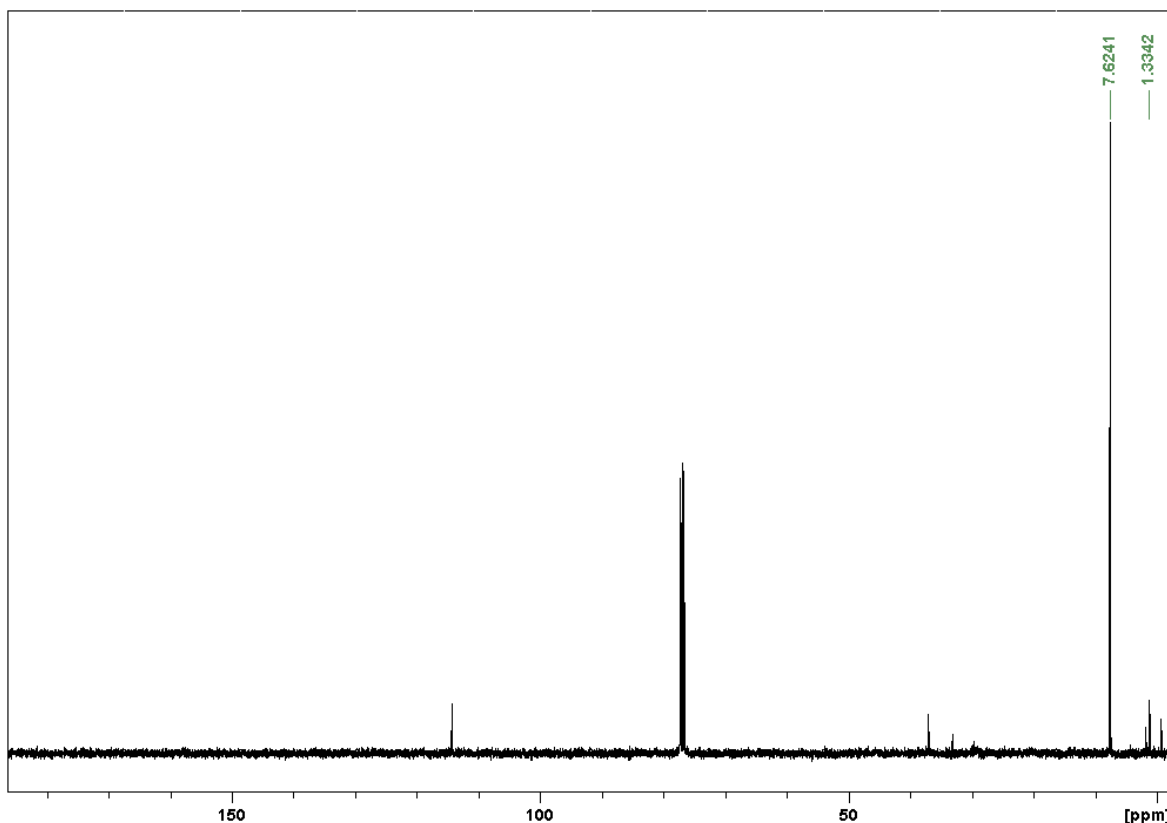


Abb. 4.48: ^{13}C -NMR-Spektrum von 9-Tris(trimethylsilyl)silyl-nonansäure.

Anbindung von Alkenen an der Partikeloberfläche im Gegensatz zur Anbindung an Alkoxysilane möglich ist. Durch die geringere Bindungsenergie kann die Si-H-Bindung während der Reaktion aktiviert werden und ermöglicht so eine Reaktion. Eine Anbindung der ^{13}C -markierten ungesättigten Carbonsäure sollte darum möglich sein.

4.4.2.1 Fumed silica

Bei fumed silica handelt es sich um poröse, nicht-sphärische Partikel. Die Partikel besitzen eine Si-OH-Oberfläche, welche durch Derivatisierung weiter modifiziert werden kann. Es können so z.B. Siloxane an die Oberfläche angebunden werden. Ein Nachteil der Methode ist jedoch die polarisierte Si-O-Si Bindung. Hier besteht die Gefahr, dass die Bindung hydrolysiert wird. Vor allem die T¹ und T² Gruppen sind davon betroffen (Abb. 4.49). Ein weiteres Problem kann die Adsorption von Wasser an der OH-Oberfläche sein. In Gegenwart von Wasser kann eine ungewünschte Polymerisation der Siloxane nicht ausgeschlossen werden. Dies führt zu einer nicht homogenen Oberfläche.

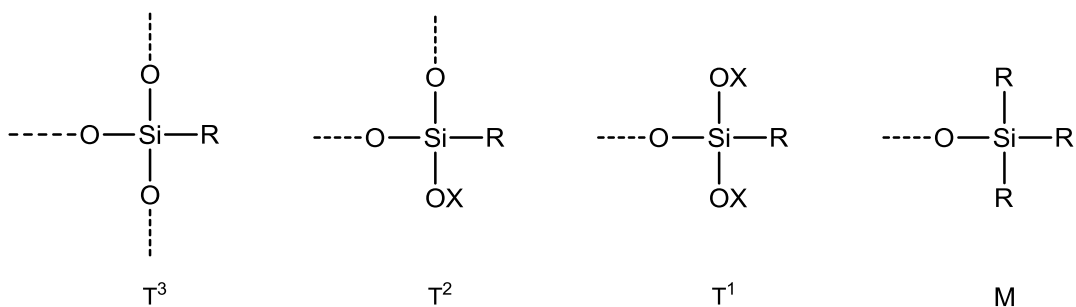


Abb. 4.49: Einteilung der Siloxane in T^3 -, T^2 -, T^1 - und M -Gruppen, gestichelten Linien entsprechen den Bindungen zum Kieselgel-Partikel.

Um fumed silica zu derivatisieren, können neben Si-O-Si-Bindungen auch Silizium-Kohlenstoff-Bindungen geknüpft werden. Da Silizium und Kohlenstoff eine ähnliche EN haben, ist die Bindung wenig polar und die Hydrolyseempfindlichkeit wird herabgesetzt.

Im IR-Spektrum kann der Erfolg der Hydrierung anhand der Si-H-Schwingungsbande bei 2250 cm^{-1} festgestellt werden.

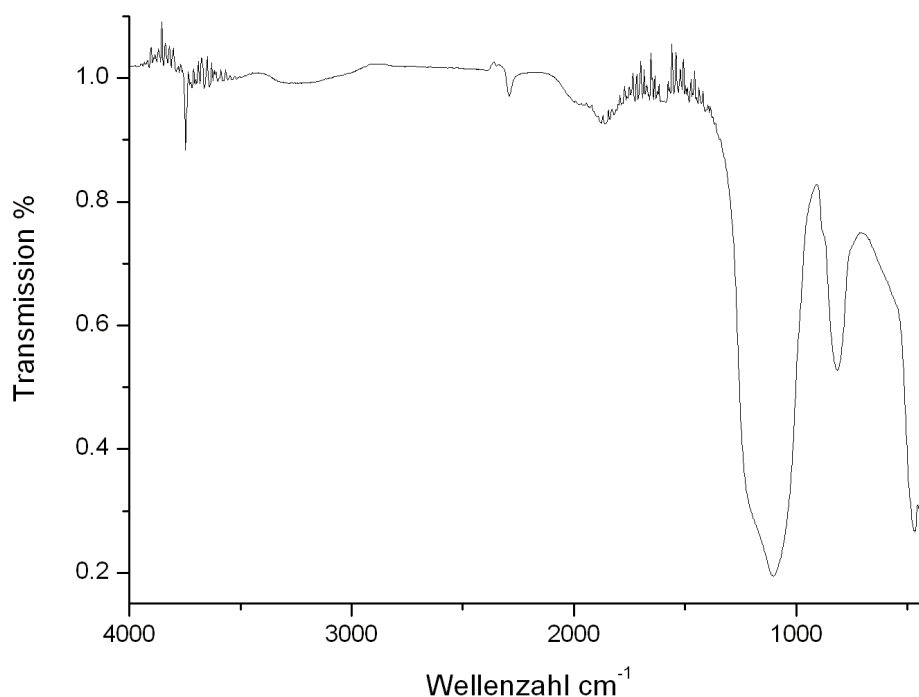


Abb. 4.50: IR-Spektrum von hydrierten fumed silica-Partikeln.

4.4.2.2 Stöber-Partikel

Sphärische, nicht poröse Kieselgel-Partikel können in einem Sol-Gel-Prozess nach Stöber synthetisiert werden. Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, ist für die Größe der Stöber-Partikel neben dem Verhältnis der Edukte die Temperatur während der Synthese von Bedeutung.^[26-27] Die Reaktionsbedingungen in dieser Arbeit wurden so gewählt, dass Partikel in der Größe von etwa 200 nm synthetisiert werden. Die Größe der Partikel wurde durch dynamische Lichtstreuung (DLS) und durch Rasterelektronenmikroskopie (REM)¹ bestimmt.

Die dynamische Lichtstreuung bietet eine einfache Möglichkeit, den hydrodynamischen Durchmesser von Partikeln zu bestimmen. Des Weiteren kann festgestellt werden, ob die Partikel isoliert oder als Agglomerat vorliegen. Bei der DLS wird der Diffusionskoeffizient einer Verbindung in einem Lösungsmittel bestimmt. Der Diffusionskoeffizient D ist bei konstanter Temperatur von der Partikelgröße d über die Stokes-Einstein-Gleichung abhängig (siehe (4.2)).

Auf diese Weise wird der hydrodynamische Durchmesser der Stöber-Partikel in Wasser ($d_{\text{H}_2\text{O}} = 174 \text{ nm}$) und Ethanol ($d_{\text{Ethanol}} = 215 \text{ nm}$) bestimmt. Durch die verschiedenen Polaritäten der beiden Lösungsmittel ergeben sich unterschiedliche Werte für d . Wasser ist stärker polar und kann die Partikel so besser abschirmen als Ethanol. Dies führt dazu, dass die Partikel in Wasser von einer kleineren Solvathülle umgeben sind als in Ethanol.^[102]

Bei der Rasterelektronenmikroskopie werden Bilder von den Stöber-Partikeln aufgenommen (Abb. 4.51). Durch Ausmessen der Partikel können die Durchmesser bestimmt werden. Des Weiteren kann man aufgrund der Bilder Konglomerate der Partikel ausschließen.

Die REM-Aufnahmen in Abb. 4.51 ergeben, dass Partikel der Größe $d_{\text{REM}} = 164 \text{ nm}$ synthetisiert wurden. Dieser Wert ist kleiner als nach der DLS-Methode, da hier der Festkörper direkt untersucht wird, und keine Suspension benötigt wird. Es wird somit der tatsächliche und nicht der hydrodynamische Durchmesser bestimmt. Der hydrodynamische Durchmesser beinhaltet neben dem tatsächlichen Partikeldurchmesser eine Solvathülle des Lösungsmittels.

Tab. 4.33: Größen der Stöber-Partikel mit verschiedenen Analysemethoden.

$d_{\text{DLS}} (\text{H}_2\text{O}) / \text{nm}$	174
$d_{\text{DLS}} (\text{EtOH}) / \text{nm}$	215
$d_{\text{REM}} / \text{nm}$	168 ± 21

¹ Durchgeführt von A. Ruff

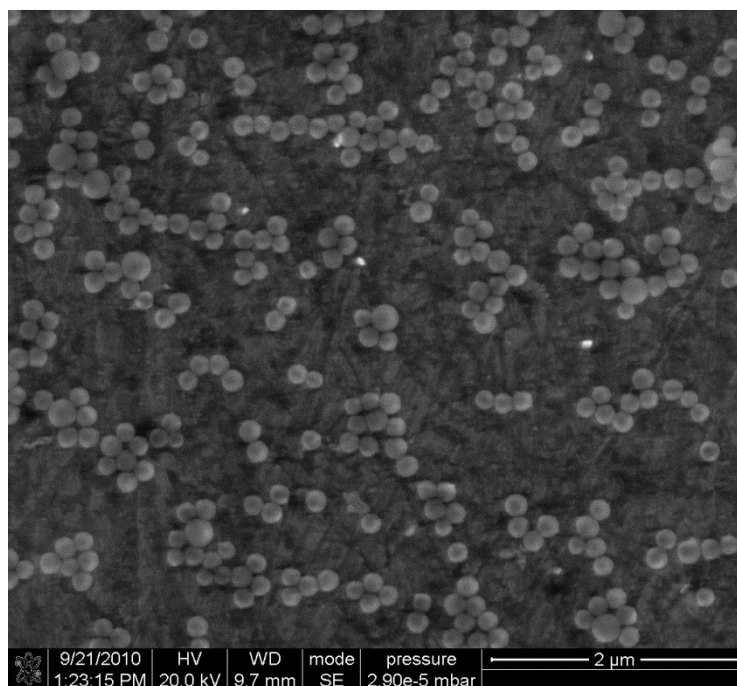


Abb. 4.51: REM Aufnahme der Stöber-Partikel.

4.4.2.2.1 Anbindung von 9-Decensäure an Stöber-Partikel

Der Anbindungsmechanismus der photochemischen Hydrosilylierung an Stöber-Partikel und fumed silica soll in dieser Arbeit näher untersucht werden. Dazu wurden hydrierte Stöber-Partikel mit der gut verfügbaren, ω -ungesättigten 9-Decensäure versetzt und 5 Tage lang mit UV-Licht bestrahlt. Das ^{13}C -CP/MAS-NMR der modifizierten Partikel ergab, dass nur eine sehr geringe Menge von 9-Decensäure an der Oberfläche angebinden wurde. Es konnte nur ein breites Signal für alle Kohlenstoffatome der Alkylkette bei 27.5 ppm detektiert werden. Das Signal des Kohlenstoffatoms der Si-C-Bindung kann nicht bestimmt werden. Des Weiteren konnte nicht festgestellt werden, ob neben einem Signal des Si-C-Kohlenstoffatoms ein zusätzliches CH_3 -Signal im Bereich von 12 ppm vorhanden ist. Dies würde für eine Markovnikov-Addition sprechen. Möglicher Grund für die geringe Anbindung von 9-Decensäure an die Si-H-Oberfläche könnte vorhandener Sauerstoff gewesen sein.

Plumeré hatte ein ähnliches System mit 10-Undecensäure und Stöber-Partikeln bereits synthetisiert und vermessen.^[10] Hier konnte neben dem Signal der Alkylkohlenstoffe zwischen 20 ppm und 50 ppm das Signal des Carbonylkohlenstoffatoms bei 180 ppm sowie ein Signal bei 14.5 ppm festgestellt werden. Dieses wurde dem Kohlenstoff der Si-C-Bindung zugeordnet.

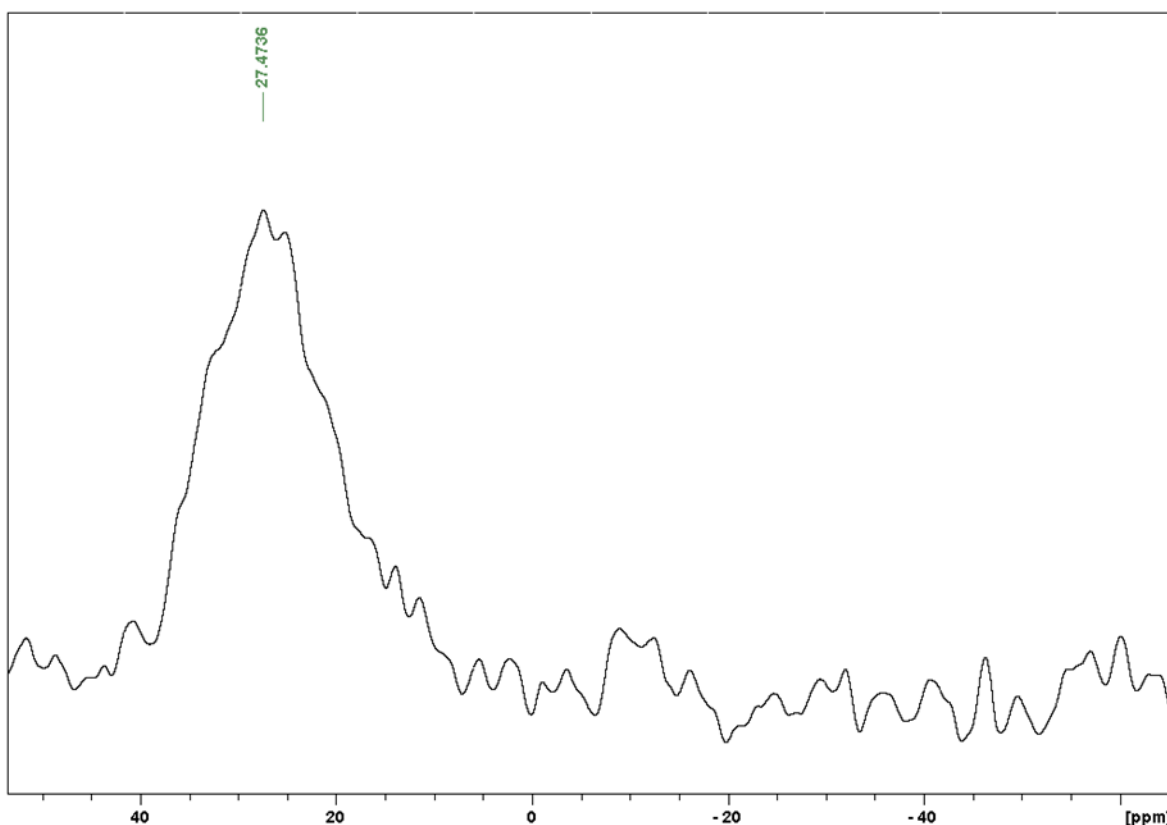


Abb. 4.52: ^{13}C -CP/MAS NMR-Spektrum von Stöber-Partikeln modifiziert mit 9-Decensäure, unmarkiert.

4.4.2.2.2 Anbindung von markierter 8-Nonensäure an fumed silica

Um den Mechanismus trotz eventuell geringer Anbindung genauer untersuchen zu können, wurde eine ^{13}C -markierte ω -ungesättigte Carbonsäure dargestellt (siehe Kapitel 4.3). Nach Umsetzung mit hydriertem fumed silica wurde erwartet, dass im NMR-Spektrum deutlich das Signal des markierten Kohlenstoffes zu sehen ist. Bei einer Markovnikov-Addition wird das Signal bei etwa 12 ppm, bei Anti-Markovnikov-Addition bei 10 ppm erwartet.

Für die Anbindung der ^{13}C -markierten 8-Nonensäure wurde fumed silica getrocknet und anschließend in Hexan aufgeschlämmt. Nach Zugabe der markierten 8-Nonensäure wurde das Quarzgebilde mit UV-Licht bestrahlt. Die modifizierten Partikel wurden nach Aufarbeitung NMR- und IR-spektroskopisch untersucht.

Das ^{13}C -CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektrum (Abb. 4.53) zeigt Signale bei 13.12 ppm, 17.59 ppm, 23.99 ppm und 31.59 ppm. Das Signal-Rausch-Verhältnis lässt auf eine nur sehr geringe Anbindung schließen. Die Signale haben alle etwa die selbe Intensität, was der Hypothese der Anbindung einer markierten Carbonsäure widerspricht. Erwartet wurde ein Signal bei ca. 10 ppm, das sehr viel intensiver ist als alle anderen Signale. Eine Erklärung für die Signale des Spektrums könnte

eine Polymerisation der markierten Carbonsäure in Lösung sein. Kieselgel ist ein gutes Adsorbens, weshalb es in der Chromatografie zum Auftrennen von Substanzen genutzt wird. Die Signale des Festkörper-Spektrums könnten daher von adsorbierten Polymerisationsprodukten stammen.

Im IR-Spektrum (Abb. 4.54) finden sich nur sehr schwache CH-Schwingungsbanden. Die Banden bei 2941 cm^{-1} und 2983 cm^{-1} lassen sich den CH_2 - bzw. den CH_3 -Valenzschwingungen zuordnen. Die sehr breite und intensive Schwingungsbande um 3300 cm^{-1} und die Bande um 1629 cm^{-1} lassen sich $\nu_{\text{Si-OH}}$ zuordnen. Die Bande bei 2250 cm^{-1} zeigt Si-H-Bindungen an, welche nicht umgesetzt wurden.

Um den Reaktionsverlauf der Anbindung sicherzustellen, wurde der aufgearbeitete Rückstand der Reaktionsmischung untersucht. Im ^{13}C -Spektrum in Abb. 4.55 zeigt sich, dass alle Signale etwa dieselbe Intensität besitzen. Das Spektrum unterstützt die Annahme, dass die Carbonsäure in Lösung unter UV-Bestrahlung polymerisiert ist, und dass sich die ^{13}C -Markierung dadurch innerhalb des Polymers verteilt hat. Das etwas intensivere Signal bei 14.02 lässt sich CH_3 zuordnen, die Signale bei 37.11 ppm , 33.12 ppm und 29.66 ppm stammen von CH_2 -Gruppen innerhalb des Polymers. Dazwischen finden sich viele kleine Signale, da die Kohlenstoffe in Nachbarschaft zu den markierten Kohlenstoffen zu Dupletts aufspalten. Das Signal bei 114.23 ppm zeigt, dass noch Spuren einer Substanz mit Doppelbindung vorhanden sind. Ob diese als 8-Nonensäure vorliegt oder innerhalb des Polymers noch vorhanden ist, lässt sich jedoch nicht sagen.

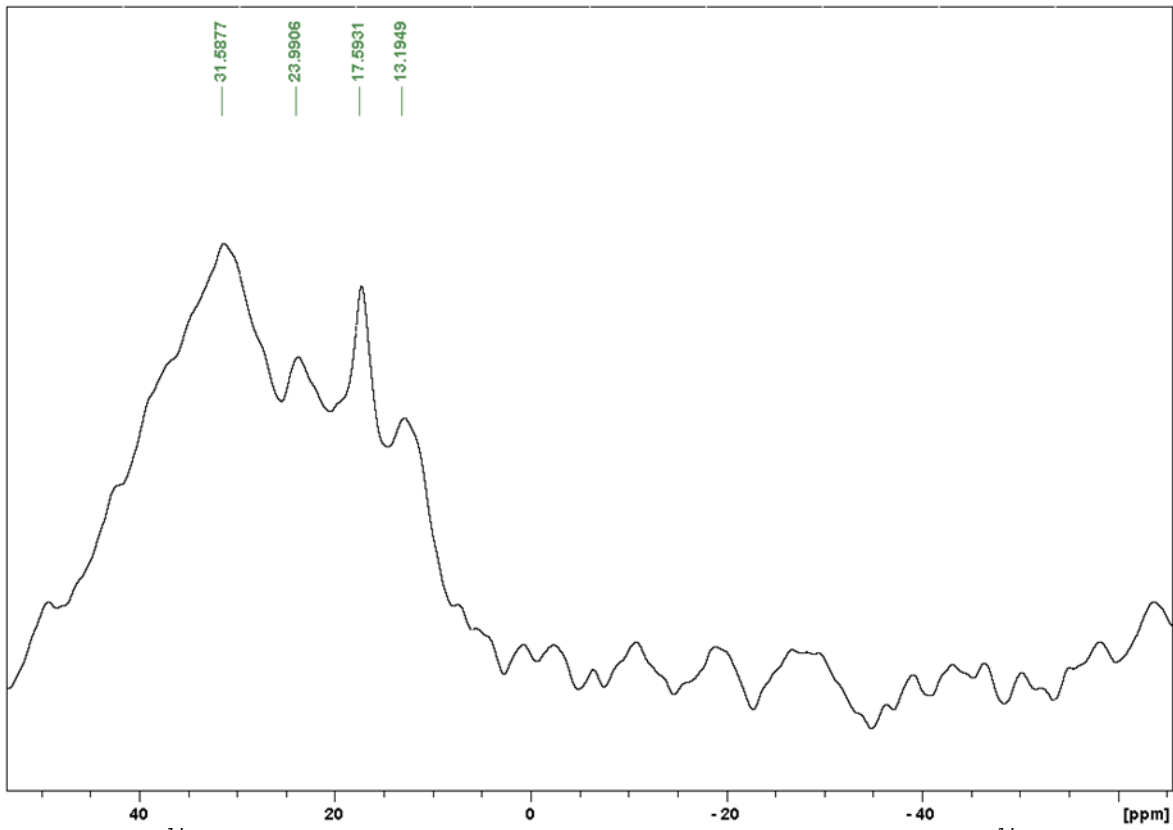


Abb. 4.53: ^{13}C -CP/MAS Spektrum von fumed silica, besetzt mit polymerisierter ^{13}C -markierter 8-Nonensäure.

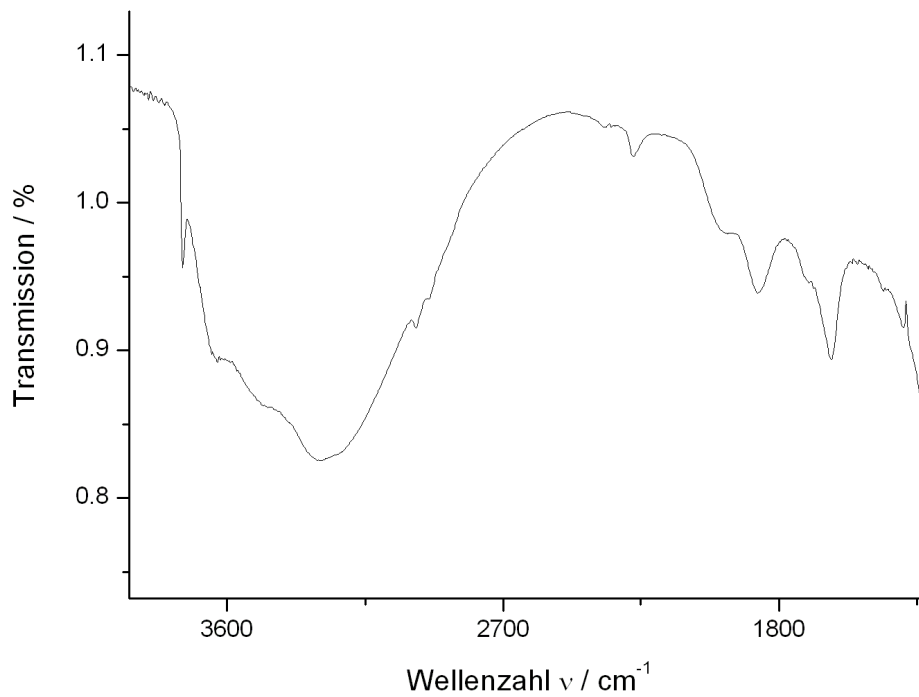


Abb. 4.54: IR-Spektrum von fumed silica, besetzt mit polymerisierter ^{13}C -markierter 8-Nonensäure.

Vergleicht man Abb. 4.55 mit dem Spektrum der markierten freien Carbonsäure (Abb. 4.43), so stellt man fest, dass die Signale der CH₂-Kohlenstoffatome im Bereich von 37.11 ppm bis 14.02 ppm des Polymers etwa 2 ppm weiter tieffeldverschoben sind als in der freien Carbonsäure. Betrachtet man daraufhin das ¹³C-Spektrum der Modellverbindung mit TTMSS, so finden sich auch hier Kohlenstoffsignale, welche etwa 2 ppm weiter tieffeldverschoben sind als in der freien Carbonsäure. Dies deutet darauf hin, dass auch hier ein kleiner Anteil der Carbonsäure polymerisiert ist.

Im ¹H-Spektrum sind keine Signale im Bereich von 4.8 ppm und 5.9 ppm zu erkennen. Da die typischen Doppelbindungssignale fehlen, scheint die Verbindung in einer unerwünschten Nebenreaktion abgereagert zu haben. Es finden sich neue Multipletts im Bereich von 0.7 ppm und 1.2 ppm. Diese konnten auch in den Spektren der Modellreaktionen mit TTMSS gefunden werden.

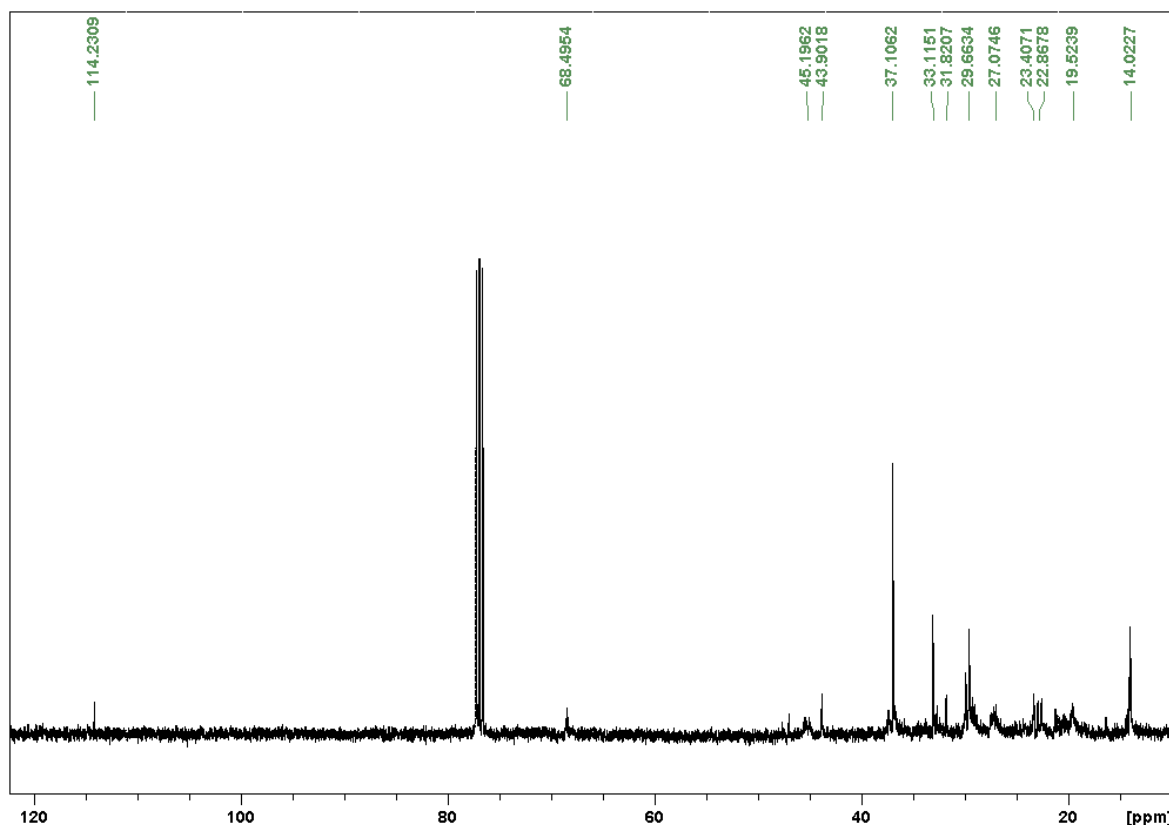


Abb. 4.55: ¹³C-NMR-Spektrum des Rückstandes nach Hydrosilylierung von markierter 8-Nonensäure mit fumed silica.

Die ¹³C-markierte Carbonsäure wurde nicht an die hydrierte fumed silica-Oberfläche angebunden. Es konnten somit auch keine weiteren Einblicke in die Mechanismen der photochemischen Anbindung von Alkenen an hydrierte Kieselgel-Oberflächen gewonnen werden. Es hat sich herausgestellt, dass die photochemische Anbindung auch Probleme mit sich bringt. Als gravierende Nebenreaktion kann es zur Polymerisation der Alkene kommen, und das nicht nur

auf der Partikeloberfläche^[25], sondern auch direkt in der Lösung, so dass es zu keiner Anbindung mehr kommen kann. Wodurch genau diese Polymerisation ausgelöst wird, ist nicht geklärt. Möglich wäre eine zu hohe Reaktionstemperatur.^[10] Dies könnte durch die Verwendung einer neuen und dadurch sehr intensiven UV-Lampe verursacht worden sein.

4.4.2.2.3 Mikrowellenunterstützte Anbindung von 10-Undecensäure an fumed silica

Die mikrowellenunterstützte thermische Anbindung bietet die Möglichkeit, in kurzer Zeit durch kontrolliertes Erhitzen des Substrates ein Alken an eine Si-H-Oberfläche anzubinden

10-Undecensäure wird ohne Lösungsmittel in einem Quarzgefäß mit fumed silica vermischt und 20 min. mit Mikrowellen bestrahlt. Nach Beenden der Reaktion wird das Reaktionsgemisch gewaschen und abzentrifugiert.

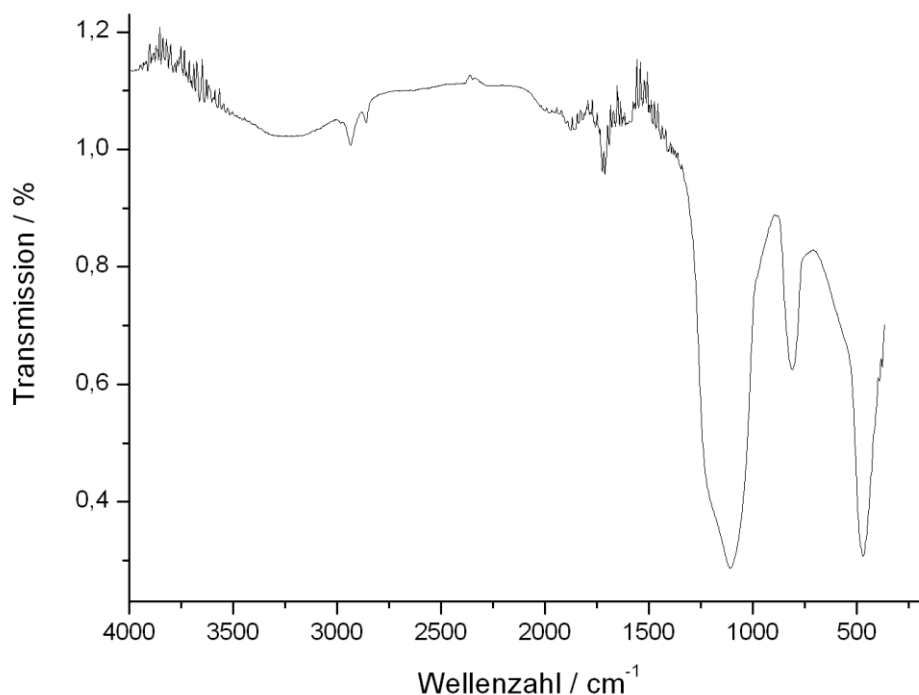


Abb. 4.56: IR-Spektrum von fumed silica modifiziert mit 10-Undecensäure.

Das IR-Spektrum (Abb. 4.56) zeigt deutlich die CH-Schwingungen bei 2933 cm^{-1} und 2860 cm^{-1} sowie die CO-Schwingungen der Säuregruppe bei 1724 cm^{-1} und die OH-Schwingungsbande bei 3234 cm^{-1} .

Des Weiteren ist im ^{13}C -CP/MAS NMR Festkörperspektrum (Abb. 4.57) ein breites Signal bei 30.43 ppm zu sehen, welches den Alkylgruppen der angebundenen

Carbonsäure zuzuordnen ist. Eine Kontrolle der Waschlösungen ergaben Carbonsäurereste, jedoch keine polymeren Nebenprodukte.

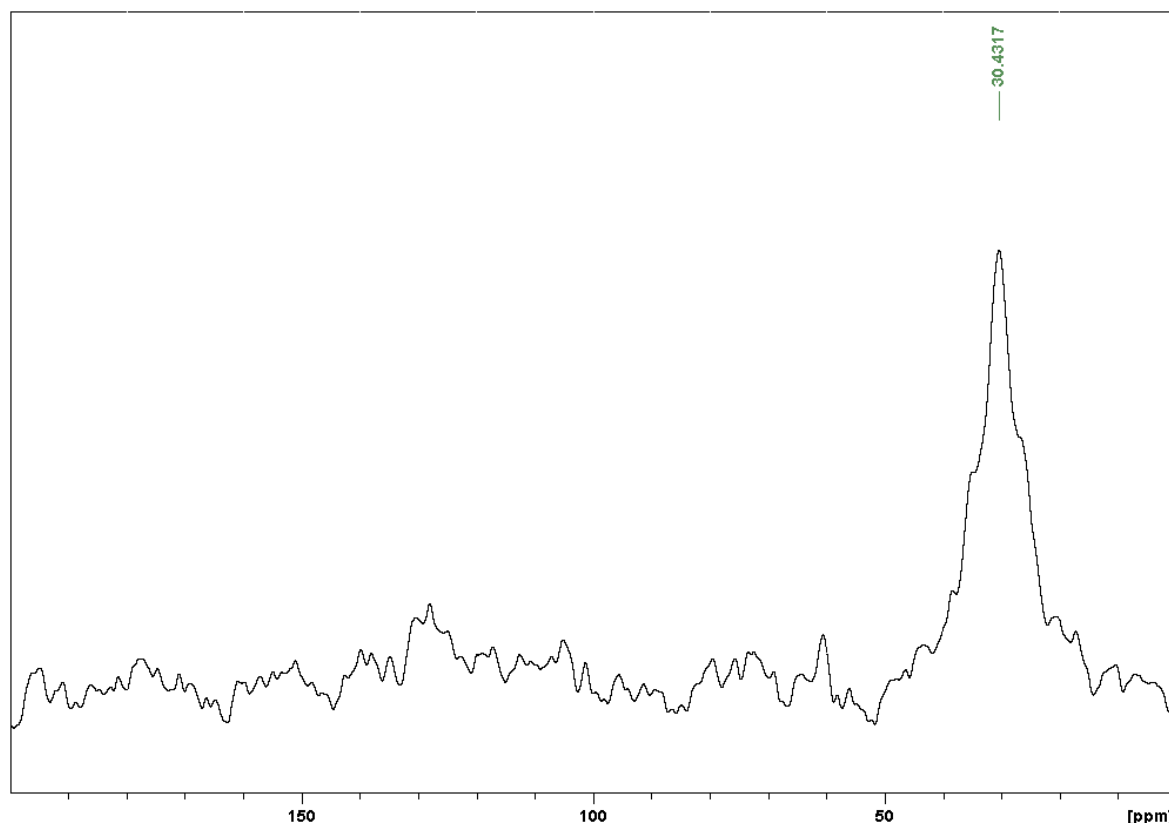


Abb. 4.57: ^{13}C -CP/MAS-Spektrum von C_{11} -beschichtetem fumed silica.

Es lässt sich also sagen, dass die mikrowellenunterstützte Anbindung der 10-Undecensäure schnell und ohne Nebenreaktionen funktioniert hat.

4.4.2.3 Anbindung von Ferrocenoylamidderivaten

4.4.2.3.1 Photochemische Hydrosilylierung

Ein wichtiger Faktor der photochemischen Hydrosilylierung ist die Wahl des Lösungsmittels. Es muss durchlässig sein für UV-Strahlung bei 254 nm.^[103] Sehr gut geeignet ist hier n-Hexan, es hat eine Extinktion von nur 0.005 bei 250 nm.^[104] Das Problem der Ferrocenoylamidderivate ist, dass sie in Hexan nur sehr schlecht löslich sind. Ein Lösungsmittelwechsel zu THF führt dazu, dass weniger Energie von den Reaktionspartnern aufgenommen werden kann, da THF eine Extinktion von 0.18 bei 250 nm hat.^[105] Dies führt zu längeren Bestrahlungszeiten und einer verringerten Effektivität der Methode.^[25]

4.4.2.3.2 Mikrowellenunterstützte thermische Anbindung

Im Gegensatz zur photochemischen Anbindung spielt bei der thermischen Anbindung die Löslichkeit des Ferrocenderivates keine Rolle, da eine Festphasenreaktion durchgeführt wird. Es sollte jedoch berücksichtigt werden, dass ab etwa 130 °C die Zersetzung der Ferrocenderivate beginnt.

Das Ferrocenderivat **17** wird in DCM gelöst und mit den Kieselgel-Partikeln vermischt. Nach Trocknen des Gemisches erhält man eine homogene Mischung der Edukte. Das Reaktionsgemisch wird 30 Minuten lang bei 300 W und einer maximalen Temperatur von 120 °C bestrahlt. Durch das gleichmäßige Erhitzen des gesamten Reaktionsgefäßes wird eine Zersetzung der Verbindung durch punktuell Überhitzen verhindert. Nach Beenden der Reaktion werden die Partikel gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Das IR-Spektrum (Abb. 4.58) ergibt neben den erwarteten Banden von fumed silica CH-Valenzschwingungen bei 2991 cm^{-1} , 2933 cm^{-1} und 2858 cm^{-1} . Die kleine Bande bei 2991 cm^{-1} ist im Bereich der CH_3 -Schwingungen. Dies kann darauf hinweisen, dass eine Markovnikov-Addition abläuft.

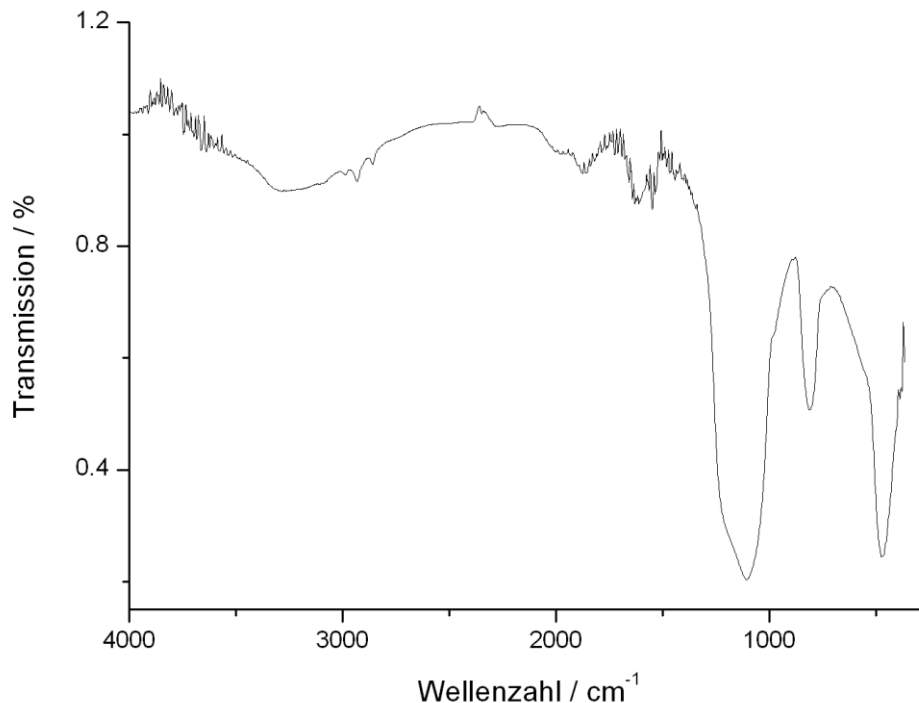


Abb. 4.58: DRIFT-IR Spektrum von **17** angebonden an fumed silica.

Das ^{13}C -NMR-Festkörperspektrum (Abb. 4.59) zeigt die Aromatensignale bei 71.87 ppm, die Signale der Ethylbrücke bei 38.41 ppm sowie die Kohlenstoffsignale

zwischen 16.56 ppm (C9) und 30.9 ppm. Das Kohlenstoffsignal der Si-C-Bindung ist nicht intensiv genug, um es zu bestimmen. Es wird im Bereich von 10 ppm vermutet.

Zur Optimierung der Reaktion sollte einerseits mehr Substrat eingesetzt werden, zudem kann für eine höhere Substratkonzentration auf dem Partikel die Reaktionszeit verlängert werden.

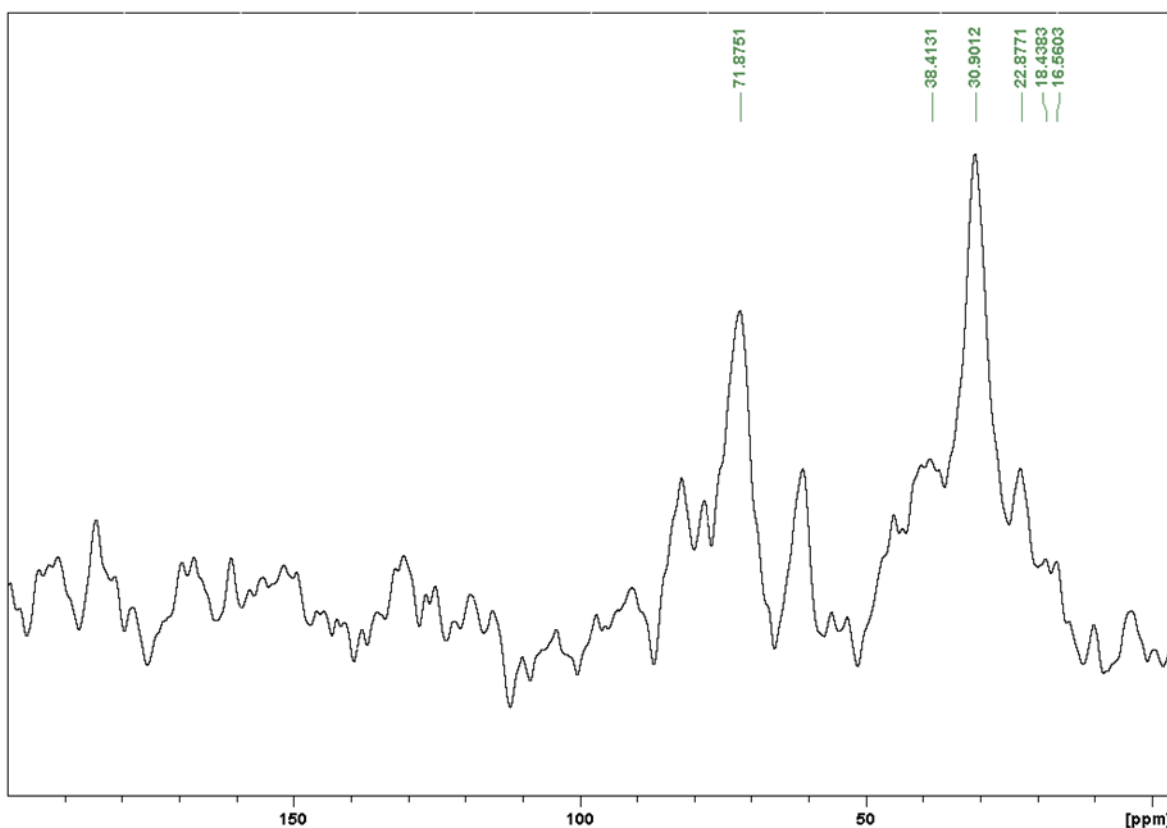


Abb. 4.59: ^{13}C -NMR der mikrowellenunterstützten Anbindung von **17** an fumed silica.

Es handelt sich bei der mikrowellenunterstützten Anbindung um eine schonende Möglichkeit, Partikel zu derivatisieren. Da hierbei keine zusätzlichen Substanzen eingesetzt werden müssen, können die Partikel später für elektrochemische Untersuchungen genutzt werden. Der große Vorteil dieser Methode liegt in ihrer kurzen Reaktionszeit. Statt 5 Tagen für eine Anbindung benötigt man nur 30 Minuten.

Des Weiteren konnten bei der Anbindung von Carbonsäuren an Kieselgel-Partikel mittels Mikrowellenstrahlung keine polymeren Nebenprodukte festgestellt werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

Alle Reagenzien wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt, es sei denn, es wurde extra angegeben.

Lösungsmittel wurden nach den folgenden Methoden getrocknet:

THF, Ether und Hexan wurden mit Natrium und Benzophenon destilliert und über Molsieb (Fluka, Union Carbide Type 4 Å) gelagert. Dichlormethan wurde destilliert und über basischem Aluminioxid gelagert. Acetonitril wurde über P_2O_5 , CaH_2 und wieder über P_2O_5 destilliert und über Kieselgel (Alfa Aesar, Silica gel, large pore, 8 Mesh, S.A. 300 m²/g) gelagert.

Als Inertgas wurde Argon 4.8 für luftempfindliche Reaktionen verwendet.

Verbindungen, welche nicht im Experimentellen Teil beschrieben werden, wurden nach Literaturangaben synthetisiert.

5.2 Chemikalien

Alle eingesetzten Chemikalien wurden dem Chemikalienbestand der Universität Tübingen entnommen oder kommerziell von Aldrich oder AlfaAesar erworben.

5.3 Geräte

In diesem Abschnitt werden die verwendeten analytischen Geräte aufgeführt. Massen-, Festkörper-NMR-Messungen und Elementaranalysen wurden routinemäßig in den Abteilungen des Chemischen Zentralinstituts durchgeführt.

¹H- und ¹³C-NMR:

BRUKER Avance 400

Alle Messwerte sind in ppm angegeben. Als Lösungsmittel wurde $CDCl_3$, d_8 -THF und d_6 -Aceton aufgenommen. Um die chemischen Verschiebungen zu bestimmen,

wurden die deuterierten Lösungsmittel als interne Standards verwendet ($\text{CDCl}_3 = 7.26 \text{ ppm}$, THF: 1.73 ppm , 3.58 ppm , Aceton: 2.16 ppm).

Festkörper-NMR-Spektroskopie

Bruker ASX 300 MHz mit einem 7 mm ZrO_2 -Rotor

IR-Spektroskopie:

IR- und DRIFT-Spektren wurden mit einem BRUKER VERTEX 70/70v FT-IR-Spektrometer vermessen. Es wurden Absorptionsspektren aufgenommen. Der Hintergrund besteht aus einer KBr-Matrix.

Elementaranalyse:

Elementaranalysen wurden mit einem EuroEA von HEKAtech durchgeführt.

Massenspektrometer:

El-Massenspektren wurden mit einem TSQ 70-Spektrometer (Finnigan MAT) aufgenommen.

Schmelzpunktgerät:

Schmelzpunkte wurden mit einem BRUKER Schmelzpunktgerät IA9200 aufgenommen.

Mikrowellengerät:

Mikrowellenreaktionen wurden in einem CEM Discover durchgeführt. Bei der Reaktion wurde ein Quarzröhrchen mit Deckel und Druckmesser verwendet.

DLS (Dynamische Lichtstreuung):

Es wurde ein Coulter N4 Plus PCS Spectrometer (Beckman Coulter) mit einem 10 mW He-Ne-Laser verwendet (632.8 nm). Die Stöber-Partikel wurden in gefiltertem Ethanol bzw. Wasser unter Ultraschall dispergiert. Die Messungen wurden bei 20°C in Quarzküvetten ($d = 1 \text{ cm}$) mit vier transparenten Seiten und einem Winkel von 90° durchgeführt.

REM:

FEI eSEM Dual Beam™ Quanta 3D FEG

Elektroanalytik:

Als Messgerät für die Cyclovoltammetrie wurde ein Autolab der Firma Metrohm verwendet. Zum Auswerten der Daten diente die Gpes Software von Autolab verwendet. Alle Experimente werden bei Raumtemperatur und unter Argon in einer Zelle mit Drei-Elektroden-Anordnung durchgeführt.

Arbeitselektrode: Es wurde für alle Messreihen dieselbe Scheibenelektrode aus Platin der Firma Metrohm verwendet (6.1204.310 Pt, Seriennummer: 11125411). Der Schaft der Elektrode besteht aus Polyetheretherketon (PEEK), welche auf ein Gewinde mit Teflonummantelung aufgeschraubt werden kann. Der Durchmesser der Elektrode wird vom Hersteller mit $3 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$ angegeben. Die elektroaktive Fläche wurde in 3 Messreihen von Ferrocen in ACN/0,1 M TBAFHP zu $0,067 \pm 0,02 \text{ cm}^2$ bestimmt. Der zur Berechnung benötigte Diffusionskoeffizient von Ferrocen in ACN wurde der Literatur entnommen.^[75]

Gegenelektrode: Als Gegenelektrode wurde ein spiralförmig gewundener Platindraht mit einem Drahtdurchmesser von 1 mm verwendet. Das Platin ist leitend mit einem Wolframdraht verbunden und in eine Glaskapillare mit Schliff eingebaut.

Referenzelektrode: Es wurde eine Doppelreferenzelektrode mit einer Ag/Ag⁺-Elektrode (0,01 M AgClO₄/0,1 M TBAFHP/ACN) eingesetzt. Das Ag/Ag⁺-System fungiert als Referenzsystem, welches in einer Haber-Luggin-Kapillare durch zwei Zwischenfritten von der Messzelle getrennt ist. Die Kapillare ist über einen Kupferdraht und einen Kondensator mit einer Platinelektrode verbunden.

Potentialstandard: Die Potentiale aller Messreihen wurden auf das Redoxpaar Ferrocen/Ferriciniumion (Fc/Fc⁺) bezogen. Zur Bestimmung des Potentials wurden in 3 Messreihen 11 Konzentrationen in ACN/0,1 M TBAFHP vermessen. Es wurden Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 0,02 V/s und 2 V/s vermessen. Es ergab sich ein durchschnittliches Formalpotential von $E^0 = 87 \text{ mV}$.

Grundstromkorrektur und iR-Kompensation: Alle Messungen wurden grundstromkorrigiert. Dazu wurden vor Substratzugabe Grundströme in allen Vorschubgeschwindigkeiten aufgenommen. Die iR-Kompensation wurde nach jeder Substratzugabe durch die positiv-feedback-Methode für alle current ranges neu bestimmt. Nach Beenden der Messreihe konnte der entsprechende Grundstrom mit Hilfe von Gpes von den Messkurven abgezogen werden.

5.4 Synthesen

N-ferrocenoyl-N'- ω -ethanoyl-ethylendiamin 9

Die Synthese erfolgt leicht verändert nach Literatur ^[106].

5 (100 mg, 0,37 mmol) wird in Dichlormethan gelöst und unter Rühren mit Essigsäureanhydrid (10 ml, 0,26 mmol) versetzt. Mittels DC-Kontrolle wird das Beenden der Reaktion kontrolliert. Das Reaktionsgemisch wird zur Neutralisation mit gesättigter NaHCO₃-Lösung (50 ml) und Wasser (50 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Produkt zur Aufreinigung aus Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 51 mg (0,16 mmol), d.h. 43% d.Th.

¹H-NMR (Aceton, 400,16 MHz): δ (ppm): 7.38 (s, 2H, Cp'), 4.32 (t, 2H, Cp'), 4.17 (s, 5H, Cp), 3.36 (m, 4H, CO-CH₂), 1.91 (s, 3H, -CH₃). MS (EI): m/z: 314.1 (M⁺). IR (KBr, cm⁻¹): 3279 (s, ν_{NH}), 3029 (w, ν_{Aromat}), 2980, 2939 (w, ν_{asCH_2}), 1632 (s, $\nu_{C=O}$, Amidbande I), 1552 (s, δ_{NH} , Amidbande II), 1450 (w, δ_{CH} , CH₂).

N-ferrocenoyl-N'- ω -butanoyl-ethylenediamin 10

Buttersäure (0,33 ml, 0,37 mmol) wird mit HOBt (37 mg, 0,28 mmol) in DCM (5 ml) gelöst. Nach Zugabe von DCC (0,03 ml, 0,26 mmol) wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur 1 h lang gerührt. Danach wird auf 0°C abgekühlt und langsam über einen Tropftrichter 7 (100 mg, 0,37 mmol) in 10 ml DCM gelöst zugegeben. Nach einer weiteren Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit Wasser (2 x 50 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Man erhält das Produkt nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisation aus Aceton als orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 63 mg (0,184 mmol), 50% d.Th.

¹H-NMR (THF, 400,16 MHz): δ (ppm): 7.40 (s, 2 H, NH), 4.70 (t, 2 H, Cp'), 4.25 (t, 2 H, Cp'), 4.13 (s, 5 H, Cp), 3.33 (m, 4 H, NH-CH₂-), 2.10 (q, 2 H, CO-CH₂), 1.62 (m, 2 H, CH₂), 0.91 (t, 3 H, CH₃). ¹³C(¹H)-NMR (THF, 100,62 MHz): δ (ppm): 170.4 (HN-CO), 70.8 (Cp'), 70.6 (Cp), 69.3 (Cp'), 41.6 (NH-CH₂), 40.8 (CH₂-NH), 39.0 (CO-CH₂), 20.1 (CH₃). MS (EI): m/z: 342.1 (M⁺). IR (KBr, cm⁻¹): 3263 (s, ν_{NH}), 3078 (w, ν_{Aromat}), 2990 (w, ν_{asCH_3}), 2960 (w, ν_{asCH_2}), 2880 (w, ν_sCH_2), 1628 (s, $\nu_{C=O}$,

Amidbande I), 1540 (s, δ_{NH} , Amidbande II), 1465 (w, δ_{CH} , CH_2), 1300 (w, ν_{CN} , ν_{CC} , δ_{NH} , Amidbande III). EA: Berechnet für $C_{17}H_{22}N_2O_2Fe$: C 59.67; H 6.48; N 8.19. Gemessen: C 59.19; H 6.70; N 7.38. Smp.: 153 °C.

***N*-ferrocenoyl-*N'*- ω -hexanoyl-ethylenediamine 11**

EDC (53 mg, 0,28 mmol) wird mit HOBt (37 mg, 0,28 mmol) in DCM (5 ml) gelöst. Nach Zugabe von Hexansäure (0,03 ml, 0,26 mmol) wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur 1 h lang gerührt. Nach Abkühlen auf 0 °C und wird langsam **7** (100 mg, 0,37 mmol) gelöst in DCM (5 ml) zugeben. Nach einer weiteren Stunde Rühren bei RT wird das Reaktionsgemisch mit Wasser (2 x 50 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisation aus Aceton wird das Produkt als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 32,2 mg (0,09 mmol), 34% d.Th.

1H -NMR (Aceton, 400,16 MHz): δ (ppm): 7.41 (s, 1 H, NH), 7.32 (s, 1 H, NH), 4.74 (t, 2 H, Cp'), 4.33 (t, 2 H, Cp'), 4.17 (s, 5 H, Cp), 3.37 (m, 4 H, NH- CH_2), 2.18 (t, 2 H, CO- CH_2), 1.62 (m, 2 H, CH_2), 1.30 (m, 2 H, CH_2), 0.87 (t, 3 H, CH_3). ^{13}C (1H)-NMR (Aceton, 100,62 MHz): δ (ppm): 70.9 (Cp'), 70.4 (Cp), 69.1 (Cp'), 41.1 (NH- CH_2), 40.5 (CH_2 -NH), 36.9 (CO- CH_2), 34.1, 32.3, 26.3, 23.2 (CH_2), 14.3 (CH_3) MS (EI): m/z: 370.1 (M^+). IR (KBr, cm^{-1}): 3268 (s, ν_{NH}), 3089 (w, ν_{Aromat}), 2955 (w, $\nu_{as}CH_2$), 2860 (w, ν_sCH_2), 1649 (s, $\nu_{C=O}$, Amidbande I), 1543 (s, δ_{NH} , Amidbande II), 1450 (w, δ_{CH} , CH_2), 1300 (w, ν_{CN} , ν_{CC} , δ_{NH} , Amidbande III). EA: Berechnet für $C_{19}H_{26}N_2O_2Fe$: C 61.3; H 7.58; N 7.52. Gemessen: C 61.31; H 7.32; N 7.345. Smp.: 143 °C.

***N*-Ferrocenoyl-*N'*- ω -octanoyl-ethylenediamine 12**

Caprylsäure (0,06 ml, 0,38 mmol) wird mit DIPEA (0,14 ml, 0,82 mmol) und BOP (180 mg, 0,41 mmol) in trockenem DCM (10 ml) gelöst und eine Stunde lang bei RT gerührt. Nach Zugabe von **7** (100 mg, 0,37 mmol) wird das Reaktionsgemisch 12 h lang bei RT gerührt. Nach Beenden der Reaktion wird das Produkt mit Wasser (3 x 50 ml) gewaschen. Es wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Man erhält einen orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 95 mg (0,238 mmol), 65% d.Th.

$^1\text{H-NMR}$ (THF, 400,16 MHz): δ (ppm): 7.36 (s, 1 H, NH), 7.32 (s, 1 H, NH), 4.69 (t, 2 H, Cp'), 4.25 (t, 2 H, Cp'), 4.12 (s, 5 H, Cp), 3.32 (m, 4 H, NH-CH₂-CH₂-NH), 2.11 (t, 2 H, CO-CH₂), 1.60 (m, 2 H, CH₂), 1.30 (m, 2 H, CH₂-CH₃), 0.88 (t, 3 H, CH₃). $^{13}\text{C}(^1\text{H})\text{-NMR}$ (THF, 100,62 MHz): δ (ppm): 70.7 (Cp'), 70.5 (Cp), 69.2 (Cp'), 41.6 (NH-CH₂), 40.7 (CH₂-NH), 37.1, 32.9, 30.5, 30.3, 26.8, 23.7 (CH₂), 14.6 (CH₃). MS (EI): m/z: 398.1 (M⁺). IR (KBr, cm⁻¹): 3267 (s, ν_{NH}), 3090 (w, ν_{Aromat}), 2929 (w, ν_{asCH_2}), 2857 (w, ν_{sCH_2}), 1626 (s, $\nu_{\text{C=O}}$, Amidbande I), 1543 (s, δ_{NH} , Amidbande II), 1450 (w, δ_{CH} , CH₂), 1296 (w, ν_{CN} , ν_{CC} , δ_{NH} , Amidbande III). EA: Berechnet für C₂₁H₃₀N₂O₂Fe: C 63.32; H 7.59; N 7.03. Gemessen: C 63.01; H 7.70; N 6.45. Smp.: 128°C.

N-ferrocenoyl-N'- ω -decanoyl-ethylenediamine 13

Decansäure (63,3 mg, 0,37 mmol) wird mit HOBt (54 mg, 0,4 mmol) und EDC (76,8 mg, 0,4 mmol) in 10 ml DCM gelöst und 1 h lang bei RT gerührt. Nach Abkühlen auf 0°C wird **7** (100 mg, 0,37 mmol) in DCM (10 ml) gelöst zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 10 h lang bei RT gerührt. Nach Beenden der Reaktion wird die organische Phase mit Wasser (50 ml) gewaschen, mit gesättigter NaHCO₃-Lösung (50 ml) neutralisiert und über Natriumsulfat getrocknet. Das DCM wird im Vakuum entfernt und das Produkt aus Aceton umkristallisiert. Man erhält das Produkt als orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 71 mg (0,167 mmol), d.h. 45% d.Th.

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton, 400,16 MHz): δ (ppm): 7.41 (s, 1 H, NH), 7.32 (s, 1 H, NH), 4.73 (t, 2 H, Cp'), 4.31 (t, 2 H, Cp'), 4.17 (s, 5 H, Cp), 3.36 (m, 4 H, NH-CH₂), 2.17 (t, 2 H, CO-CH₂), 1.60 (m, 2 H, CH₂), 1,26 (m, 12H, CH₂), 0.86 (t, 3 H, -CH₃). $^{13}\text{C}(^1\text{H})\text{-NMR}$ (Aceton, 100,62 MHz): δ (ppm): 70.9 (Cp'), 70.4 (Cp), 69.1 (Cp'), 41.2 (NH-CH₂), 40.5 (CH₂-NH), 36.9, 32.7, 31.0, 26.5, 23.4, 16.8 (CH₂), 14.4 (CH₃). MS (EI): m/z: 426.2 (M⁺). IR (KBr, cm⁻¹): 3313 (s, ν_{NH}), 3090 (w, ν_{Aromat}), 2921 (w, ν_{asCH_2}), 2851 (w, ν_{sCH_2}), 1650 (s, $\nu_{\text{C=O}}$, Amidbande I), 1555 (s, δ_{NH} , Amidbande II), 1453 (w, δ_{CH} , CH₂), 1291 (w, ν_{CN} , ν_{CC} , δ_{NH} , Amidbande III). EA: Berechnet für C₂₃H₃₄N₂O₂Fe: C 64.79; H 8.04; N 6.57. Gemessen: C 64.27; H 7.98; N 7.9. Smp: 127°C.

***N*-ferrocenoyl-*N'*- ω -hexenoyl-ethylenediamine 14**

PFP (147,2 mg, 0,8 mmol) wird in 2 ml Chloroform gelöst und auf 0 °C abgekühlt. 5-Hexensäure (109 mg, 0,96 mmol) und DCC (197 mg, 0,96 mmol) werden zugegeben und 90 min lang bei 0 °C gerührt. Nach Filtration und Nachspülen mit weiteren 15 ml Chloroform wird das Filtrat im Vakuum auf 5 ml eingengt. **7** (108 mg, 0,4 mmol) wird in 5 ml Chloroform gelöst und langsam unter Rühren dem Filtrat zugetropft. Nach 12 h Rühren bei RT wird die organische Phase mit Wasser (20 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Vakuum eingengt. Nach Umkristallisieren in Aceton erhält man das Produkt als orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 92 mg (0,25 mmol), 65 % d.Th.

¹H-NMR (THF, 400,16 MHz): δ (ppm): 7.34 (s, 2 H, NH), 5.79 (m, 1 H, H₂C=CH), 4.95 (m, 2 H, H₂C=CH), 4.68 (t, 2 H, Cp'), 4.25 (t, 2 H, Cp'), 4.13 (s, 5 H, Cp), 3.32 (m, 4 H, NH-CH₂-), 2.13 (t, 2H, CO-CH₂), 2.06 (q, 2 H, CH₂-CH=CH₂), 1.71 (m, 2 H, CH₂). ¹³C(¹H)-NMR (CDCl₃, 100,62 MHz): δ (ppm): 160.54 (CONH), 139.48 (H₂C=CH), 115.20 (H₂C=CH), 70.74 (Cp'), 70.47(Cp), 69.24 (Cp'), 41.53, 40.74 (NH-CH₂-), 34.44, 32.12, 31.66 (CH₂). MS (EI): m/z: 368,0 (M⁺). IR (KBr, cm⁻¹): 3270 (s, ν_{NH}), 3080 (w, ν_{Aromat}), 2932 (w, $\nu_{as}CH_2$), 2881 (w, ν_sCH_2), 1626 (s, $\nu_{C=O}$, Amidbande I), 1539 (s, δ_{NH} , Amidbande II), 1464 (w, δ_{CH} , CH₂) 1298 (w, ν_{CN} , ν_{CC} , δ_{NH} , Amidbande III). Smp: 141 °C.

***N*-ferrocenoyl-*N'*- ω -heptenoyl-ethylenediamine 15**

6-Heptensäure (90 mg, 0,7 mmol) wird mit HOBt (102 mg, 0,75 mmol) und DCC (145 mg, 0,75 mmol) in 10 ml DCM gelöst und 1 h lang bei RT gerührt. Nach Zutropfen von **7** (189 mg, 0,7 mmol) in 3 ml DCM wird das Reaktionsgemisch 3 h lang bei RT gerührt. Nach Beenden der Reaktion wird die organische Phase mit gesättigter NaHCO₃-Lösung neutralisiert und über Natriumsulfat getrocknet. Das DCM wird im Vakuum entfernt und das Produkt aus Aceton umkristallisiert. Man erhält das Produkt als orangenen Feststoff.

Ausbeute: 75 mg (0,196 mmol), 30 % d.Th.

¹H-NMR (CDCl₃, 400,16 MHz): δ (ppm): 7.40 (s, 1 H, FcCO-NH), 7.32 (s, 1 H, NH), 5.80 (m, 1 H, H₂C=CH), 4.94 (m, 2 H, H₂C=CH), 4.73 (t, 2 H, Cp'), 4.33 (t, 2 H, Cp'), 4.18 (s, 5 H, Cp), 3.37 (m, 4 H, NH-CH₂-), 2.20 (t, 2H, CO-CH₂), 1.63 (m, 2 H, CH₂), 1.41 (m, 2 H, CH₂). ¹³C(¹H)-NMR (CDCl₃, 100,62 MHz): δ (ppm): 70.84

(Cp'), 70.40 (Cp), 69.08 (Cp'), 40.46 (NH-CH₂-). * IR (KBr, cm⁻¹): 3266 (s, ν_{NH}), 3088 (w, ν_{Aromat}), 2933 (w, ν_{asCH_2}), 2859 (w, ν_sCH_2), 1626 (s, $\nu_{C=O}$, Amidbande I), 1546 (s, δ_{NH} , Amidbande II), 1450 (w, δ_{CH} , CH₂) 1296 (w, ν_{CN} , ν_{CC} , δ_{NH} , Amidbande III). EA: Berechnet für C₂₀H₂₆N₂O₂Fe: C 62.84; H 6.86; N 7.33. Gemessen: C 60.749; H 6.714; N 5.716. Smp: 138 °C.

*weitere Signale sind aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht zu erkennen.

N-ferrocenoyl-N'- ω -octenoyl-ethylenediamine 16

PFP (108 mg, 0,57 mmol) wird in 2 ml CHCl₃ gelöst und auf 0 °C abgekühlt. 7-Octensäure (100 mg, 0,704 mmol) und DCC (144 mg, 0,704 mmol) werden zugegeben und das Reaktionsgemisch wird 90 Minuten lang bei 0 °C gerührt. **7** (79,65 mg, 0,295 mmol) wird mit DIPEA (1 ml) in 3 ml CHCl₃ zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 12 h lang bei RT gerührt. Nach Beenden der Reaktion wird die organische Phase mit Wasser (20 ml) gewaschen, mit gesättigter NaHCO₃-Lösung (20 ml) neutralisiert und über Natriumsulfat getrocknet. Das CHCl₃ wird im Vakuum entfernt und das Produkt aus CHCl₃/Hexan umkristallisiert. Man erhält das Produkt als orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 70 mg (0,18 mmol), 60% d.Th.

¹H-NMR (CDCl₃, 400,16 MHz): δ (ppm): 7.39 (m, 2 H, NH), 5.78 (m, 1 H, H₂C=CH), 4.93 (m, 2 H, H₂C=CH), 4.70 (t, 2 H, Cp'), 4.26 (t, 2 H, Cp'), 4.14 (s, 5 H, Cp), 3.33 (m, 4 H, NH-CH₂), 2.13 (t, 2 H, CO-CH₂), 2.03 (q, 2 H, CH₂-CH=CH₂), 1.62 (m, 2 H, CH₂), 1,36 (m, 4H, CH₂). ¹³C(¹H)-NMR (CDCl₃, 100,62 MHz): δ (ppm): 114.84 (1 C, -CH=CH₂), 70.65 (Cp'), 70.40 (Cp), 69.14 (Cp'), 41.56 (CONH-CH₂-), 34,7 (1 C, CO-CH₂-), 34.7, 31.97, 26.49 (-CH₂-). * MS (EI): m/z: 396.1 (M⁺). IR (KBr, cm⁻¹): 3455, 3278 (s, ν_{NH}), 30 (w, ν_{Aromat}), 2934 (w, ν_{asCH_2}), 2858 (w, ν_sCH_2), 1649 (s, $\nu_{C=O}$, Amidbande I), 1546 (s, δ_{NH} , Amidbande II), 1450 (w, δ_{CH} , CH₂), 1296 (w, ν_{CN} , ν_{CC} , δ_{NH} , Amidbande III) EA: Berechnet für C₂₁H₂₈N₂O₂Fe: C 63.64; H 7.12; N 7.07. Smp: 119 °C.

*weitere Signale sind aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht zu erkennen.

***N*-ferrocenoyl-*N'*- ω -decenoyl-ethylenediamine 17**

Zur Aktivierung wird 9-Decensäure (63,3 mg, 0,37 mmol) mit HOBT (54 mg, 0,4 mmol) und EDC (76,8 mg, 0,4 mmol) in DCM (5ml) gelöst und eine Stunde bei RT gerührt. Nach Abkühlen auf 0 °C wird dem Reaktionsgemisch **7** (100 mg, 0,37 mmol) zugegeben. Nach einer weiteren Stunde unter Rühren bei Raumtemperatur kann das Gemisch mit jeweils 50 ml gesättigter NaHCO₃-Lsg und Wasser gewaschen werden. Es wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen. Nach Umkristallisation aus Aceton erhält man einen orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 71 mg (0,167 mmol), 45 % d.Th.

¹H-NMR (THF, 400,16 MHz): δ (ppm): 7.42 (m, 1 H, NH), 7.33 (m, 1 H, NH), 5.95 (m, 1 H, H₂C=CH), 5.1 (m, 2 H, H₂C=CH), 4.87 (t, 2 H, Cp'), 4.43 (t, 2 H, Cp'), 4.32 (s, 5 H, Cp), 3.50 (m, 4 H, NH-CH₂), 2.30 (t, 2 H, CO-CH₂), 2.20 (q, 2 H, CH₂-CH=CH₂), 1.78 (m, 2 H, CH₂), 1,54 (m, 4H, CH₂), 1.48 (m, 4 H, CH₂). ¹³C(¹H)-NMR (THF, 100,62 MHz): δ (ppm): 174.2, 170.6, 140.9, 114.9, 78.5, 70.8, 70.5, 69.2, 41.8, 41.0, 37.1, 35.0, 30.5, 30.2, 30.1, 26.8 MS (EI): m/z: 424.1 (M⁺). IR (KBr, cm⁻¹): 3260 (s, ν_{NH}), 3080 (w, ν_{Aromat}), 2926 (w, ν_{asCH_2}), 2855 (w, ν_sCH_2), 1643 (s, $\nu_{C=O}$, Amidbande I), 1547 (s, δ_{NH} , Amidbande II), 1450 (w, δ_{CH} , CH₂), 1296 (w, ν_{CN} , ν_{CC} , δ_{NH} , Amidbande III). EA: Berechnet für C₂₃H₃₂N₂O₂Fe: C 65.10; H 7.60; N 6.60. Gemessen: C 65.27; H 7.75; N 7.22. Smp: 121 °C

***N*-ferrocenoyl-*N'*- ω -tridecenoyl-ethylenediamine 18**

PFP (98,2 mg, 0,518 mmol) wird in 2 ml Chloroform gelöst und auf 0 °C abgekühlt. 12-Tridecensäure (136 mg, 0,641 mmol) und DCC (131 mg, 0,641 mmol) werden zugegeben und 90 min lang bei 0 °C gerührt. Nach Filtration und Nachspülen mit weiteren 15 ml Chloroform wird das Filtrat im Vakuum auf 5 ml eingengt. **7** (72,6 mg, 0,269 mmol) wird in 5 ml Chloroform und 1,5 ml PIDA gelöst und langsam unter Rühren dem Filtrat zugetropft. Nach 12 h Rühren bei RT wird die organische Phase mit 20 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Vakuum eingengt. Nach Umkristallisation aus Aceton erhält man das Produkt als orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 57 mg (0,122 mmol), 45% d.Th.

¹H-NMR (CDCl₃, 400,16 MHz): δ (ppm): 7.42-7.33 (m, 2 H, NH), 5.81 (m, 1 H, H₂C=CH), 4.94 (m, 2 H, H₂C=CH), 4.74 (t, 2 H, Cp'), 4.33 (t, 2 H, Cp'), 4.18 (s,

5H, Cp), 3.37 (m, 4 H, NH-CH₂), 2.19 (t, 2 H, CO-CH₂), 2.09 (q, 2 H, CH₂-CH=CH₂), 1.28 - 1.37 (m, 12 H, CH₂). ¹³C(¹H)-NMR (CDCl₃, 100,62 MHz): δ(ppm):174.33, 139.23, 113.89, 70.73, 70.16, 68.39, 40.28, 39.66, 36.09, 33.77, 25.74 . MS (EI): m/z: 466.1 (M⁺). IR (KBr, cm⁻¹): 3311 (s, ν_{NH}), 3107 (w, ν_{Aromat}), 2919 (w, ν_{as}CH₂), 2851 (w, ν_sCH₂), 1632 (s, ν_{C=O}, Amidbande I), 1538 (s, δ_{NH}, Amidbande II), 1451 (w, δ_{CH}, CH₂), 1294 (w, ν_{CN}, ν_{CC}, δ_{NH}, Amidbande III). EA: Berechnet für C₂₆H₃₈N₂O₂Fe: C, 66.95; H 8.21; N, 6.01. Gemessen: C 67.46; H 8.56; N 5.61. Smp: 127°C

***N,N'*-Bis(ferrocenyl)diaminononan 19**

5 (400 mg, 1,74 mmol) wird in DCM (10 ml) gelöst und unter Rühren mit Oxalylchlorid (0,5 ml, 5,73 mmol) versetzt. Die orangefarbene Lösung färbt sich dunkelrot. Nach Beenden der Reaktion wird überschüssiges Oxalylchlorid und DCM am Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in DCM (10 ml) gelöst. Im Argongegenstrom wird 1,9-Diaminononan (125 mg, 0,79 mmol) gelöst in DCM (4 ml) dem Reaktionsgemisch zugetropft. Die dunkelrote Reaktionsmischung wird heller. Nach Rühren bei RT über Nacht wird das Reaktionsgemisch mit 10%er KOH-Lösung neutralisiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und am Vakuum eingeeengt. Das Produkt wird in Chloroform (50 ml) gelöst und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingeeengt und mit Ethylacetat gewaschen. Nach Umkristallisation aus Aceton erhält man das Produkt als orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 46,7 mg (0,08 mmol), 10,6 % d.Th.

¹H- NMR (d₈-THF, 400,16 MHz): δ = 1.38 (m, 10 H, H₂C(CH₂)₅), 1.56 (m, 4H, CH(CH₂)₅), 3.28 (q, 4H, HN(CH₂)), 4.12 (m, 10 H, Cp), 4.24 (t, 4 H, Cp'), 4.71 (t, 4 H, Cp'), 6.93 (t, 2H, NH)). ¹³C-NMR (CDCl₃, 100,62 MHz): δ = 26.81, 29.08, 29.31, 29.89 (CH₂), 39.49 (NH-CH₂-), 68.02 (Cp'), 69.70 (Cp), 70.28 (Cp'), 77,20 (C-CONH), 179,86 (CO).

[(3-Butenamino)methyl]ferrocen 20

Ferrocencarboxaldehyd (100 mg, 0.47 mmol) wird in Methanol (5 ml) gelöst und 3-Butylen-1-amin (30.5 mg, 0.43 mmol) gelöst in Methanol (5 ml) wird zugegeben. Die Lösung wird 3.5 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von NaBH₄ (24.4 mg, 0.65 mmol) färbt sich die Lösung rot. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht

bei RT gerührt. Nach Zugabe von Wasser (20 ml) und NaOH (12 ml, 1 M wässrige Lösung) wird die nun orange-gelbe Lösung mit DCM (3 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet, abfiltriert und im Vakuum eingengt. Man erhält das Produkt als rot-orangenes Öl.

Ausbeute: 80 mg (0,30 mmol), 57% d.Th.

1H NMR ($CDCl_3$, 400,16 MHz): δ (ppm) = 2.27 (q, 2 H, $CH_2=CH-CH_2-$), 2.70 (t, 2 H, $-NH-CH_2-$), 3.51 (s, 2 H, $Fc-CH_2-NH-$), 4.09 4.18 (m, 9 H, Cp), 5.02 5.12 (m, 2 H, $CH_2=CH-$), 5.73 5.84 (m, 1 H, $CH_2=CH-$); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100,62 MHz): δ (ppm) = 34.2 ($CH_2=CH-CH_2-$), 48.4 ($-NH-CH_2-$), 48.8 ($Fc-CH_2-NH-$), 67.7, 68.4 (Ferrocen-C), 116.4 ($CH_2=CH-$), 136.4 ($CH_2=CH-$); MS (EI) m/z : 269.1 [M^+]; IR (KBr, cm^{-1}): 3261 (w, ν_{NH}), 3078 (w, ν_{Aromat}), 2929 (w, $\nu_{as}CH_2$), 2814 (w, ν_sCH_2), 1639 (s, $\nu_{C=C}$), 1460 (w, δ_{CH} , CH_2).

[(5-Hexenamino)methyl]ferrocen 21

Hex-5-enamin (50 mg, 0,51 mmol) und Ferrocenalddehyd (90 mg, 0,42 mmol) werden in Methanol (4ml) gelöst. Das Reaktionsgemisch wird 3,5 h lang bei RT gerührt. Nach Zugabe von $NaBH_4$ (37 mg, 1,42 mmol) wird das Gemisch 20 h lang gerührt. Nach Hinzufügen von 10 ml dest. Wasser und 3 ml 1 M Natronlauge wird das Gemisch mit DCM extrahiert (4·20 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet, anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Als Produkt erhält man eine gelbe, ölige Flüssigkeit.

Ausbeute: 95 mg (0,32 mmol), 76% d.Th.

1H -NMR ($CDCl_3$, 400,16 MHz,): δ (ppm) = 1.19 (s, 1H, $-NH-$); 1.31-1.47 (m, 6 H, $=CH-CH_2-CH_2-CH_2-$), 1.99 (q, 2H, $-NH-CH_2-CH_2-$), 3.55 (t, 2H, $Fc-CH_2-NH-$), 4.03 (t, 2H, Cp'), 4.04 (s, 5H, Cp), 4.11 (t, 2H, Cp'), 4.92 (m, 2H, $CH_2=CH-$), 5.73 (m, 1H, $CH_2=CH-CH_2-$). ^{13}C (1H)-NMR (100,62 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 26.6 , 29.4 , 33.5 (CH_2), 48,9 ($-NH-CH_2$), 49,3 (1C, $Fc-CH_2-NH-$); 67,6 (2C, Fc C); 68,29 (5C, Fc); 68.31 (2C, Fc B), 86.9 (1C, Fc R), 114.4 (1C, $CH_2=CH-$), 138.6 ($CH_2=CH-$). IR (KBr, cm^{-1}): 3421 (s, ν_{NH}), 3082 (w, ν_{Aromat}), 2926 (w, $\nu_{as}CH_2$), 2855 (w, ν_sCH_2), 1639 (s, $\nu_{C=O}$, Amidbande I), 1456 (w, δ_{CH} , CH_2).

[(6-Heptenamino)methyl] ferrocen 22

Hept-6-enamin (0,18 g, 0,159 mmol) und Ferrocenaldehyd (0,36 mg, 0,167 mmol) werden in Methanol (4 ml) gelöst. Das Gemisch wird 3,5 h lang bei RT gerührt. Nach Zugabe von NaBH₄ (0,09 g, 0,238 mmol) wird das Gemisch 20 h lang gerührt. Zum Gemisch werden 10 ml dest. Wasser und 3,5 ml 1M Natronlauge zugegeben. Nach Extraktion mit DCM (5×20 ml) wird die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die vorhandenen Verunreinigungen werden durch Säulenchromatographie (Laufmittel: CHCl₃/MeOH 1:1) vom Produkt abgetrennt.

Ausbeute: 0,02 g (0,06 mmol) = 38 % d. Th.

¹H-NMR (400,16 MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 1.14-1.47 (m, 7C, -NH-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 1.95-2.0 (q, 2H, CH₂=CH-CH₂-), 2.55 (t, 2H, -NH-CH₂-CH₂-), 3.40 (s, 2H, Fc-CH₂-NH-), 4.03-4.04 (t, 2H, Cp'), 4.05 (s, 5H, Cp), 4.12 (t, 2H, Cp'), 4,9 (m, 2H, CH₂=CH-), 5.74 (m, 1H, CH₂=CH-CH₂-); ¹³C(¹H)-NMR (100,62 MHz, CDCl₃) δ(ppm) = 27.2, 29.2, 30.2, 34.1 (-CH₂-), 49.4 (-NH-CH₂-CH₂-), 49.9 (Fc-CH₂-NH-) 68.2 (Cp'), 68.8 (Cp), 68.9 (Cp'), 87.0 (C-CO), 114.7 (CH₂=CH-), 139.3 (CH₂=CH-CH₂-). **MS** (EI) m/z = 311 [M]⁺; IR (KBr, cm⁻¹): 3425 (s, ν_{NH}), 3095 (w, ν_{Aromat}), 2928 (w, ν_{as}CH₂), 2855 (w, ν_sCH₂), 1640 (s, ν_{Aromat}), 1456 (w, δ_{CH}, CH₂).

[(2,4,6-Tri-tert butylanilin)methyl]ferrocen 23

Ferrocenaldehyd (100 mg, 0,47 mmol) wird in Methanol (10ml) gelöst. Unter Rühren wird 2,4,6-Tri-tert.-butylanilin (112 mg, 0,43 mmol) zugegeben. Nach 24 h wird Natriumborhydrid (24,4 mg, 10,65 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch wird weitere 12 h lang bei RT gerührt. Nach Zugabe von 10 ml Wasser und 10 ml 1 M Natronlauge wird das Reaktionsgemisch mit DCM (3 x 100 ml) extrahiert. Die organischen Phasen werden mit NaHCO₃-Lösung (50 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 111 mg (0,19 mmol), 45% d.Th.

¹H-NMR (d₈-THF, 400,16 MHz): δ(ppm): 2.00 (s, 18 H, (CH₃)₃-), 2.17 (s, 9 H, (CH₃)₃-), 3.86 (s, 2 H, Cp-CH₂), 4.02 (m, 9 H, Fc), 6.70 (s, 2 H, Aromat); ¹³C(¹H)-NMR (d₈-THF, 100,62 MHz): δ(ppm): 20.0 (2 (CH₃)₃), 21.1 ((CH₃)₃), 52.8 (Cp-CH₂), 68.5 (CH, Cp'), 69.2 (Cp), 70.6 (CH, Cp'), 87.3 (C, Cp'), 130.2 (m-C₆H₅), 134.6 (p-C₆H₅), 138.0 (o-C₆H₅), 146.7 (i-C₆H₅). IR (KBr, cm⁻¹): 3089 (w, ν_{Aromat}), 2960 (w,

$\nu_{as}CH_2$), 2872 (w, ν_sCH_2), 1680 (s, ν_{Aromat}), 1619 (s, ν_{Aromat}), 1434 (w, δ_{CH} , CH_2)..
Smp: 98 °C

Bis(ferrocenylmethyl)-but-3-enamin 24

(Ferrocenylmethyl)trimethylammonium iodid (212 mg, 0,55 mmol) wird mit 3-Butenamin (17,75 mg, 0,25 mmol) in 3 ml ACN unter Schutzgas gelöst. Nach Zugabe von K_2CO_3 (0,35 g, 2,5 mmol) wird das Reaktionsgemisch unter Rückfluss 48 h erhitzt. Nach Abkühlen auf RT und Zugabe von Diethylether (20 ml) wird das Reaktionsgemisch abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Feststoff Säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittel Ethylacetat). Man erhält das Produkt als orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 77 mg (0,16 mmol), 30 % d.Th.

1H -NMR ($CDCl_3$, 400,16 MHz): δ (ppm): 5.71 (m, 1 H, $CH_2=CH-$), 4.99 (m, 2 H, $CH_2=CH-$), 4.19 (t, 4 H, Cp'), 4.13 (t, 4 H, Cp'), 4.09 (s, 10 H, Cp), 3.49 (s, 4 H, Fc- CH_2-), 2.4 (t, 2 H, NH- CH_2-), 2.21 (q, 2 H, $CH_2-CH=CH_2$). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100,62 MHz): (ppm) = 136.4 ($CH_2=CH-$), 115.5 ($CH_2=CH-$), 70.3 (Cp'), 68.5 (Cp), 67.9 (Cp'), 52.2 (Fc- CH_2), 31.3 (NH- CH_2-), 30.9 ($CH_2-CH=CH_2$). MS (EI) m/z = 467.0 $[M]^+$; IR (KBr, cm^{-1}): 3091 (w, $\nu_{CH=CH_2}$), 2927 (w, $\nu_{as}CH_2$).

Bis(ferrocenylmethyl)-2,4,6-methyl-anilin 25

(Ferrocenylmethyl)trimethylammonium iodid (112 mg, 0,29 mmol) wird mit 2,4,6-Trimethylanilin (17,5 mg, 0,13 mmol) in 2 ml ACN unter Schutzgas gelöst. Nach Zugabe von K_2CO_3 (0,19 g, 1,35 mmol) wird das Reaktionsgemisch unter Rückfluss 72 h erhitzt. Nach Rühren bei RT für 24 h wird das Reaktionsgemisch abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt aus Hexan umkristallisiert. Man erhält das Produkt als kleine dunkelrote Kristalle.

Ausbeute: 37,80 mg (0,071 mmol), 55% d.Th.

1H -NMR ($CDCl_3$, 400,16 MHz): δ (ppm): 2.17 (s, 9 H, $(CH_3)_3-$), 2.24 (s, 3 H, $(CH_3)_3-$), 3.86 (s, 4 H, Cp- CH_2), 4.02 (m, 18 H, Fc), 6.78 (s, 2 H, Aromat); ^{13}C (1H)-NMR ($CDCl_3$, 100,62 MHz): δ (ppm): 19.5 (2 $(CH_3)_3$), 20.8 ($(CH_3)_3$), 51.4 (Cp- CH_2), 67.6 (CH, Cp'), 68.3 (Cp), 69.7 (CH, Cp'), 86.1 (C, Cp'), 129.3 (*m*- C_6H_5), 134.0 (*p*- C_6H_5), 137.2 (*o*- C_6H_5). IR (KBr, cm^{-1}): 3091 (s, ν_{Aromat}), 2937 (w, ν_sCH_2), 2912 (w, ν_sCH_2), 2841 (w, ν_sCH_2), 1641 (s, ν_{Aromat}), 1483 (w, δ_{CH} , CH_2), 1238. EA: Berechnet

für $C_{26}H_{38}N_2O_2Fe$: C 70.08; H 6.26; N, 2.64. Gemessen: C 69.50; H 6.40; N 2.56, Smp: 129 °C.

ω - ^{13}C -markierte 9-Decensäure

Cyclooctanon (3,08 g, 30,1 mmol), Triethylamin (8 ml, 58,1 mmol) in DMF (50 ml) lösen und mit NaI (4 g) gelöst in Acetonitril (20 ml) versetzen. Unter Argon wird TMSCl (3,1 g, 28,5 mmol) zugeben und bei 90 °C für 24 h erhitzen. Nach 12 h Rühren bei RT wird das dunkelgrüne Reaktionsgemisch mit Petrolether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung ($CHCl_3/MeOH$ 7:1) erhält man das Produkt **26** als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 1,5 g (7,6 mmol), 25% d.Th.

Toluol (2 ml), DCM (2 ml) und **26** (230 mg, 1,16 mmol) werden unter Argon im Eisbad auf 0 °C gekühlt. $ZnEt_2$ (1,9 ml, 1,9 mmol) wird zugegeben. ^{13}C -Markiertes Diiodmethan (0,15 ml, 1,89 mmol), gelöst in 0,2 ml DCM, wird langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch ändert seine Farbe von gelb zu trüb weiß und es kommt zur Gasentwicklung. Nach 2 h langem Rühren des Reaktionsgemisches bei RT werden 4 ml Ammoniumchlorid-Lösung zugegeben. Nach weiteren 10 Rühren bei RT wird die Reaktionslösung mit NH_4Cl/NH_4OH -Lösung (9,5:0,5) und nochmals NH_4Cl -Lösung gewaschen. Nach Trocknen mit $MgSO_4$ wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt **27** wird ohne Aufreinigung weiterverwendet.

Ausbeute: 72 mg (0,35 mmol), 30% d.Th.

$^{13}C(^1H)$ -NMR ($CDCl_3$, 100,62 MHz): δ (ppm): 24.65 (d, $^*CH_2-CH_2$), 25.18, 26.06, 26.45, 29.14, 29.43 (CH_2), 32.54 ($CH_2-C-OTMS$), 58.53 ($^*CH_2-C-OTMS$).

27 (72mg, 0,35 mmol) wird in Aceton/Wasser (2,4 ml/0,2 ml) gelöst. Nach Zugabe von PIDA (100 mg, 0,31 mmol) und Triflat (2 Tropfen) wird das Reaktionsgemisch 16 h lang bei RT gerührt. Nach Zugabe von Wasser (10 ml) wird das Gemisch weitere 10 Min gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit DCM (2 x 50 ml) ausgeschüttelt und die organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man das Produkt **28** als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 44 mg (0,28 mmol), 80% d.Th.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400,16 MHz): δ (ppm): 1.37 (m, 3 H, CH_2), 1.67 (q, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 2.08 (q, 2 H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 2.38 (t, 2 H, $-\text{CH}_2\text{COOH}$), 4.82 - 5.13 (m, 2 H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$), 5.84 (m, 1 H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$), 11.11 (bs, 1 H, OH); $^{13}\text{C}(^1\text{H})\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 100,62 MHz): δ (ppm): 24.58, 28.65, 28.84 (CH_2), 33.65 ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 34.03 (CH_2COOH), 114.28 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 138.91 (d, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 180.29 (COOH).

9-Tris(trimethylsilyl)silyl-nonansäure

TTMSS (4 μL) wird mit Hexan (1 ml) und ω -markierter 8-Nonensäure (2 μL) in einem Quarzröhrchen versetzt. Das Reaktionsgefäß wird unter Rühren 1 d lang mit einer Quecksilber-UV-Lampe bestrahlt. Nach der Bestrahlung wird das Hexan im Vakuum entfernt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400,16 MHz): δ (ppm): 2.35 (t, 2 H, CH_2COOH), 1.48 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 1.15 - 1.40 (m, 10 H, CH_2), 0.59 (m, 1 H, SiCH_2). $^{13}\text{C}(^1\text{H})\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 100,62 MHz): δ (ppm): 7.53 (CH_2Si), 1.14 (6 C, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$), -0.76 (3 C, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$).

11-Tris(trimethylsilyl)silyl-undecensäure

TMSS (0,05 ml, 0,16 mmol) wird mit 10-Undecensäure (0,03 ml, 0,16 mmol) in Hexan (0,2 ml) gegeben und in einem Quarzröhrchen unter Rühren 4 d lang mit UV-Licht bestrahlt. Das Hexan wird im Vakuum entfernt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400,16 MHz): δ (ppm): 0.76 (t, 2H, $\text{Si}-\text{CH}_2-$), 1.2 - 1.4 (m, xx H, $-\text{CH}_2-$), 1.63 (q, 2 H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 2.34 (t, 2 H, $-\text{CH}_2\text{COOH}$), 0.09 - 0.2 (s, 9 H, $-\text{CH}_3$), 10.64 (bs, 1 H, OH). $^{13}\text{C}(^1\text{H})\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 100,62 MHz): δ (ppm): 180.53 (COOH), 34.24 ($-\text{CH}_2\text{COOH}$), 29.52, 29.48, 29.26, 29.18, 29.08 (5 C, $-\text{CH}_2-$), 22.66 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{COOH}$), 14.12 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Si}$), 7.55 (CH_2Si).

Stöber-Partikel

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden Ethanol (200 ml) und Wasser (36 ml) vorgelegt und auf 55°C erwärmt. Nach Einstellung des Temperaturgleichgewichtes werden unter starkem Rühren in jeweils einer

Portion Ammoniumhydroxid (25 %-ig, 10 ml) und TEOS (15 ml) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei 55°C gerührt. Die gebildeten Partikel werden abzentrifugiert und zum Waschen wieder in Wasser mittels Ultraschallbad dispergiert. Nach dem Abzentrifugieren werden die Partikel noch ein weiteres mal mit Wasser und mit Ethanol gewaschen. In einer Schlenkapparatur werden die Partikel bei 100°C im Vakuum 14 Stunden lang getempert.

Die Partikel werden in 3 %-iger Salzsäure suspendiert und 3 h lang unter Rückfluss gekocht. Nach Abzentrifugieren werden die Partikel in Wasser aufgenommen und im Ultraschallbad dispergiert. Dieser Schritt wird nochmal mit Wasser und Ethanol wiederholt. Die Partikel werden mindestens 6 h lang bei 100°C im Vakuum getrocknet. Danach werden sie ohne weitere Analyse weiterverwendet und hydriert.

Hydrierung der Stöber-Partikel^[15]

Die Stöber-Partikel werden in ein Quarzrohr mit Quarzfritte gegeben und senkrecht in einen Röhrenofen gestellt. Von oben wird über einen Dreiwegehahn Vakuum an das Rohr angelegt, unten wird ein 100 ml Zweihalskolben mit Stickstoffhahn befestigt. Unter Vakuum wird das Kieselgel nun in 4 h von RT auf 200°C und schließlich 10 h lang auf 800°C erhitzt. Anschließend wird das Vakuum entfernt und das Quarzrohr vorsichtig mit Argon geflutet. In den Zweihalskolben werden im Argongegenstrom 10 ml Thionylchlorid gegeben. Von oben wird das Quarzrohr über den Dreiwegehahn an einen Blasenähler (100 ml) mit Wasser angeschlossen. Nun wird das Thionylchlorid bei 100°C verdampft und im Argonstrom durch das Quarzrohr (Ofentemperatur 800°C) getragen. Nach Beenden der Reaktion (keine gelben Dämpfe mehr sichtbar) wird der Argonstrom gegen Wasserstoff ausgetauscht. Die Ofentemperatur wird auf 900°C erhöht und 2 h lang gehalten. Danach wird der Ofen abgestellt und die Apparatur kühlt im Wasserstoffstrom auf 700°C ab. Das weitere Abkühlen auf 300°C wird im Argonstrom durchgeführt. Nach Erreichen der 300°C kann der Dreiwegehahn geschlossen werden bis RT erreicht ist.

Ausbeute: 0,7 g

Größenbestimmung: $d_{\text{DLS}}(\text{H}_2\text{O})$: 174 nm

$d_{\text{DLS}}(\text{EtOH})$: 215 nm

d_{REM} : 164 nm

IR-DRIFT (KBr): 2250 (ν_{SiH}), 1300 - 1000 ($\nu_{Si-O-Si}$).

Umsetzung von 9-Decensäure mit Stöber-Partikeln

Hydrierte Stöber-Partikel (350 mg) werden in einem Quarzschlenkkolben im Vakuum bei 100 °C 5 - 12 h lang getrocknet. In einem Ultraschallbad werden die Partikel in trockenem Hexan dispergiert. Nach Zugabe von 9-Decensäure (80 mg, 0,47 mmol) wird das Reaktionsgemisch eine Stunde lang mit Argon entgast. Das Reaktionsgefäß wird unter Rühren von einer 700 W Quecksilber-UV-Lampe 4 d lang bestrahlt. Der Quarzkolben ist dabei etwa 20 cm von der UV-Lampe entfernt. Die Partikel werden durch abzentrifugieren vom Hexan getrennt und in Ethanol dispergiert. Dieser Prozess wird mit Essigsäure und nochmals Ethanol wiederholt. Danach wird das Produkt unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 270 mg

^{13}C CP/MAS-NMR: 27.47 ppm ($-CH_2-$); IR-DRIFT (KBr): 3300 (ν_{SiOH}), 2937 (ν_sCH_2), 2860 (ν_sCH_2), 1710 ($\nu_{C=O}$), 1300 - 1000 ($\nu_{Si-O-Si}$).

Umsetzung von ω - ^{13}C -8-Nonensäure mit fumed silica

Hydriertes fumed silica (400 mg) wird in einem Quarzschlenkkolben im Vakuum bei 100 °C 5 - 12 h lang getrocknet. In einem Ultraschallbad werden die Partikel in trockenem Hexan dispergiert. Nach Zugabe von ^{13}C -markierter 8-Nonensäure (44 mg, 0,28 mmol) wird das Reaktionsgemisch eine Stunde lang mit Argon entgast. Das Reaktionsgefäß wird unter Rühren von einer 700 W Quecksilber-UV-Lampe 4 d lang bestrahlt. Der Quarzkolben ist dabei etwa 20 cm von der UV-Lampe entfernt. Die Partikel werden durch abzentrifugieren vom Lösungsmittel getrennt und in Ethanol dispergiert. Dieser Prozess wird mit Essigsäure und nochmals Ethanol wiederholt. Danach wird das Produkt unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 280 mg

^{13}C CP/MAS-NMR: δ (ppm) = 13.1, 17.6, 24.0, 31.6; IR-Drift (KBr): 3300 (ν_{SiOH}), 2983 ($\nu_{as}CH_3$), 2941 (ν_sCH_2), 2250 (ν_{SiH}), 1629 (ν_{SiOH}).

10-Undecensäure-modifiziertes fumed silica

Hydriertes fumed silica (300 mg) wird in einem Quarztube mit 10-Undecensäure (200 mg, 1,08 mmol) vermischt. Nach 20 Min bei 300 W und Temperaturen bis 140°C werden die Partikel zum Reinigen in Ethanol dispergiert und abzentrifugiert. Dieselbe Vorgehensweise wird mit Essigsäure und nochmal Ethanol angewendet. Die Partikel werden im Vakuum über Nacht getrocknet.

Ausbeute: 330 mg

CP/MAS NMR: 30.43 ppm (-CH₂-); IR-DRIFT (KBr): 3234 (ν_{OH}), 2933 ($\nu_{as}CH_2$), 2860 (ν_sCH_2), 1724 ($\nu_{C=O}$), 1300 - 1000 ($\nu_{Si-O-Si}$).

N-ferrocenoyl-N'- ω -decenoyl-ethylenediamine-modifiziertes fumed silica

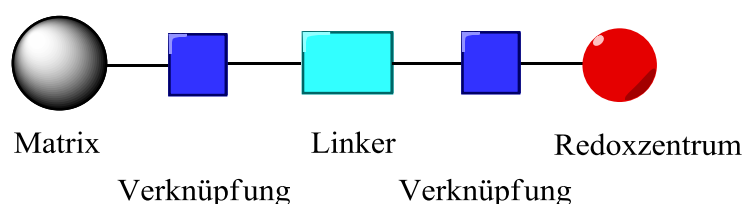
17 (10 mg, 0,024 mmol) wird in DCM (1 ml) gelöst und in einem Quarztube mit hydriertem fumed silica vermischt. Nach Abdampfen des DCM wird das Tube 30 Minuten lang bei 300 W und einer Maximaltemperatur von 120°C mit Mikrowellen bestrahlt. Nach Beenden der Reaktion wird das Reaktionsgemisch mit DCM gewaschen und nicht angebundenes Ferrocenderivat entfernt. Nach Trocknen bei RT erhält man leicht orangefarbene Partikel.

Ausbeute: 270 mg

CP/MAS NMR: 30.83 ppm (-CH₂-), 71.91 ppm (Cp, Cp'); IR-DRIFT (KBr): 3286, 2990 ($\nu_{as}CH_3$), 2932 (ν_sCH_2), 2857 (ν_sCH_2), 1879 ($\nu_{Si-O-Si}$), 1630 (s, $\nu_{C=O}$, Amidbande I), 1542 (s, δ_{NH} , Amidbande II).

6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, das System der modifizierten stationären Phase in der Interphasenchemie näher zu untersuchen und zu erweitern. Hierzu wurde die modifizierte stationäre Phase wie in einem Baukastenprinzip in verschiedene variable Abschnitte eingeteilt.



Im ersten Teil der Arbeit wurde die Verknüpfung zwischen Redoxzentrum Ferrocen und dem Linker untersucht. Dazu wurde eine Reihe von ungesättigten und gesättigten Ferrocenoylamidderivaten dargestellt.

Ferrocencarbonsäure wurde mit Ethylendiamin zum Zwischenprodukt **7** umgesetzt. **7** konnte mit unterschiedlichen aktivierten Carbonsäuren und aktivierten ω -ungesättigten Carbonsäuren zu den Produkten **9** (45%), **10** (50%), **11** (35%), **12** (65%), **13** (45%), **14** (65%), **15** (30%), **16** (60%), **17** (45%) und **18** (45%) umgesetzt werden. Des Weiteren wurde Ferrocencarbonsäure mit $\frac{1}{2}$ Äq. 1,9-Diaminononan zum Bisferrocen **19** (10%) umgesetzt. **18** wurde elektrochemisch vermessen und ergab ein Formalpotential von $E^0 = 171 \pm 2$ mV. Damit liegt es innerhalb der Standardabweichung der Formalpotentiale der anderen Ferrocenoylamide. Die Länge der Alkylkette hat keinen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften der Verbindung, wie die Formalpotentiale von **9** (166 ± 2 mV) und **18** (171 ± 2 mV) zeigen. Auch das Vorhandensein einer Doppelbindung wirkt sich nicht auf die Formalpotentiale aus.

Die direkt angebundene Amidgruppe hat durch den negativen induktiven Effekt einen Einfluss auf das Formalpotential der Ferrocenoylamide. Dadurch wird die Oxidation erschwert und E^0 liegt in ACN etwa 170 mV, in PC etwa 161 mV über dem Formalpotential von Ferrocen.

Neben dem Einfluss der Derivatisierung auf das Formalpotential wurde unter Einbeziehung von Literaturresultaten der Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten betrachtet. Mit Ansteigen des Molekulargewichtes der Derivate nimmt D in ACN

als Lösungsmittel ab, von Verbindung **14** mit $M = 368,25 \text{ g mol}^{-1}$ und $D = 1,7 \pm 0,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ zu Verbindung **18** mit $M = 466,44 \text{ g mol}^{-1}$ und $D = 1,0 \pm 0,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. In PC bleiben die Werte des Diffusionskoeffizienten weitgehend konstant. Für Verbindung **14** findet sich in PC ein D von $1,7 \pm 0,1 \cdot 10^{-6}$. Aufgrund der höheren Viskosität von PC gegenüber ACN sind die Werte für D etwa eine Zehnerpotenz kleiner als in ACN.

Es ergab sich aus den Messungen von Klinkhammer, dass für BisFc **19** im Vergleich zu BisFc **8**, welches eine Ethylenbrücke enthält, eine Aufspaltung der zwei Ferrocensignale erschwert wird. In THF und TBAHFP als Leitsalz konnte nur eine schwache Verbreiterung des Signals festgestellt werden. Dies lässt sich an der vergrößerten Peakpotentialdifferenz von $\Delta E = 72 \pm 5 \text{ mV}$ erkennen. Durch den Wechsel zu einem weniger stark koordinierenden Leitsalz wurde vermutet, dass die Kommunikation zwischen den Ferroceneinheiten verstärkt wird und eine Aufspaltung in zwei Ein-Elektronentransfers erfolgt. Das Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$ bewirkte eine weitere Verbreiterung der Cyclovoltammogramme ($\Delta E = 111 \pm 7 \text{ mV}$), reicht jedoch nicht zur Aufspaltung in zwei separate Peaks aus. Lediglich eine Schulter kann in den Spektren festgestellt werden.

Klinkhammer konnte bei Verbindung **8** unter den Bedingungen THF und $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$ eine Aufspaltung zu zwei Ein-Elektronenreaktionen beobachten. Vergleicht man Verbindung **8** mit Verbindung **19**, so kann man feststellen, dass die Verlängerung der Alkylbrücke eine Kommunikation zwischen den Fc-Einheiten erschwert. Es kann keine vollständigen Aufspaltung der Cyclovoltammogramme erreicht werden.

Neben den Ferrocenoylamiden wurden verschiedene (Ferrocenylmethyl)amine dargestellt. Diese können unterteilt werden in Ferrocenderivate mit sekundären und mit tertiären Aminen.

Von den sekundären (Ferrocenylmethyl)aminen konnten die Verbindungen **20** (57%), **21** (76%), **22** (40%), **23** (45%) dargestellt werden. Dazu wurde Ferrocenaldehyd mit verschiedenen Aminen zu Iminen umgesetzt, welche mit Natriumborhydrid zu Aminen reduziert wurden. Die Amine **20**, **21** und **22** liegen als zähflüssiges Öl vor, **23** und das Ammoniumsalz von **20**·HCl als orangefarbene Feststoffe.

Verbindung **20**·HCl wurde elektrochemisch vermessen, um anhand des Formalpotentials den Einfluss der Aminbindung auf das redoxaktive Ferrocen feststellen zu können. Es ergab sich ein Wert von $E^0 = 150 \text{ mV}$, was eine erschwerte Oxidation im Vergleich zu Ferrocen bedeutet. Ähnliche Ergebnisse

haben z.B. Alvarez et.al. für weitere protonierte Ferrocenamine erhalten.^[84] Dies liegt in der positiven Ladung des quartären Amins begründet. Durch die positive Ladung wird Elektronendichte aus dem aromatischen System des Ferrocens herausgezogen, wodurch eine Oxidation erschwert wird. Dieser Effekt entspricht beinahe dem Einfluss der Carbonylgruppe der Ferrocenoylamide.

Die tertiären Bis(ferrocenylmethyl)amine beinhalten zwei Ferroceneinheiten pro Verbindung. Es wurden die Verbindungen **24** (30%) und **25** (55%) ausgehend von (Ferrocenylmethyl)trimethylammonium-iodid und einem Amin bzw. Anilin synthetisiert.

Durch den großen aromatischen Rest in Verbindung **25** sollte eine Kommunikation zwischen den zwei Fc-Einheiten und somit eine Aufspaltung der Cyclovoltammogramme ermöglicht werden. Die elektrochemische Untersuchungen von **25** ergab ein Formalpotential von $E^0 = 3 \pm \text{mV}$. Dieser Wert unterscheidet sich sehr von den Formalpotentialen des sekundären (Ferrocenylmethyl)amins **20**·HCl und den Werten der Ferrocenoylamide. Dies liegt am schwächeren Einfluss des Amins, da durch den Aromaten Elektronendichte am Stickstoff abgezogen wird. So kann der positive induktive Effekt der Alkylgruppe sich stärker auswirken und das Formalpotential liegt im selben Potentialbereich wie nicht-substituiertes Ferrocen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Verknüpfung zwischen fester Matrix und Linker näher betrachtet.

Hierbei sollte neben der weit verbreiteten photochemischen Anbindung die Möglichkeit einer thermischen Anbindung mittels Mikrowelle untersucht werden.

Um die Mechanismen der photochemischen Anbindung besser verstehen zu können, wurde eine ¹³C-markierten ω -ungesättigten Carbonsäure in einer dreistufigen Synthese dargestellt. Ausgehend von Cyclooctanon wurde mit TMSCl der Enoether **26** synthetisiert. Dieser wurde mit ¹³C-markiertem Diiodmethan zum Bicyclus **27** umgesetzt. Nach Spaltung mit Diacetyiodbenzol und Entschützung der Säuregruppe wurde die ¹³C-markierte ω -ungesättigte Nonensäure **28** erhalten.

In einer Modellreaktion mit TTMSS sollte die photochemische Anbindung der ¹³C-markierten Säure getestet werden. Das Produkt konnte NMR-spektroskopisch untersucht werden, und die Markierung wurde durch ein sehr intensives Signal bei 7.6 ppm identifiziert. Dies unterstützt eine Interpretation von modifizierten Partikeln.

Die Anbindung der ^{13}C -markierten Säure **28** an fumed silica konnte allerdings nicht realisiert werden. Es kam zu einer unerwünschten Nebenreaktion und so zur Polymerisation der Säure in Lösung. Lediglich minimale adsorbierte Reste des Polymers wurden im Festkörper- ^{13}C -Spektrum festgestellt. Durch Analytik des Überstandes nach Waschen der Partikel, konnte die polymerisierte markierte Säure im NMR spektroskopisch untersucht werden. Da kein einzelnes intensives Signal, sondern im Alkylbereich zwischen 20 ppm und 40 ppm mehrere Signale ähnlicher Intensität festgestellt wurden, bestätigte sich der Verdacht der Polymerisation. Die ^{13}C -Markierung hat sich so innerhalb des Polymers verteilt.

Bei der thermischen Anbindung mittels Mikrowellen konnte die Anbindung sowohl von ungesättigter Carbonsäure, als auch von ungesättigten Ferrocenoylamiden an fumed silica erreicht werden. Da die Reaktionszeiten nur im Stundenbereich liegen und keine Polymerreaktionen als Nebenreaktionen auftraten, könnte die thermische Anbindung mittels Mikrowelle als sinnvolle Alternative bei der Anbindung an Silicaoberflächen angesehen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039-1040.
- [2] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632-635.
- [3] A. Haaland, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 415-422.
- [4] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **1952**, *7b*, 377-379.
- [5] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125-2126.
- [6] A. Lewandowski, L. Waligora, M. Galinski, *Electroanalysis* **2009**, *21*, 2221-2227.
- [7] Q. Li, C.-H. Ding, X.-L. Hou, L.-X. Dai, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1080-1083.
- [8] Y. Ohtsuka, T. Yamakawa, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 2323-2331.
- [9] C. K. A. Gregson, V. C. Gibson, N. J. Long, E. L. Marshall, P. J. Oxford, A. J. P. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7410-7411.
- [10] N. Plumeré, B. Speiser, *Electrochim. Acta* **2007**, *53*, 1244-1251.
- [11] E. Lindner, T. Schneller, F. Auer, H. A. Mayer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2288-2309.
- [12] E. Lindner, A. Baumann, P. Wegner, H. A. Mayer, U. Reinohl, A. Weber, T. S. Ertel, H. Bertagnolli, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1655-1662.
- [13] C. Stella, S. Rudaz, J. Veuthey, A. Tchaplá, *Chromatographia* **2001**, *53*, S113-S131.
- [14] E. J. Kwon, T. G. Lee, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 4732-4737.
- [15] N. Plumeré, B. Speiser, H. A. Mayer, D. Joosten, L. Wesemann, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 936-946.
- [16] J. E. Lim, C. B. Shim, J. M. Kim, B. Y. Lee, J. E. Yie, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3927-3930.
- [17] T. Tao, G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3118-3126.
- [18] R. Jiang, Y. Zhang, Y.-C. Shen, X. Zhu, X.-P. Xu, S.-J. Ji, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 4073-4078.
- [19] N. Husken, G. Gasser, S. D. Koster, N. Metzler-Nolte, *Bioconjugate Chem.* **2009**, *20*, 1578-1586.
- [20] J. M. Casas-Solvas, E. Ortiz-Salmeron, I. Fernandez, L. Garcia-Fuentes, F. Santoyo-Gonzalez, A. Vargas-Berenguel, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8146-8162.
- [21] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62-69.
- [22] J. M. Buriak, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1271-1308.
- [23] J. E. Sandoval, J. J. Pesek, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 2634-2641.
- [24] D. Rechavi, M. Lemaire, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2493-2496.
- [25] N. Plumeré, Dissertation, Universität Tübingen, **2009**.
- [26] A. Ruff, Diplomarbeit, Universität Tübingen, **2008**.
- [27] N. Plumeré, A. Ruff, B. Speiser, V. Feldmann, H. A. Mayer, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *368*, 208-219.
- [28] N. Subramanian, R. Schmidt, P. M. Wood-Adams, C. E. DeWolf, *Langmuir* **2010**, *26*, 18628-18630.
- [29] F. Faglioni, M. Blanco, W. A. Goddard, D. Saunders, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1714-1721.
- [30] I. E. Marko, S. Sterin, O. Buisine, G. Mignani, P. Branlard, B. Tinant, J.-P. Declercq, *Science* **2002**, *298*, 204-207.
- [31] B. Kopping, C. Chatgililoglu, M. Zehnder, B. Giese, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3994-4000.
- [32] M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3145-3155.
- [33] F. Effenberger, G. Götz, B. Bidlingmaier, M. Wezstein, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 2462-2464.
- [34] C. Coletti, A. Marrone, G. Giorgi, A. Sgamellotti, G. Cerofolini, N. Re, *Langmuir* **2006**, *22*, 9949-9956.
- [35] T. K. Mischki, G. P. Lopinski, D. D. M. Wayner, *Langmuir* **2009**, *25*, 5626-5630.

- [36] N. Fukaya, H. Yamashita, H. Haga, T. Tsuchimoto, S.-y. Onozawa, T. Sakakura, H. Yasuda, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 825-828.
- [37] N. Plumeré, B. Speiser, B. Dietrich, K. Albert, J. J. Pesek, M. T. Matyska, *Langmuir* **2009**, 25, 13481-13487.
- [38] Y. L. Zhong, S. L. Bernasek, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8118-8121.
- [39] B. Rijkssen, B. van Lagen, H. Zuilhof, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4998-5008.
- [40] S. Calder, A. Boies, P. Lei, S. Girshick, J. Roberts, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 2917-2921.
- [41] C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6250-6284.
- [42] A. Procopio, G. De Luca, M. Nardi, M. Oliverio, R. Paonessa, *Green Chem.* **2009**, 11, 770-773.
- [43] N. García, E. Benito, J. Guzmán, R. de Francisco, P. Tiemblo, *Langmuir* **2010**, 26, 5499-5506.
- [44] R. Boukherroub, A. Petit, A. Loupy, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 13459-13462.
- [45] R. L. Cox, T. W. Schneider, M. D. Koppang, *Anal. Chim. Acta* **1992**, 262, 145-159.
- [46] G. Riveros, G. Gonzalez, B. Chornik, *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, 21, 25-32.
- [47] A. Baramee, A. Coppin, M. Mortuaire, L. Pelinski, S. Tomavo, J. Brocard, *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, 14, 1294-1302.
- [48] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823-840.
- [49] B. Speiser, *Chem. in uns. Zeit* **1981**, 15, 21-26.
- [50] B. Speiser, *Chem. in uns. Zeit* **1981**, 15, 62-67.
- [51] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, 36, 706-723.
- [52] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* **1966**, 38, 1406.
- [53] S. M. Khor, G. Liu, C. Fairman, S. G. Iyengar, J. J. Gooding, *Biosens. Bioelectron.* **2011**, 26, 2038-2044.
- [54] K. A. Mahmoud, Y. T. Long, G. Schatte, H. B. Kraatz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 173-180.
- [55] H. Zhao, T. R. Burke, *Tetrahedron* **1997**, 53, 4219-4230.
- [56] L. A. Carpino, A. Elfaham, F. Albericio, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 3561-3564.
- [57] G. J. Ho, K. M. Emerson, D. J. Mathre, R. F. Shuman, E. J. J. Grabowski, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 3569-3570.
- [58] C. Wolff, Zulassungsarbeit, Universität Tübingen, **2010**.
- [59] J. Janisch, Zulassungsarbeit, Universität Tübingen, **2010**.
- [60] R. Klinkhammer, Zulassungsarbeit, Universität Tübingen, **2011**.
- [61] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Georg Verlag, **2005**.
- [62] A. Mandelbaum, M. Cais, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 5, 3847-3852.
- [63] V. Rapić, N. Filipović-Marinić, *Org. Mass. Spectrom.* **1985**, 20, 104-109.
- [64] D. P. Valencia, F. J. González, *J. Electroanal. Chem.* **2012**, 681, 121-126.
- [65] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, John Wiley & Sons, **1997**.
- [66] M. Scheurer, unveröffentlicht, Universität Tübingen, **2010**.
- [67] R. Klinkhammer, unveröffentlicht, Universität Tübingen, **2012**.
- [68] F. Barrière, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3980-3989.
- [69] A. Donoli, A. Bisello, R. Cardena, F. Benetollo, A. Ceccon, S. Santi, *Organometallics* **2011**, 30, 1116-1121.
- [70] R. S. Nicholson, *Analytical Chemistry* **1965**, 37, 1351-1355.
- [71] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 490-502.
- [72] P. Cassoux, R. Dartiguepeyron, P. L. Fabre, D. De Montauzon, *Electrochim. Acta* **1985**, 30, 1485-1490.
- [73] M. Scheurer, Zulassungsarbeit, Universität Tübingen, **2010**.
- [74] V. D. Parker, *Electrochim. Acta* **1973**, 18, 519-524.
- [75] J. Janisch, A. Ruff, B. Speiser, C. Wolff, J. Zigelli, S. Benthin, V. Feldmann, H. Mayer, *J. Solid State Electrochem.* **2011**, 15, 2083-2094.
- [76] D. R. H. Lide, *Handbook of Organic Solvents*, CRC, Boca Raton, **1995**.
- [77] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1906**, 324, 289-306.
- [78] J. J. Brophy, P. S. Clezy, C. W. F. Leung, P. L. Robertson, *J. Chem. Ecol.* **1993**, 19, 2183-2192.

- [79] W. E. Geiger, Kissinger, P. T., Heinemann, W. R. (Hrsg.), *Electrode Mechanisms, Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, Vol. 2*, Marcel Dekker, **1996**.
- [80] D. Astruc, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 383-391.
- [81] M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*.
- [82] W. Kaim, A. Klein, M. Glöckle, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 755-763.
- [83] M. Herberhold, M. Ellinger, W. Krennitz, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *241*, 227-240.
- [84] J. Alvarez, A. E. Kaifer, *Organometallics* **1999**, *18*, 5733-5734.
- [85] J. Alvarez, Y. Ni, T. Ren, A. E. Kaifer, *J. Supramol. Chem.* **2001**, *1*, 7-16.
- [86] J. T. Pennie, T. I. Bieber, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 3535-3538.
- [87] T. Moriuchi, T. Hirao, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 5099-5101.
- [88] J. Schäfer, Diplomarbeit, Universität Tübingen, **2007**.
- [89] H. O. House, L. J. Czuba, M. Gall, H. D. Olmstead, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2324-2336.
- [90] J.-M. Lin, B.-S. Liu, *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 739-749.
- [91] I. Ryu, T. Aya, S. Otani, S. Murai, N. Sonoda, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *321*, 279-290.
- [92] J. Furukawa, N. Kawabata, *Adv. Organometal. Chem.* **1974**, *12*, 83-134.
- [93] H. E. Simmons, E. P. Blanchard, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1347-1356.
- [94] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie: Grundlagen, Verbindungsklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur*, Thieme, **2012**.
- [95] J. M. Kanabus-Kaminska, J. A. Hawari, D. Griller, C. Chatgililoglu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5267-5268.
- [96] C. Chatgililoglu, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 188-194.
- [97] M. Lesage, J. A. M. Simoes, D. Griller, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5413-5414.
- [98] M. Zlotorzynska, H. Zhai, G. M. Sammis, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5083-5086.
- [99] K. J. Kulicke, B. Giese, *Synlett* **1990**, *1990*, 91-92.
- [100] Y. Fu, T.-Q. Yu, Y.-M. Wang, L. Liu, Q.-X. Guo, *Chin. J. Chem.* **2006**, *24*, 299-306.
- [101] D. R. Jennison, J. P. Sullivan, P. A. Schultz, M. P. Sears, E. B. Stechel, *Surf. Sci.* **1997**, *390*, 112-118.
- [102] H.-y. Ko, H.-W. Lee, J. Moon, *Thin Solid Films* **2004**, *447-448*, 638-644.
- [103] G. J. Eppert, *HPLC Troubleshooting*, Separation Service, **2003**.
- [104] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/fluka/52760?lang=de®ion=DE>.
- [105] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/34865?lang=de®ion=DE>.
- [106] M. M. Mojtahedi, M. Saeed Abaee, M. M. Heravi, F. K. Behbahani, *Monatsh. Chem.* **2007**, *138*, 95-99.

7 Anhang

7.1 Cyclovoltammetrische Messdaten

7.1.1 [2-(Tridec-12-enamido)ethyl] carbamoyl]-ferrocen 18

Tab. 7.1: Exp. Messwerte von **18** in ACN: Oxidationspotentiale E_p^{ox} in mV

v / mVs^{-1}	c / mM			
	0,042	0,0825	0,1214	0,1588
20	205	205	205	209
50	204	204	206	207
100	204	208	207	208
200	208	205	206	210
500	205	205	207	210
1000	204	204	206	210
1992,537	201	203	210	213
4995,039	204	205	210	217
10086,21	204	208	217	217
20231,06	208	213	223	230
49367	216	221	236	236,
100700	226	226	246	256

Tab. 7.2: Exp. Messwerte von **18** in ACN: Reduktionspotentiale E^{red} in mV

v / mVs^{-1}	c / mM			
	0,042	0,0825	0,1214	0,1588
20	133	132	136	139
50	136	136	137	141
100	136	131	139	140
200	131	136	138	139
500	135	136	138	141
1000	137	137	139	143
1992,537	138	139	143	145
4995,039	138	138	143	145
10086,21	139	139	143	145
20231,06	138	138	142	144
49367	135	135	135	140
100700	135	135	145	145

Tab. 7.3: Exp. Messwerte von **18** in ACN: Oxidationspeakströme i_p^{ox} in μA

v / mVs^{-1}	c / mM			
	0,042	0,0825	0,1214	0,1588
20	0,2661	0,5596	0,8477	1,164
50	0,4221	0,8674	1,327	1,806
100	0,5943	1,222	1,867	2,537
200	0,8414	1,732	2,634	3,581
500	1,354	2,766	4,188	5,69
1000	1,931	3,982	6,027	8,161
1992,537	2,838	5,82	8,819	11,96
4995,039	5,041	10,24	15,34	20,61
10086,21	8,503	16,41	24,14	31,94
20231,06	12,88	24,9	36,32	47,45
49367	24,1	45,32	63,69	99,38
100700	35,98	65,12	94,54	119,9

Tab. 7.4: Exp. Messwerte von **18** in ACN: Reduktionspeakströme i_p^{red} in μA

v / mVs^{-1}	c / mM			
	0,042	0,0825	0,1214	0,1588
20	-0,1379	-0,2365	-0,3406	-0,5108
50	-0,2847	-0,5786	-0,8758	-1,165
100	-0,413	-0,8373	-1,274	-1,715
200	-0,5969	-1,211	-1,825	-2,468
500	-0,9655	-1,946	-2,916	-3,938
1000	-1,422	-2,866	-4,297	-5,793
1992,537	-2,2	-4,352	-6,455	-8,61
4995,039	-4,11	-7,973	-11,74	-15,46
10086,21	-6,971	-12,92	-18,51	-24
20231,06	-10,16	-19,19	-27,35	-35,02
49367	-18,68	-34,78	-48,82	-79,51
100700	-28,14	-49,15	-70	-88,32

7.1.2 [(3-Butenamino)methyl]ferrocen 16

Tab. 7.5: Exp. Messwerte von 16 in ACN: Oxidationspeakpotentiale E_p^{ox} in mV

v / mVs ⁻¹	c (BisFc) / mM			
	0,0534	0,1048	0,1542	0,2018
20	196	195	200	215
50	194	192	199	209
100	192	191	198	207
200	191	190	197	210
500	195	188	197	207
1000	187	186	196	209
1992,537	185	187	196	207
5037,736	175	182	195	207
10269,23	163	181	192	210
20538,46	148	178	192	212
50350	153	173	198	218
99769	163	184	204	225

Tab. 7.6: Exp. Messwerte von 16 in ACN: Reduktionspeakpotentiale E_p^{red} in mV

v / mVs ⁻¹	c (BisFc) / mM			
	0,0534	0,1048	0,1542	0,2018
20	120	118	119	124
50	120	118	124	132
100	119	117	123	132
200	117	116	122	129
500	115	112	121	129
1000	111	112	120	128
1992,537	107	109	118	129
5037,736	100	104	115	125
10269,23	85	98	108	119
20538,46	73	90	101	116
50350	47	77	82	102
99769	18	49	69	90

Tab. 7.7: Exp. Messwerte von **16** in ACN: Oxidationspeakströme i_p^{ox} in μA

v / mVs^{-1}	$c (\text{BisFc}) / \text{mM}$			
	0,0534	0,1048	0,1542	0,2018
20	0,2299	0,4237	0,7208	1,065
50	0,3557	0,6626	1,139	1,58
100	0,4971	0,9305	1,592	2,185
200	0,7112	1,309	2,233	3,077
500	1,104	2,064	3,526	4,813
1000	1,622	3,017	5,079	6,926
1992,537	2,418	4,422	7,413	10,1
5037,736	4,347	7,732	12,7	17,03
10269,23	7,24	13,23	19,45	25,6
20538,46	12,13	20,86	29,71	38,43
50350	24,47	40,18	54,12	66,46
99769	41,36	66,79	87,07	105,3

Tab. 7.8: Exp. Messwerte von **16** in ACN: Reduktionspeakströme i_p^{red} in μA

v / mVs^{-1}	$c (\text{BisFc}) / \text{mM}$			
	0,0534	0,1048	0,1542	0,2018
20	-0,09756	-0,1649	-0,1873	-0,2877
50	-0,2114	-0,3538	-0,5545	-0,757
100	-0,323	-0,5824	-0,9398	-1,251
200	-0,4885	-0,88	-1,443	-1,915
500	-0,7824	-1,442	-2,394	-3,205
1000	-1,246	-2,196	-3,594	-4,81
1992,537	-2,003	-3,445	-5,535	-7,247
5037,736	-3,868	-6,474	-10,03	-12,99
10269,23	-6,69	-11,31	-15,56	-19,78
20538,46	-10,71	-17,67	-23,61	-29,59
50350	-20,19	-31,87	-41,56	-49,17
99769	-33,21	-49,98	-63,15	-74,39

7.1.3 (Diferrocenylmethyl)-2,4,6-methyl-anilin 18

Tab. 7.9: Exp. Messwerte von **18** in ACN: Oxidationspeakpotentiale E_p^{ox} in mV

v / mVs ⁻¹	c (BisFc) / mM			
	0,0302	0,0586	0,0855	0,1109
20	65	65	62	59
50	60	59	59	58
100	59	59	59	59
200	59	59	58	59
500	61	60	58	59
1000	60	58	59	59
1992,537	59	59	59	59
5037,736	57	58	59	60
10269,23	60	61	62	65
20538,46	65	65	67	69
50350	73	73	78	78
99769	87	87	98	98

Tab. 7.10: Exp. Messwerte von **18** in ACN: Reduktionspeakpotentiale E_p^{red} in mV

v / mVs ⁻¹	c (BisFc) / mM			
	0,0302	0,0586	0,0855	0,1109
20	-65	-66	-65	-66
50	-63	-64	-63	-61
100	-64	-64	-64	-64
200	-63	-64	-64	-64
500	-61	-63	-63	-64
1000	-63	-63	-64	-64
1992,537	-61	-61	-61	-64
5037,736	-57	-61	-61	-64
10269,23	-60	-64	-65	-67
20538,46	-61	-66	-68	-72
50350	-68	-68	-73	-78
99769	-68	-79	-85	-85

Tab. 7.11: Exp. Messwerte von 18 in ACN: Oxidationspeakströme i_p^{ox} in μA

v / mVs^{-1}	$c (\text{BisFc}) / \text{mM}$			
	0,0302	0,0586	0,0855	0,1109
20	0,4868	0,9705	1,46	1,93
50	0,7206	1,466	2,196	2,972
100	1,023	2,047	3,07	4,119
200	1,447	2,878	4,313	5,794
500	2,236	4,483	6,745	9,125
1000	3,182	6,439	9,659	12,97
1992,537	4,608	9,163	13,85	18,63
5037,736	7,695	15,26	22,9	30,64
10269,23	11,91	23,07	34,25	45,36
20538,46	16,91	32,87	48,98	64,72
50350	28,3	53,63	76,56	100,5
99769	43,22	82,12	116,7	150,8

Tab. 7.12: Exp. Messwerte von 16 in ACN: Reduktionspeakströme i_p^{red} in μA

v / mVs^{-1}	$c (\text{BisFc}) / \text{mM}$			
	0,0302	0,0586	0,0855	0,1109
20	-0,2008	-0,3732	-0,5634	-0,7512
50	-0,463	-0,8738	-1,418	-1,932
100	-0,7569	-1,504	-2,25	-3,012
200	-1,098	-2,166	-3,236	-4,33
500	-1,754	-3,445	-5,165	-6,927
1000	-2,537	-5,02	-7,408	-9,955
1992,537	-3,74	-7,189	-10,82	-14,46
5037,736	-6,325	-12,39	-18,38	-24,45
10269,23	-9,722	-18,55	-27,2	-35,88
20538,46	-13,24	-25,79	-38,32	-50,47
50350	-20,91	-39,62	-58,46	-77,27
99769	-29,41	-61,46	-89,13	-115