

**SYNTHESE UND UNTERSUCHUNG NEUER
HETERODINUKLEARER KOMPLEXE**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin Kathrin Merz
aus Halle / Saale

-2003-

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin Kathrin Merz

aus Halle / Saale

-2003-

Tag der mündlichen Prüfung: 04. Juli 2003

SYNTHESE UND UNTERSUCHUNG NEUER HETERODINUKLEARER KOMPLEXE

Gutachter: Prof. Dr. Peter Comba
Prof. Dr. Roland Krämer

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2000 bis Mai 2003 unter der Betreuung von Prof. Dr. Peter Comba am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt.

Hiermit erkläre ich an Eides statt, diese Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt zu haben.

Heidelberg, 22. Mai 2003

*Wenn du nicht mehr weißt, wohin du gehst,
dann dreh dich um und betrachte, woher du kommst.
(Senegalesisches Sprichwort)*

Für Michael

VIELEN DANK AN...

Prof. Dr. Peter Comba, dem Betreuer dieser Arbeit, für die interessante Themenstellung sowie wertvolle Anregungen, die großzügige Unterstützung und die gewährten Freiheiten,

Prof. Dr. G. Linti und **Dr. H. Pritzkow** für die Aufnahme und Lösung der Kristallstrukturen,

Dr. F. Renz für die Aufnahme der Mössbauer-Spektren,

den Mitgliedern des **Arbeitskreises Comba** für die angenehme Atmosphäre im Labor, im besonderen **Michael Merz**, **Marion Kerscher** und **Jochen Bautz** für die netten Kaffeepausen. Zudem danke ich **Carlos Lopez de Laorden** für die Aufnahme der ESR-Spektren, **Jochen Bautz** für seinen Einsatz als Bote für Mössbauer-Proben, **Shigemasa Kuwata** für seine Hilfe bei den ersten Titrationsen und **Dr. André Daubinet** für die Durchführung der MM-Rechnung,

allen **Mitarbeitern des Chemischen Instituts**, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben,

meinen Forschungspraktikanten **Nora Härdle** und **Sirus Zarbakhsh** für ihre wertvolle Mitarbeit sowie

Marlies von Schoenebeck-Schilli und **Karin Stelzer** für ihre Hilfe in bürokratischen Angelegenheiten und das Verlängern meiner Arbeitsverträge.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinem Vater und meinem Onkel, **Theodor und Georg Wawrok**, für ihre Unterstützung während meines Studiums, besonders aber für ihr immerwährendes und aufrichtiges Interesse an allem, was mich betrifft.

Mein großer Dank geht an meinen Mann **Michael** für wertvolle Diskussionen bei chemischen Problemen, für die Hilfe mit störrischen Computern und undurchschaubaren Programmen und für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Am meisten aber möchte ich mich bedanken für die wunderbare Veränderung, die mein Leben durch Dich erfahren hat.

INHALTSVERZEICHNIS

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	III
1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Ruthenium(II)-Bipyridin-Systeme	2
2.1 KENNTNISSTAND	2
2.1.1 2,2'-Bipyridin-Systeme als Sensoren für geladene Gastmoleküle	3
2.1.2 Ruthenium(II)-2,2'-Bipyridin-Systeme in der Photoreduktion von CO ₂	6
2.1.3 3,3'-Diamino-2,2'-bipyridin als Ligandbaustein für heteronukleare Komplexe	9
2.2 SYNTHESE VON RUTHENIUM(II)-BIPYRIDIN-SYSTEMEN	13
2.2.1 Synthesestrategien	13
2.2.2 Durchgeführte Reaktionen und Diskussion der Ergebnisse	14
3. Heterodinukleare Ferrocen- und Ruthenocensysteme	25
3.1 KENNTNISSTAND: ELEKTRONISCHE KOMMUNIKATION	25
3.1.1 Wege der intramolekularen elektronischen Kommunikation	26
3.1.2 Spektroskopische Nachweismethoden	27
3.1.3 Ferrocen-basierte Ligandsysteme	30
3.1.4 Ruthenocen-basierte Ligandsysteme	37
3.2 LIGANDSYNTHESEN	38
3.3 KOMPLEXSYNTHESE UND –STRUKTUREN	48
3.3.1 Komplexe von Fc _{mac} und Rc _{mac}	48
3.3.2 Eisenkomplexe von Fc _{mac}	52
3.3.3 Eisenkomplexe von Fc(AP) ₂ , FcAP und FcN _{im} (OH) ₄	53
3.3.4 Komplexe von RcDET und Rc(ED)Rc	54
3.4 SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN DER KOMPLEXE	55
3.4.1 Cyclovoltammetrie	55
3.4.2 IR-Spektroskopie	60
3.4.3 ESR-Spektroskopie	61
3.4.4 UV-Vis-Spektroskopie	62
3.4.5 ⁵⁷ Fe-Mössbauer-Spektroskopie	64

3.5	POTENTIOMETRISCHE TITRATIONEN	74
3.5.1	Protonierungskonstanten	74
3.5.2	Komplexstabilitäten	80
4.	Zusammenfassung	91
5.	Ausblick	98
6.	Experimenteller Teil	100
6.1	ALLGEMEINES	100
6.2	RUTHENIUM(II)-BIPYRIDIN-SYSTEME	102
6.3	FERROCEN- UND RUTHENOCENSYSTEME	110
6.3.1	Ligandsynthese	110
6.3.2	Synthese der Komplexe	124
7.	Literaturverzeichnis	133
8.	Verzeichnis der synthetisierten Liganden	140
9.	Anhang	141

VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Abb.	Abbildung
abs.	absolutiert
AP	3-Amino-1-propanol
bipy	2,2'-Bipyridin
Boc	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl
bs	verbreitertes Signal (NMR)
BuLi	Butyllithium
Cp	Cyclopentadienyl-
CV	Cyclovoltammetrie
Cyclam	1,4,7,11-Tetraazacyclotetradecan
d	Dublett (NMR)
δ	chemische Verschiebung (NMR), Isomerieverschiebung (Mössbauer)
dabipy	3,3'-Diamino-2,2'bipyridin
DC	Dünnschichtchromatographie
DET	Diethylentriamin
DMF	Dimethylformamid
ϵ	Extinktionskoeffizient
$E_{1/2}$	Halbzellenpotential
ED	Ethylendiamin
EE	Essigsäureethylester
eq	Äquivalent(e)
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl-
FAB	Fast Atom Bombardement
Fc	Ferrocen
ges.	gesättigte(n)
h	Stunde(n)
hs	high spin
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz
IR	Infrarot-Spektroskopie

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR)
K	Kelvin
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
ls	low spin
m	Multiplett (NMR), mittel (IR)
Me	Methyl-
min	Minute(n)
mV	Millivolt
NMR	Magnetische Kernresonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
ppm	<i>parts per million</i>
Rc	Ruthenocen
R _f	Retentionsfaktor (DC)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR), stark (IR)
t	Triplett (NMR)
2,3,2-tet	
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
w	schwach (weak, IR)

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Seit mehr als zwei Jahrzehnten wird die chemische Forschung durch viele Themen bestimmt, die die Grenzen zwischen Anorganischer, Organischer und Physikalischer Chemie sowie zwischen der Chemie und der Biologie aufheben. Unter dem Begriff der ‚molekularen Erkennung‘ werden Systeme studiert, die spezifische und geplante Wechselwirkungen mit bestimmten neutralen Molekülen oder geladenen Ionen eingehen können. Beispielsweise bieten makrocyclische Verbindungen gute Bindungsmöglichkeiten für eine Vielzahl an Gastmolekülen und -ionen [1]. Nach den ersten Arbeiten von Pedersen [2] und Curtis [3] erfuhr das Feld der heute als ‚Wirt-Gast‘- oder ‚supramolekular‘ bezeichneten Chemie eine enorme Entwicklung [4]. In diesem Zusammenhang nutzt man auch die Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen. Deren Reaktivität zeichnet sich durch Redoxvorgänge am Metallzentrum aus; so können oxidierte und / oder reduzierte Verbindungen unterschiedliche Eigenschaften haben [5, 6].

Ferrocen ist aufgrund seiner reversiblen Redoxchemie und der Leichtigkeit, mit der die Cyclopentadienylliganden substituiert werden können, der am meisten verwendete redox-aktive Rezeptor in funktionalisierten Makrocyclen. Schon seit Ende der 80er Jahre galt das Interesse der Forscher dem Design molekularer Systeme, in denen eine Ferroceneinheit einen Substituenten enthält, der Metalle binden kann [7-9]. Auf diese Weise können beispielsweise molekulare Schalter oder Sensoren, in denen durch die Bindung eines Metalls eine Änderung des Redoxpotentials der Ferroceneinheit ausgelöst wird, entstehen.

Das Konzept der ‚Konformationsänderungen‘, die durch die Bindung eines Substrates hervorgerufen werden, ist für viele biologische Systeme charakteristisch [10] und konnte auf andere chemische Prozesse übertragen werden. Rebek prägte in seinen Arbeiten für solche Phänomene den Begriff ‚allosterische Effekte‘ [11]. Er zeigte in diesem Zusammenhang, dass beispielsweise die kooperative Bindung von Metallen in 3,3'-disubstituierten 2,2'-Bipyridinen durch Konformationsänderungen erklärt werden kann [12].

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neue Ligandensysteme für den Aufbau von heterodinuklearen Komplexen zu synthetisieren und diese mittels spektroskopischen und elektrochemischen Methoden auf eine elektronische Kommunikation und einen kooperativen Effekt zwischen den beiden Metallzentren zu untersuchen. Die Grundlage bildeten zwei unterschiedliche Systeme:

Zum einen sollten stickstoffhaltige makrocyclische und offenkettige Liganden, die eine Ferrocen- bzw. Ruthenoceneinheit enthalten, aufgebaut werden. Diese redox-aktiven Rezeptoren sind durch die Anwesenheit von N-Donoren für die Koordination von Übergangsmetallen prädestiniert. Mittels Titrationsexperimenten sollte die Eignung dieser Liganden als selektive Sensoren für bestimmte Metalle untersucht werden. Die korrespondierenden Komplexe sollten auf eine Wechselwirkung zwischen den Metallzentren untersucht werden.

Zum zweiten sollten ausgehend von 3,3'-Diamino-2,2'-bipyridin (**dabipy**) stickstoffhaltige offenkettige Liganden, synthetisiert sowie die 2,2'-Bipyridineinheit in ein tetraazamakrocyclisches Gerüst integriert werden. Beide Systeme generieren zwei verschiedene Koordinationsstellen für unterschiedliche Übergangsmetalle.

2 RUTHENIUM(II)-BIPYRIDIN-SYSTEME

2.1 Kenntnisstand

Photochemisch aktive Polypyridylkomplexe haben sich in den letzten Jahrzehnten zu einem wichtigen Forschungsgebiet entwickelt [13-15]. Besonders $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (bipy = 2,2'-Bipyridin) wurde wegen seiner langlebigen angeregten Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT) Zustände und seiner besonderen Fähigkeit, Elektronentransfer-Reaktionen einzugehen, intensiv erforscht [16, 17]. Polynukleare Systeme, die die $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ -Einheit enthalten, sind sehr interessant, da sie effiziente intramolekulare Elektronen- und Energietransfersysteme aufbauen [15]. Es wurden zudem viele Multikomponenten-Systeme (supramolekulare Systeme) entwickelt und ihre Photo- und Redox Eigenschaften untersucht [18]. Die meisten Forschungen konzentrieren sich indes auf die grundlegenden photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften dieser Verbindungen [19, 20]. Diese polynuklearen Systeme wurden aber auch zum Aufbau von funktionellen Materialien [21] wie z. B. molekulare Schalter [22, 23] oder Metallopolymere verwendet. Beispielsweise wurden Ru(II)-Pt(II)-Komplexe synthetisiert, die in der Lage sind, an DNA zu binden [21]. An Polymerfilme gebundene Ruthenium(II)komplexe katalysieren die photoinduzierte Erzeugung von Wasserstoff [24].

Auf der anderen Seite sind aber auch ihre Fähigkeit, in einem Zwei-Komponenten-System in Verbindung mit einem Katalysator als Photosensitizer zu fungieren, untersucht worden [25]. Ein weiterer Forschungsschwerpunkt ist es, auf der Basis dieser Systeme, effektive Katalysatoren für die Photoreduktion von CO_2 zu entwickeln [26, 27]. Dies wird in Kapitel 2.1.2 näher erläutert werden.

2.1.1 2,2'-Bipyridin-Systeme als Sensoren für geladene Gastmoleküle

3,3'-substituierte 2,2'-Bipyridin-Systeme

Rebek et al. synthetisierten den 2,2'-Bipyridylkronenether **1** [12, 28], der ein äusserst interessantes Koordinationsverhalten gegenüber Übergangs- und Alkalimetallen zeigt, welches als allosterisch bezeichnet wird.

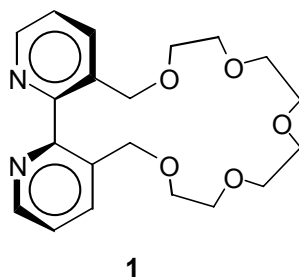


Abb. 2.1.1.1 Ligand **1** zeigt allosterisches Verhalten.

Die Fähigkeit der Kronenethereinheit, Kationen zu binden ist abhängig davon, ob an die Bipyridineinheit ein Übergangsmetall koordiniert oder nicht. Der freie Ligand selbst bevorzugt K^+ -Ionen gegenüber Na^+ , währenddessen Na^+ effizienter gebunden wird, wenn z. B. eine $W(CO)_4$ -Einheit am Bipyridin koordiniert ist.

Von Beer et al. wurde der Biskronenether-Ligand **2** synthetisiert, der aus einem 3,3'-disubstituierten 2,2'-Bipyridinfragment und zwei Benzo-15-Krone-5-Einheiten aufgebaut ist [29, 30].

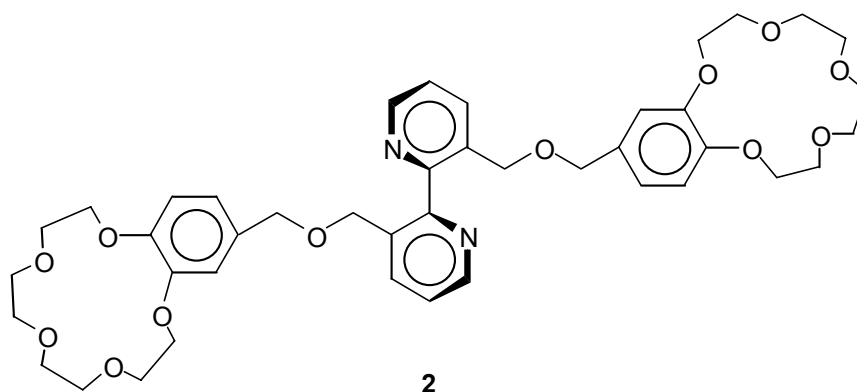


Abb. 2.1.1.2 Biskronenether **2**.

Dieser bildet in Abwesenheit von Übergangsmetallen einen 2:1-Komplex mit Na^+ , d. h. beide Kronenether koordinieren jeweils ein Na^+ -Ion. Ist an die Bipyridineinheit jedoch beispielsweise Ruthenium(II) koordiniert, entsteht der dinukleare Komplex **3**, in dem nur ein Na^+ -Ion gebunden ist und ‚sandwich‘-artig zwischen den beiden Kronenethern liegt .

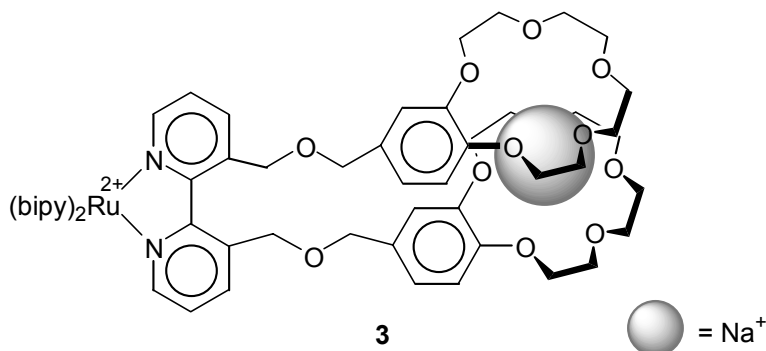


Abb. 2.1.1.3 Bildung eines Sandwich-Komplexes **3** bei vorheriger Komplexierung des Bipyridins.

Dies wird damit begründet, dass die Koordination des Ruthenium(II) an die Bipyridineinheit die konformelle Freiheit der Benzokronenether-Gruppen in einer solchen Weise einschränkt, dass die Bildung eines solchen intramolekulare Sandwich-Komplexes favorisiert wird. Das Redoxverhalten des Redoxpaares Ruthenium(II)/(III) wurde in Anwesenheit eines Überschusses an Na^+ -Ionen erwartungsgemäß nicht beeinflusst, da die beiden Einheiten über gesättigte Etherbrücken miteinander verbunden sind und eine ‚through bond‘-Kommunikation daher nicht möglich ist.

4,4′-Substituierte 2,2′-Bipyridin-Systeme

Ebenfalls von Beer et al. wurden der Ligand **4** sowie dessen Ruthenium(II)- und heteronukleare Ruthenium(II)-Natrium(I)-Komplexe beschrieben [31-33].

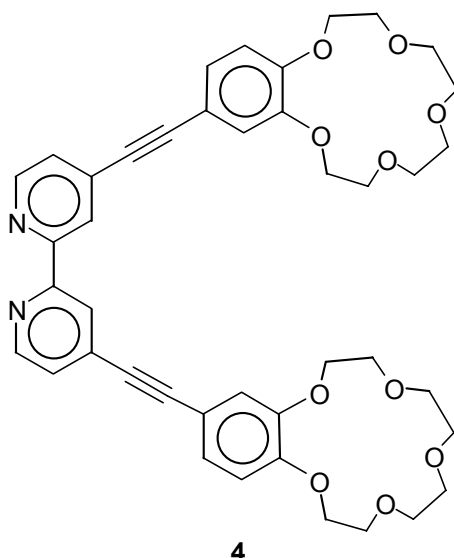


Abb. 2.1.1.4 Ligand **4** ist für die spektrochemische Erkennung von Alkali- und Erdalkalimetallen geeignet.

Die Experimente für die elektrochemische Erkennung von Na^+ , K^+ und Mg^{2+} verliefen zwar unbefriedigend, da nur sehr kleine ΔE -Werte (< 10 mV) zu beobachten waren. Dagegen zeigten Untersuchungen zur spektrochemischen Erkennung gute Resultate: Das MLCT-Absorptionsmaximum für den Ruthenium(II)komplex wird signifikant zu kürzeren Wellenlängen verschoben, die Intensität steigt in Anwesenheit von Li^+ , Na^+ oder Mg^{2+} .

Rezeptoren für Anionen basierend auf den Ruthenium(II)-Bipyridin-Systemen **5** und **6** sind sowohl elektrochemische als auch optische Sensoren [34]. Diese Rezeptoren besitzen ein makrocyclisches Gerüst mit Wasserstoffbrücken bildenden NH-Donoren. Die Redoxpotentiale der Bipyridineinheiten werden nach Zugabe anionischer Gastmoleküle kathodisch (bis zu 125 mV) verschoben. Interessanterweise wurden nur die Bipyridine, die in das makrocyclische Gerüst eingebaut sind, beeinflusst, die übrigen zwei am Ruthenium-Zentrum befindlichen dagegen nicht – ein Zeichen, dass die Anionen im Makrocyclus gebunden werden.

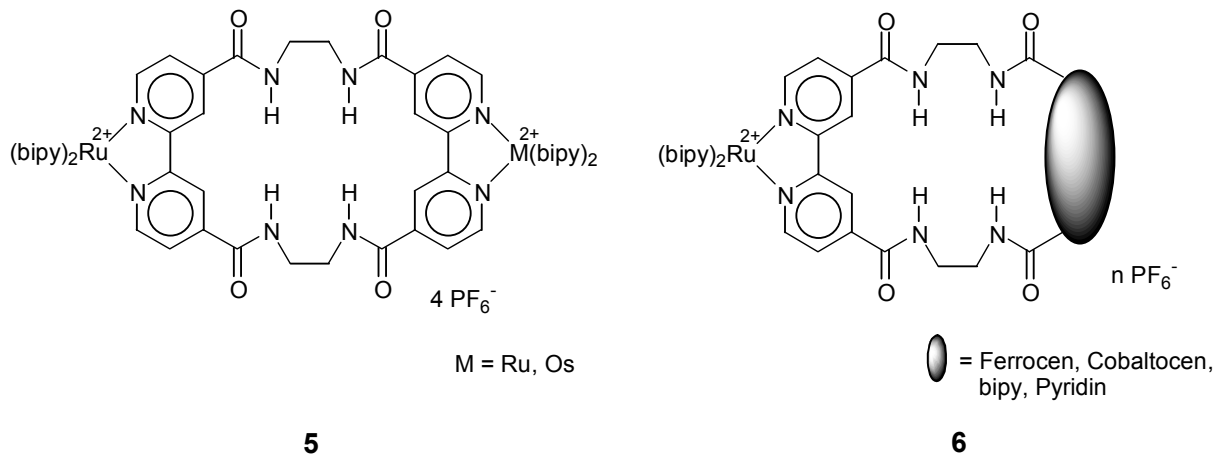


Abb. 2.1.1.5 Ruthenium(II)-Bipyridin-Systeme **5** und **6** als Anionensensoren.

Aber auch Ruthenium(II)-Bipyridin-Komplexe mit acyclischen Substituenten wie z. B. Verbindung **7** wurden synthetisiert und koordinieren Anionen über Wasserstoffbrücken [35]

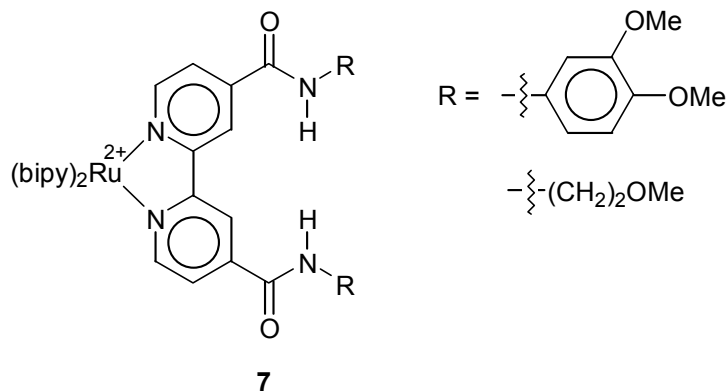


Abb. 2.1.1.6 Ruthenium(II)-Bipyridin-Systeme **7** mit acyclischen Substituenten.

2.1.2 Ruthenium(II)-2,2'-Bipyridin-Systeme in der Photoreduktion von CO₂

Wie bereits einleitend erwähnt, werden die Ruthenium(II)-Bipyridin-Systeme auf ihre Fähigkeit, in Verbindung mit einem Katalysator als Photosensitizer in der Photoreduktion von CO₂ zu wirken, untersucht.

Erste Arbeiten auf diesem Gebiet wurden von Lehn et al. durchgeführt [36]. Sie generierten simultan CO und H₂ durch Bestrahlung von Systemen bestehend aus einem *Photosensitizer*, dem [Ru(bipy)₃]²⁺-Komplex, einer Co(II)-Verbindung als *homogenem Katalysator*, der die Reduktion von CO₂ und H₂O durch Bildung eines Co(I)-Intermediates vermittelt, und einem tertiären Amin als *Elektronendonator*, der die Elektronen für die Reduktion zur Verfügung

stellt, in einem wässrig-organischen Medium. Lehn et al. fanden heraus, dass sowohl die Effektivität der $(\text{CO} + \text{H}_2)$ Produktion als auch das $\text{CO} : \text{H}_2$ -Verhältnis von der Beschaffenheit des tertiärenamins, vom Lösungsmittel und vom Ligand des Co(II) -Ions abhängt. 1987 berichteten Grant et al. über ein System bestehend aus $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{Cyclam})]^{2+}$ und Ascorbat als Elektronendonator [26]. Der Nachteil dieser Systeme ist, dass bei längerer Lichteinwirkung Dekomplexierung eintritt, z. B. durch Verlust eines bipy-Ligands von $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$. Auch hier wird eine nicht zu vernachlässigende Menge an H_2 als ein Nebenprodukt des Wassers gebildet.

Die Arbeitsgruppe um Kimura entwarf 1990 Verbindung **8**, in der die $[\text{Ni}(\text{Cyclam})]^{2+}$ -Einheit (Cyclam = 1,4,7,11-Tetraazacyclotetradekan) kovalent an den Photosensitizer $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ gebunden ist [37].

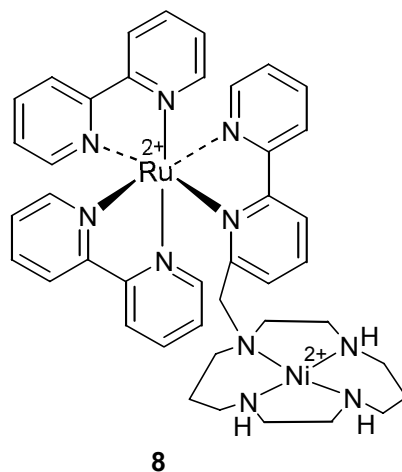
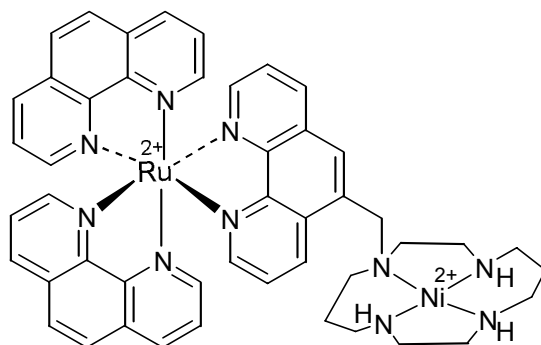


Abb. 2.1.2.1 Nickel-Cyclam-Einheit ist kovalent an den Photosensitizer $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ gebunden.

Das Ziel war, durch die Kombination der beiden Funktionen in *einem* Molekül die katalytische Aktivität zu erhöhen. Jedoch zeigt Verbindung **8** aufgrund der ungewöhnlichen Konfiguration der $[\text{Ni}(\text{Cyclam})]^{2+}$ -Untereinheit und der relativ schnellen Dissoziation der $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -Untereinheit keine grosse katalytische Aktivität [37]. Auch die Verbindung der beiden Einheiten an der sterisch sehr ungünstigen 6-Position des bipy-Gerüsts führt oft zu einer Abnahme der Absorption der Photoenergie [38]. Daher wurde dieses System dahingehend modifiziert, dass die bipy-Liganden durch Phenanthrolin ausgetauscht und die kovalente Bindung in der 5-Position des Phenanthrolin-Gerüsts geknüpft wurde (**9**) [39].

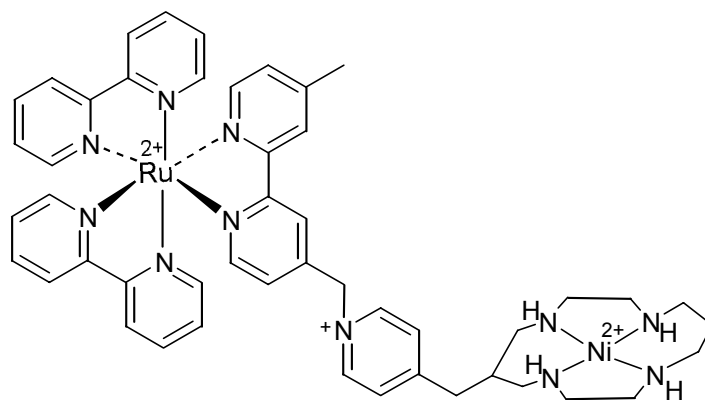


9

Abb. 2.1.2.2 Austausch der Bipyridin-Substituenten durch Phenanthrolin.

Dieses neue System erwies sich unter Bestrahlung als wesentlich beständiger und zeigt eine wesentlich höhere katalytische Aktivität als **8**. Zudem war auch die Selektivität der Reduktion von CO₂ gegenüber der von H₂O wesentlich besser. Das CO : H₂-Verhältnis konnte von 0.57 bei Verbindung **8** auf 2.5 in System **9** gesteigert werden.

Zudem wurde von derselben Arbeitsgruppe das [Ru(bipy)₃]²⁺-Gerüst weiter modifiziert und 1994 Verbindung **10** entwickelt [40].



10

Abb. 2.1.2.3 Nickel-Cyclam-Einheit ist in 4-Position gebunden.

Hier ist die [Ni(Cyclam)]²⁺-Einheit in der 4-Position des bipy-Gerüsts über ein Pyridinium-Kation gebunden. Zudem ist der Cyclamring nicht wie in den vorhergehenden Systemen an einem Stickstoff sondern in C6-Position an das Pyridinium-Kation gebunden. Verbindung **10** ist stabiler und zeigt daher eine höhere katalytische Aktivität als **8** und **9**.

1999 wurden von Kasuga et al. drei dinukleare Komplexe (**11**) synthetisiert, die Ethylen- und Pentamethylen-verbrückte Bisphenanthrolin-Liganden enthielten [41].

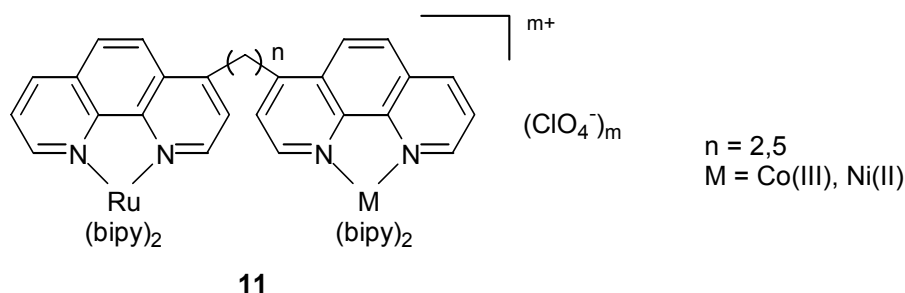


Abb. 2.1.2.4 Bisphenanthrolin-Komplexe **11**.

Auch diese Systeme wurden auf ihre katalytische Aktivität in der Photoreduktion von CO_2 getestet und mit den von Lehn et al. [36] beschriebenen Systemen verglichen. Es zeigte sich, dass die katalytische Aktivität erheblich geringer war, zudem wurden große Mengen an Ameisensäure gebildet. Lediglich das $\text{CO} : \text{H}_2$ -Verhältnis konnte auf 5.4 gesteigert werden. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass auf diesem Gebiet noch weitere Arbeiten erfolgen müssen, um die Effektivität und auch die Lebensdauer der Katalysatoren zu verbessern.

2.1.3 3,3'-Diamino-2,2'-bipyridin als Ligandbaustein für heteronukleare Komplexe

2,2'-Bipyridin ist einer der am meisten verwendeten organischen Brückenliganden[42]. Dieser kann durch die Einführung von zusätzlichen Substituenten in 3-, 4-, 5- oder 6-Position breit variiert werden. Während Funktionalisierungen in 4-, 5- und 6-Position weitgehend untersucht wurden, sind nur wenige in 3,3'-Position substituierte Bipyridinliganden zugänglich. Folglich sind auch die Koordinationseigenschaften dieses Systems nur wenig bekannt. Der Grund dafür liegt hauptsächlich darin, dass man für größere Substituenten in 3,3'-Position Van-der-Waals-Abstoßungen erwartet, die die *cis*-coplanare Anordnung der beiden Pyridin-Ringe erschweren oder gar ganz verhindern könnten (siehe Abb. 2.1.3.1):

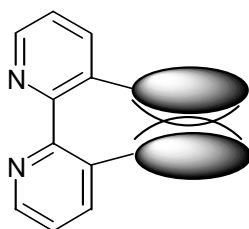


Abb. 2.1.3.1 Van-der-Waals-Abstoßung grösserer Substituenten in 3,3'-Position der Bipyridineinheit.

Diese *cis*-coplanare Anordnung ist jedoch für die Bindung eines Übergangsmetalls wie Ruthenium(II) an die beiden Imin-Stickstoffe des Bipyridins und somit die Eignung dieses Liganden als Baustein für di- bzw. multinukleare Systeme unbedingt notwendig.

Kleine Substituenten wie Methylgruppen^[43], Carbonsäuren^[44-50] Methylester ^[51] ^[52] und Methylenhydroxyl-Gruppen ^[53] in 3,3'-Position sind beschrieben worden. Diese haben die Koordination eines Übergangsmetalls an den Iminfunktionen nicht verhindert; jedoch sind die Pyridinringe des Bipyridinliganden in diesen Systemen zwischen 28 und 35° gegeneinander verdreht. Zudem wurde von Rebek et al. ^[12] 1979 der in Kapitel 3.1.1 vorgestellte neuartige Kronenether dargestellt, der eine 3,3'-substituierte Bipyridineinheit enthält. Dieser kann sowohl an den Imin-N-Atomen Übergangsmetalle als auch im Polyethercyclus Alkalimetalle koordinieren.

Bekannt ist ebenfalls das 3,3'-Diamino-2,2'-bipyridin (**dabipy**). Dieses eignete sich aufgrund der Aminofunktionen und dadurch möglichen Folgereaktionen wie z. B. Mannich-Kondensation mit Aldehyd-Komponenten als Ausgangsverbindung zum Aufbau der in dieser Arbeit diskutierten Ligandsysteme. Bisher haben sich nur zwei Arbeitsgruppen mit dessen Koordinationsverbindungen beschäftigt: Ein Ruthenium(II)-(**dabipy**)-Komplex ist durch Röntgenstrukturanalyse von Ashby et al. ^[54] im Jahr 2000 charakterisiert worden. Wallis et al. ^[55] konnten Komplexe mit verschiedenen Übergangsmetallen (Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Mn(II)) isolieren und charakterisieren. 3,3'-Diamino-2,2'-bipyridin hat durch die gleichzeitige Anwesenheit der Imin-Stickstoffe und der Aminofunktionen zwei Möglichkeiten, Metalle zu koordinieren, symmetrisch oder asymmetrisch (siehe Abb. 2.1.3.2):

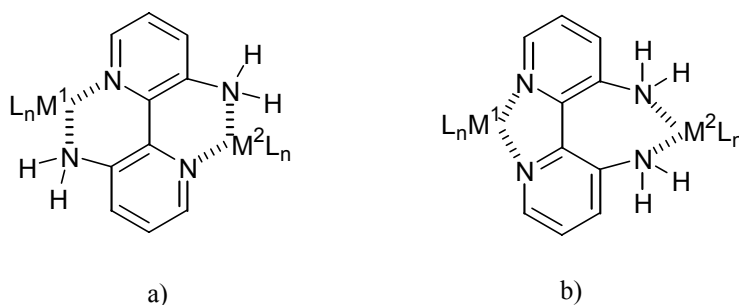


Abb. 2.1.3.2 Symmetrische (a) und asymmetrische (b) Koordination des Liganden **dabipy**.

Es zeigte sich, dass Übergangsmetalle wie z. B. Cu(II), Zn(II) oder Co(II) bevorzugt an den Pyridinstickstoffen gebunden werden, der Ligand also asymmetrisch (b) koordiniert wird ^[55]. Unter sauren Bedingungen würde man erwarten, dass sich das Koordinationsverhalten von **dabipy** signifikant ändert. Vergewenwärtigt man sich die pK_S-Werte von Anilin (4.62)

und Pyridin (5.21), würde man erwarten, dass die etwas basischeren Pyridinstickstoffe zuerst protoniert werden und daher für die Koordination eines Metalles nicht mehr zur Verfügung stehen. Wenn die Aminogruppen protoniert würden, wäre zudem die Komplexbildung eines Metalls durch die Iminstickstoffe aufgrund der Abstoßung zwischen den positiv geladenen Ammoniumgruppen in 3- und 3'-Position äußerst ungünstig. Die Protonierung der Ringstickstoffe hingegen lässt die Möglichkeit der Metallkoordination an den Aminogruppen unter Bildung eines 7-Rings offen. Tatsächlich findet man, dass z. B. Kupfer(II)chlorid in wässriger Salzsäure an die Aminogruppen von **dabipy** koordiniert, während beide Iminstickstoffe jeweils protoniert sind.

Die zweite Möglichkeit, die symmetrische Koordination (a), wurde bei diesem Liganden bisher noch nicht beobachtet.

Derivate dieses Liganden, die an den Aminofunktionen weiter modifiziert sind, wurden bisher nicht beschrieben, d. h., hier eröffnet sich eine neue und interessante Verbindungsklasse. Allerdings tritt bei diesem Liganden nicht nur das Problem der Van-der-Waals-Abstoßung der beiden Substituenten auf; zusätzlich wird die *cis*-coplanare Ausrichtung der Pyridine dadurch erschwert, dass sich zwischen den Pyridin-Stickstoffen und den Aminoprotonen starke Wasserstoffbrücken bilden (siehe Abb. 2.1.3.3).

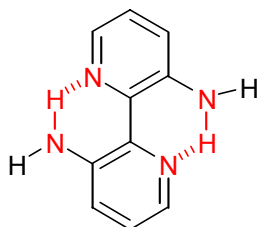


Abb. 2.1.3.3 Wasserstoffbrücken-Bildung zwischen Imin-N-Atomen und Aminoprotonen.

Der erfolgreiche Aufbau eines dinuklearen Systems hängt also entscheidend davon ab, inwieweit die Rotation um die C2-C2'-Achse erzwungen und die Koordination eines Metalls an die Pyridinstickstoffe erfolgen kann.

Die Synthese von **dabipy** kann über zwei Wege erfolgen: Die erste Möglichkeit besteht in der Darstellung von 3,3'-Dinitro-2,2'-bipyridin, welches durch Ullman -Kupplung von 2-Chlor-3-nitropyridin mit Kupfer in DMF erhalten wird [56, 57], und anschließender Reduktion mit Sn(II) / HCl. Der Ligand kann so in einer Gesamtausbeute von 63 % erhalten werden.

Da sich die Darstellung des Dinitro-Precursors oftmals als problematisch erwies, wurde von Kaczmarek et al. eine zweite Syntheseroute entwickelt [58]. 3-Acetylamino-2-chlorpyridin

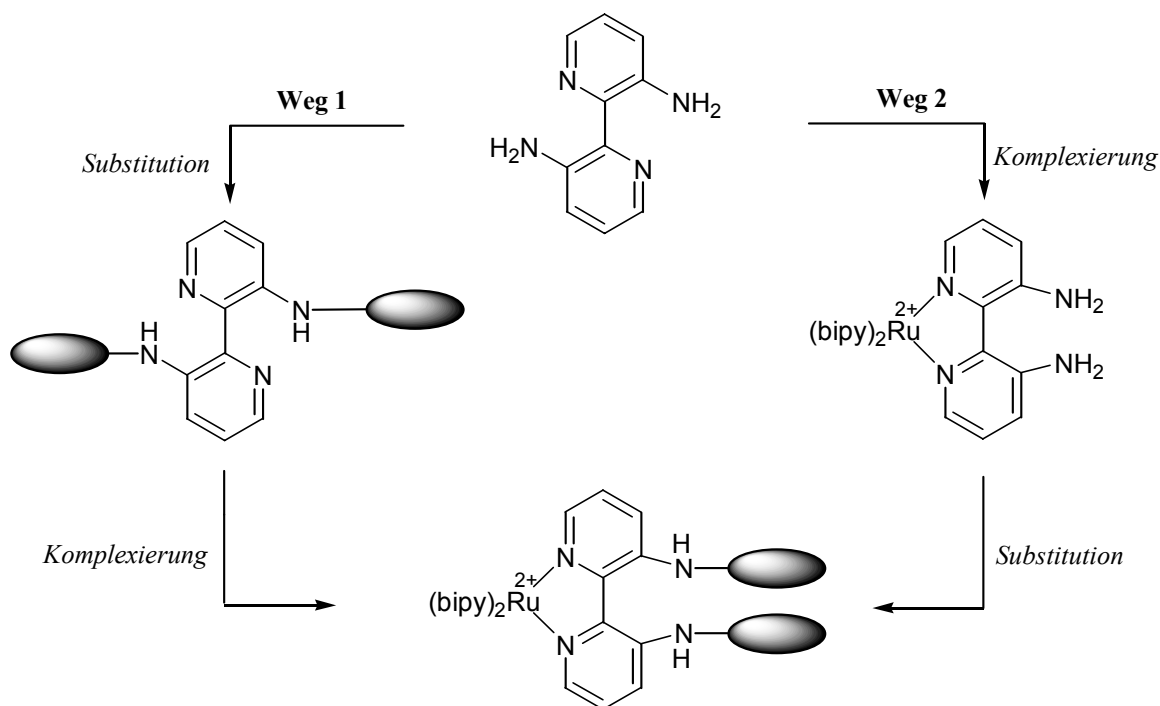
wird unter denselben Bedingungen gekuppelt und anschließend sauer hydrolysiert (Gesamtausbeute 73 %).

2.2 Synthese von Ruthenium(II)-Bipyridin-Systemen

2.2.1 Synthesestrategien

Wie schon eingangs erwähnt, lag die Schwierigkeit bei diesen Systemen darin, Van-der-Waals-Abstoßungen zwischen Substituenten in 3,3'-Position und die Wasserstoffbrücken-Bildung zwischen den Amingruppen und Iminen des Bipyridins zu überwinden.

Hierfür wurden zwei unterschiedliche Synthesestrategien verfolgt, die Schema 2.2.1.1 zusammenfasst:



Schema 2.2.1.1 Unterschiedliche Synthesewege zur Darstellung der Ru(II)-bipy-Systeme.

In einem ersten Reaktionsweg sollten *zuerst* die Aminofunktionen von **dabipy** modifiziert und so das gewünschte organische Ligandsystem dargestellt werden. *Anschliessend* sollten durch die Komplexbildung mit Ru(II) und dessen Koordination *ausschliesslich* an die Imin-Stickstoffe des Bipyridin-Gerüsts die 3,3'-Substituenten in *cis*-coplanare Anordnung gebracht werden, wo sie für die Koordination eines weiteren Metalls oder in geeigneter räumlicher

Anordnung für eine Cyclisierung oder weitere Modifizierung zur Verfügung stehen sollten. Der Vorteil besteht darin, dass Reaktionen ohne die Anwesenheit eines oxidationsempfindlichen Metallzentrums durchgeführt werden können; nachteilig ist die Notwendigkeit, mit der Komplexierung des Ru(II) als einem der letzten Reaktionsschritte die *cis*-coplanare Anordnung mit wesentlich größeren Substituenten erzwingen zu müssen. Zudem besteht bei entsprechend funktionalisierten Substituenten die Gefahr, dass das Metall auch oder sogar ausschließlich an anderen Stellen koordiniert.

Eine zweite Synthesestrategie ging daher vom Ruthenium-(II)komplex von **dabipy** aus, der literaturbekannt ist [54]. Alle weiteren Modifizierungen an den Aminofunktionen sollten davon ausgehend durchgeführt werden. Dies hat den Vorteil, dass sich die beiden Aminofunktionen bereits in geeigneter räumlicher Anordnung befinden und die Wasserstoffbrücken-Bildung kein Problem mehr darstellt. Zusätzlich würde eine Koordination des Ru(II)-Ions an andere Funktionen im Ligandsystem von vorneherein ausgeschlossen, da die Komplexierung bereits als erster Schritt vollzogen wird.

Die literaturbekannte Synthese dieses Ru(II)-Precursors über die Komplexierung von 3,3'-Dinitro-2,2'-bipyridin mit *cis*-Dichlororuthenium-(II)-bipyridin-dihydrat und anschließender Reduktion zum Diamin mit Zink / Essigsäure [54] konnte nicht wie beschrieben nachvollzogen werden. Der erste Reaktionsschritt, die Koordination von Ru(II), resultierte lediglich in der Isolierung der Edukte. Deshalb wurde **dabipy** selbst mit Ruthenium(II)salz umgesetzt. Dies erbrachte ebenfalls die gewünschte Verbindung sauber und in hohen Ausbeuten. Die spektroskopischen Daten sind mit den in der Literatur angegebenen identisch.

2.2.2 Durchgeführte Reaktionen und Diskussion der Ergebnisse

Ziel war die Synthese zweier verschiedener Systeme ausgehend von 3,3'-Diamino-2,2'-bipyridin: Ein offenkettiger Ligand, der an den Substituenten in 3,3'-Position weitere N-Donoren enthält und ein cyclischer Ligand, in dem die 2,2'-Bipyridin-Einheit in einen Tetraazamakrocyclus eingebaut ist (siehe Abb. 2.2.2.1).

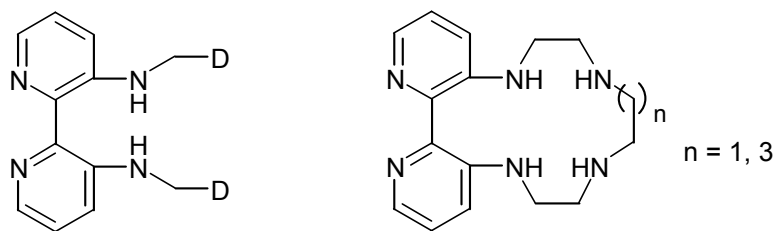
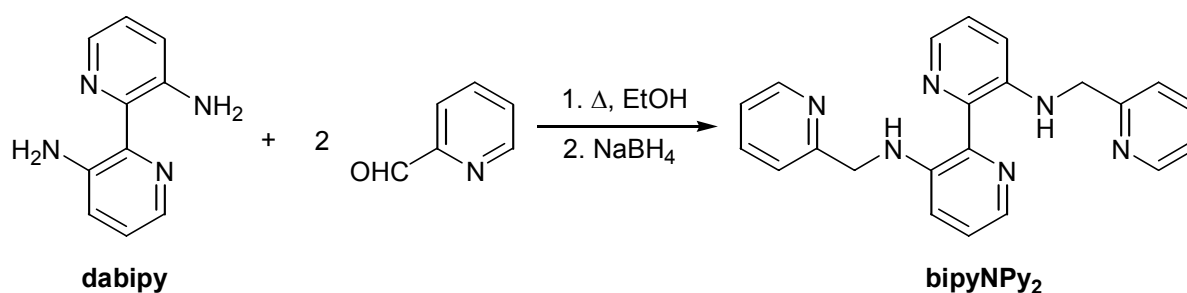


Abb. 2.2.2.1 Zielsysteme schematisch (D = N-Donor).

Als Donoratom wurde ausschliesslich Stickstoff verwendet, denn an den Substituenten in 3,3'-Position bzw. innerhalb des Makrocyclen sollten Metalle der 1. Übergangsreihe wie Kupfer(II), Nickel(II) oder Co(II) koordiniert werden. N-Donoren weisen dafür die besten Eigenschaften auf. Die 2,2'-Bipyridineinheit ist dagegen für die Bindung von Ruthenium(II) geeignet. Auf diese Weise entstehen Systeme, die zwei unterschiedliche Koordinationsstellen für verschiedene Übergangsmetalle aufweisen. Diese sind zwar voneinander getrennt und ‚elektronisch isoliert‘, agieren aber dennoch nicht unabhängig voneinander (allosterische Effekte).

Die Darstellung des offenkettigen Liganden sollte realisiert werden, indem man die Aminofunktionen von **dabipy** in einer Mannich-Kondensation mit einer Aldehydkomponente reagieren liess und die dabei entstandene Imin-Funktion mit NaBH_4 reduzierte. Als Aldehyd wurde Pyridin-2-carbaldehyd verwendet, der unter Mannich-Bedingungen glatt reagiert (Schema 2.2.2.1).



Schema 2.2.2.1 Synthese von **bipyNPY₂** über Mannich-Kondensation mit anschließender Reduktion.

Die Reaktion wurde in EtOH unter Rückflussbedingungen durchgeführt. Der dabei entstehende ungesättigte Ligand konnte nicht sauber isoliert werden. Daher wurde anschließend reduziert, wobei das Produkt als Niederschlag ausfiel und direkt abfiltriert

werden konnte. Man erhielt den Liganden **bipyNPy**₂ in 43 % Ausbeute. Abb. 2.2.2.2 zeigt die Röntgenstruktur des Liganden.

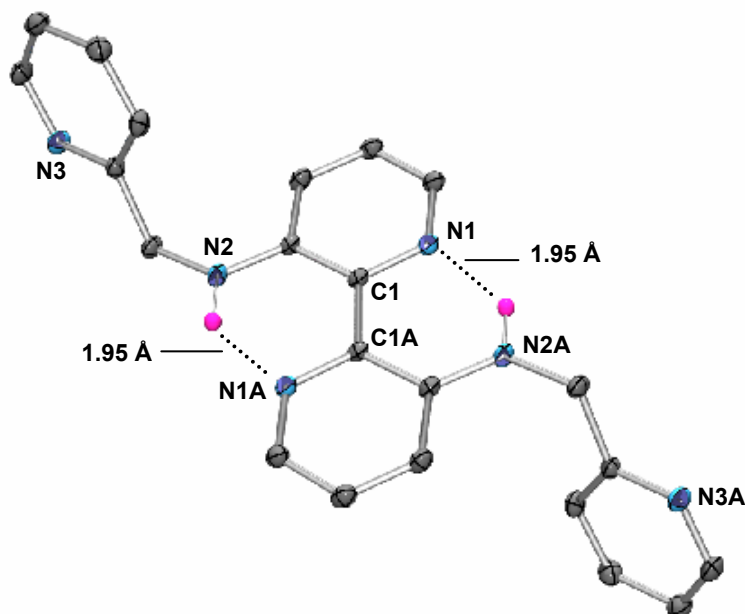


Abb. 2.2.2.2 Struktur des Liganden **bipyNPy**₂.

Man sieht deutlich, dass die in 3,3'-Position befindlichen Pyridin-Substituenten auf entgegengesetzten Seiten der Bipyridineinheit angeordnet sind. Die H-Atome an N2 bzw. N2A besitzen aufgrund ihres Abstandes von 1.95 Å zu den Imin-Stickstoffen N1A bzw. N1 des Bipyridins Wasserstoffbrücken-Charakter. Die beiden Pyridinringe der Bipyridineinheit sind vollkommen planar angeordnet. Der Ligand **bipyNPy**₂ wurde im nächsten Schritt mit *cis*-Dichlororuthenium(II)-bipyridin-dihydrat im Verhältnis 1:1 umgesetzt, mit dem Ziel, das Metall an die Iminstickstoffe zu koordinieren. Der so aufgebaute Komplex sollte dann in der Lage sein, mit den verbleibenden Amino- und Pyridindonoren ein zweites Metall der 1. Übergangsreihe wie z. B. Cu(II), Ni(II) oder Co(II) zu komplexieren. Die Röntgenstruktur dieses Ruthenium(II)-**bipyNPy**₂-Komplexes zeigte aber, dass zwei Ru(bipy)₂-Einheiten an den Liganden gebunden und diese jeweils an eine Aminofunktion und einen Imin-Stickstoff des Pyridin-Substituenten koordiniert sind (siehe Abb. 2.2.2.3). Die Pyridine in den Seitenketten stellen offensichtlich eine attraktive Koordinationsstelle für das Ruthenium(II) dar, die noch dazu den Zwang zur *cis*-coplanaren Anordnung umgeht. Da auf diese Weise Van-der-Waals-Abstoßungen zwischen den sperrigen Substituenten vermieden werden, sollte dies energetisch günstiger sein. Die Pyridinringe der Bipyridineinheit sind auch im Komplex vollkommen planar angeordnet.

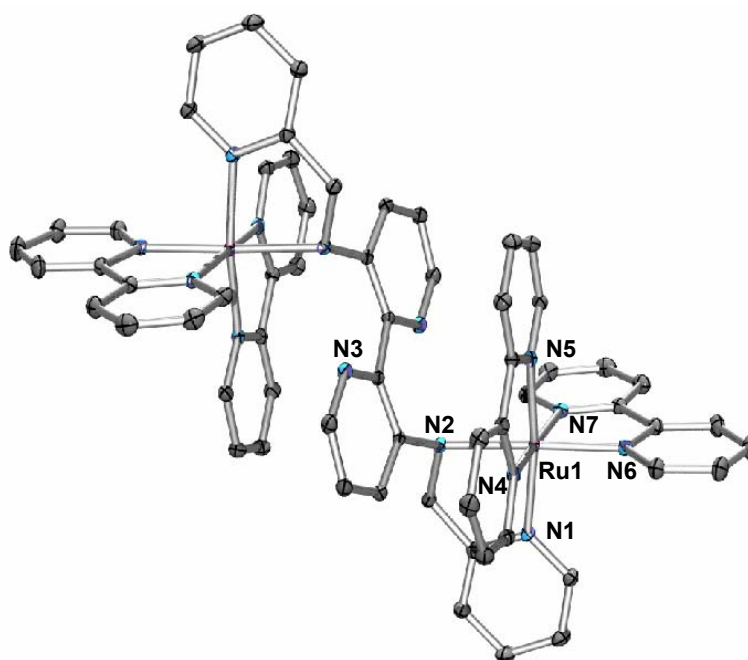


Abb. 2.2.2.3 Röntgenstruktur von $[\text{Ru}_2(\text{bipyNPy}_2)(\text{bipy})_4](\text{PF}_6)_4$.

Tabelle 2.2.2.1 Bindungslängen und –winkel von $[\text{Ru}_2(\text{bipyNPy}_2)(\text{bipy})_4](\text{PF}_6)_4$.

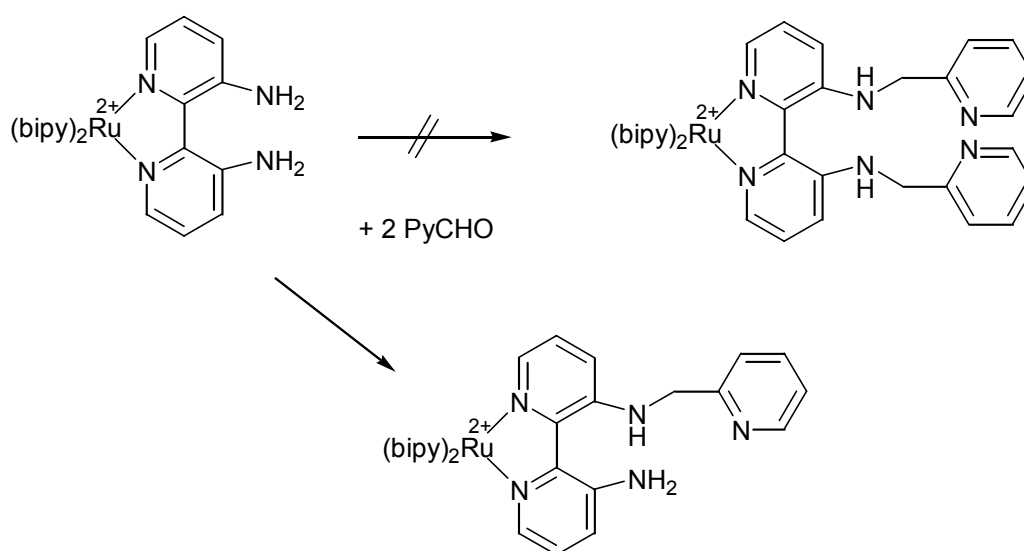
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Ru(1)-N(1)	2.0731(11)	N(1)-Ru(1)-N(2)	80.55(4)
Ru(1)-N(2)	2.1974(11)	N(1)-Ru(1)-N(6)	90.30(4)
Ru(1)-N(4)	2.0675(11)	N(1)-Ru(1)-N(7)	95.27(4)
Ru(1)-N(5)	2.0516(11)	N(2)-Ru(1)-N(6)	94.71(4)
Ru(1)-N(6)	2.0754(11)	N(2)-Ru(1)-N(7)	172.80(4)
Ru(1)-N(7)	2.0442(11)		

Tabelle 2.2.2.1 fasst wichtige Bindungslängen und –winkel zusammen. Das Metallzentrum ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Bindungen des Ruthenium(II)-Zentrums zu den Stickstoffen der unsubstituierten Bipyridin-Liganden (N4-N7) sowie zum Pyridinstickstoff der Substituenten (N1) liegen in dem für Ruthenium(II)-Bipyridin-Komplexe üblichen Bereich [54]. Der Abstand des Metalls zu dem Amidonor der Substituenten (N2) ist mit 2.1974 Å deutlich größer.

Da dieser Syntheseweg nicht zur gewünschten Verbindung führte, wurde versucht, $[\text{Ru}(\text{dabipy})(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$ mit Pyridin-2-carbaldehyd umzusetzen und so die gewünschte

2. Ruthenium(II)-Bipyridin-Systeme

räumliche Anordnung der Substituenten vorzugeben. Dafür wurden die Edukte 16 h in MeOH unter Rückflussbedingungen umgesetzt. Jedoch konnte auch mit einem hohen Überschuss (20 eq) an Aldehyd lediglich das monosubstituierte Produkt erhalten werden, welches durch Entfernen des Lösungsmittels, Aufnahme des verbleibenden Rückstandes in wenig Aceton und Fällung durch Zugabe von H₂O isoliert werden konnte (Schema 2.2.2.2).



Schema 2.2.2.2 Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{dabipy})(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$ mit Pyridin-2-carbaldehyd.

Möglicherweise kann die in der obigen Reaktion zu durchlaufende Diimin-Zwischenstufe nicht gebildet werden, da der erste Pyridin-Substituent in 3-Position aufgrund der Doppelbindung nur eingeschränkt beweglich und dadurch der Eintritt des zweiten Substituenten in 3'-Position sterisch gehindert ist (siehe Abb. 2.2.2.4).

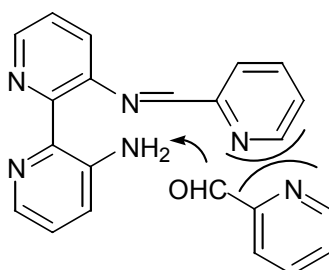
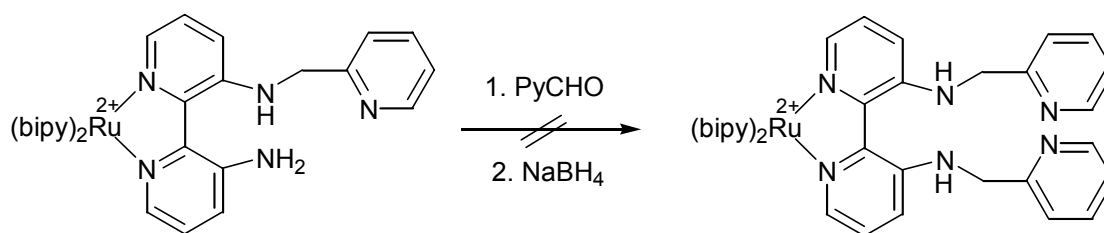


Abb. 2.2.2.4 Sterische Hinderung bei der Entstehung der Diimin-Zwischenstufe.

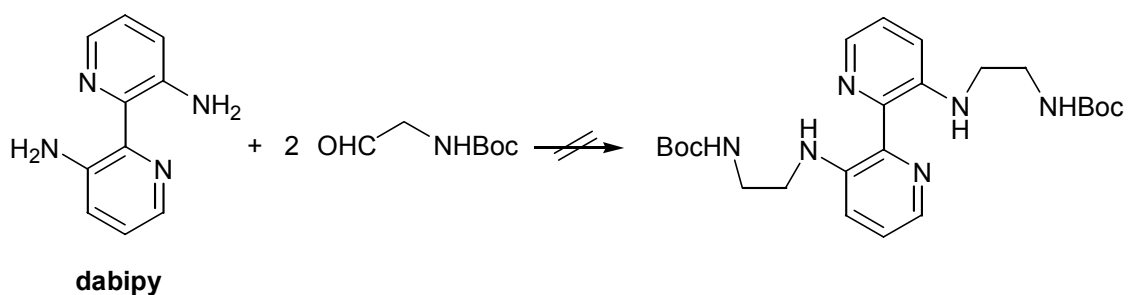
Daher wurde der monosubstituierte und reduzierte Komplex nochmals in gleicher Weise mit Pyridin-2-carbaldehyd umgesetzt (siehe Schema 2.2.2.3).



Schema 2.2.2.3 Umsetzung des monosubstituierten Komplexes mit Pyridin-2-carbaldehyd.

Aber auch hier konnte die Einführung des zweiten Substituenten nicht erreicht werden.

Daher wurde versucht, durch die in Schema 2.2.2.4 gezeigte Umsetzung von **dabipy** mit dem *N*Boc-substituierten Acetaldehyd zusätzliche Aminendonoren anstelle der Pyridine einzuführen. Diese sind für die Koordination von Ruthenium(II) elektronisch ungünstiger, darum sollte dieses hier bevorzugt an die Bipyridineinheit binden.



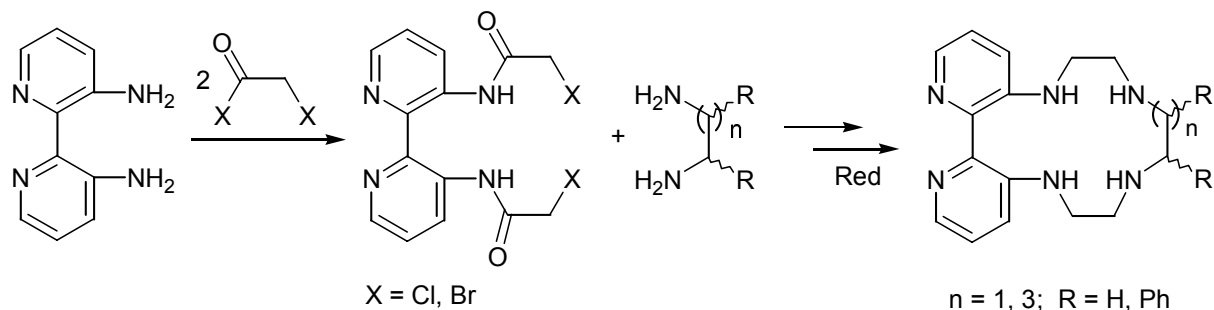
Schema 2.2.2.4 Umsetzung von dabipy mit *N*-Boc substituierten Acetaldehyd.

Die Reaktion erbrachte jedoch nicht das gewünschte Produkt. Vermutlich zersetzt sich der Aldehyd, der bei 4 °C gelagert werden muss, unter den Reaktionsbedingungen (refluxierendes MeOH) schneller als er mit **dabipy** abreagiert.

Die diskutierten Synthesen ausgehend von 3,3'-Diamino-2,2'-bipyridin führten also nicht zu den gewünschten offenkettigen Systemen.

2. Ruthenium(II)-Bipyridin-Systeme

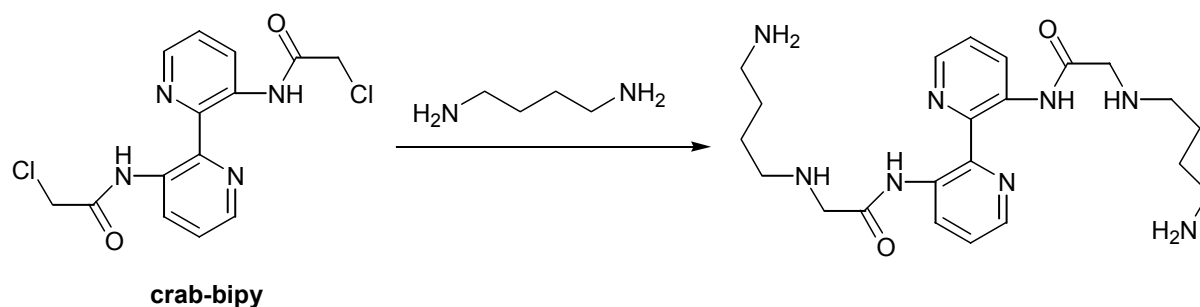
Um die Bipyridineinheit in einen Tetraazamakrocyclus einzubauen, könnte entsprechend Schema 2.2.2.5 vorgegangen werden:



Schema 2.2.2.5 Syntheseplan zum Makrocyclus mit Bipyridineinheit.

Eine allgemein bekannte und anerkannte Synthese für Polyazamakrocyclen ist die von Bradshaw und Krakowiak entwickelte Cyclisierungsmethode über Bis(α -chloramide) [59, 60]. In der englischsprachigen Literatur ist diese auch als „crab-like cyclization“ bekannt, wobei ‚crab‘, zu Deutsch ‚Krabbe‘ die ähnliche Anordnung der α -Chloramid-Arme mit deren Greifschere beschreibt [60]. Die Amidfunktionen der so synthetisierten Makrocyclen können mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ oder DIBAL-H zu den Aminen reduziert werden. Im allgemeinen gelingt der Cyclisierungsschritt in so guten Ausbeuten, dass dies ohne vorherige Aufreinigung geschehen kann.

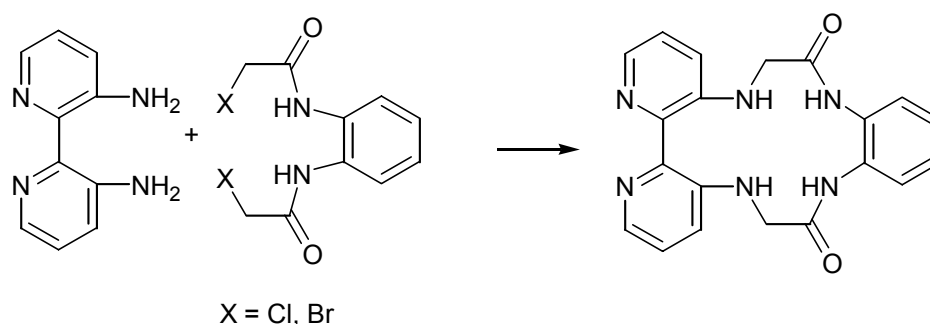
3,3'-Diamino-2,2'-bipyridin wurde in analoger Weise mit Chloracetylchlorid in 62 % Ausbeute zum entsprechenden ‚crab-like‘-Intermediat umgesetzt und dieses in einer Substitutionsreaktion mit weiteren verschiedenen Diaminokomponenten umgesetzt. Die Cyclisierungsreaktion wurde sowohl in Acetonitril mit K_2CO_3 als Base, als auch unter etwas härteren Bedingungen in EtOH und NEt_3 als Base durchgeführt. Es wurde sowohl unter konzentrierten als auch unter Hochverdünnungsbedingungen gearbeitet. Die Reaktionszeiten bewegten sich, wie für diese Reaktionen üblich, zwischen ein und drei Tagen. Die Cyclisierung wurde zunächst mit 1,4-Diaminobutan versucht, die C4-Kette wurde gewählt, um auf beiden Seiten eine Brücke mit gleicher Anzahl an C-Atomen zu erhalten. Es entstand jedoch nicht das gewünschte Cyclisierungsprodukt, sondern beide α -Chloride wurden jeweils substituiert (siehe Schema 2.2.2.6).



Schema 2.2.2.6 Umsetzung von **crab-bipy** mit Diamin.

Um die Cyclisierung durch Versteifung einer der Komponenten möglicherweise zu erleichtern, kam als Diaminokomponente das käufliche *o*-Phenylendiamin zum Einsatz. Aber auch in diesem Fall konnte der gewünschte Makrocyclus nicht erhalten werden, es wurde ebenfalls nur disubstituiertes Produkt erhalten.

Nun wurde die Reaktionsfolge umgekehrt, d. h. *n*-Butyl-1,4-diamin und *o*-Phenylendiamin wurden mit Chloracetylchlorid bzw. mit Bromacetylbromid in die entsprechenden α -Chlor- bzw. α -Bromamide überführt und mit **dabipy** umgesetzt (siehe Schema 2.2.2.7). Insbesondere die Bis(α -haloamide) des *o*-Phenylendiamins haben den Vorteil, dass die Ethylenbrücken des späteren cyclischen Systems bereits in der gewünschten Position angeordnet sind. Beim *n*-Butyl-1,4-diaminosystem ist dies zwar nicht der Fall, dieses ist dafür jedoch wesentlich flexibler.



Schema 2.2.2.7 Umsetzung von **dabipy** mit Bis(α -haloamiden) des *o*-Phenylendiamin.

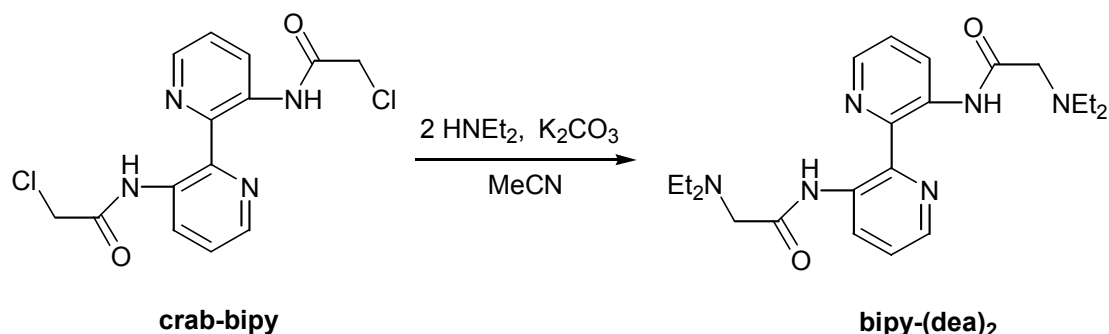
α -Bromamide haben einerseits den Vorteil, dass sie noch reaktiver sind, führen andererseits aber auch oftmals zu einem höheren Anteil an Nebenprodukten [61].

Die Umsetzung von 3,3'-Diamino-2,2'-bipyridin sowohl mit dem α -Chloramid als auch dem α -Bromamid von *n*-Butyl-1,4-diamin ergab unter allen Reaktionsbedingungen nur monosubstituiertes Produkt.

Die Reaktion von **dabipy** mit dem Bis(α -chloramid) des *o*-Phenylendiamin in EtOH / NEt₃ und 24 h Reaktionszeit ergab laut Massenspektren ein Gemisch aus wenig gewünschtem Makrocyclus und monosubstituiertem Produkt. Dieses konnte aber nicht getrennt werden. Durch Verlängerung der Reaktionszeit auf drei Tage konnte der Anteil an makrocyclischem Produkt jedoch nicht erhöht werden, sondern das Gegenteil geschah, denn die Ausbeute brach ein. Bei Verwendung der reaktiveren α -Bromamide ergab sich ein ähnliches Ergebnis, so dass sich auch diese Vorgehensweise als ungeeignet erwies.

Alternativ wurden die oben beschriebenen Umsetzungen ausgehend vom Ruthenium(II)komplex des **dabipy**-Liganden mit den α -Bischlor- und α -Bisbromamiden des *o*-Phenylendiamins durchgeführt, bei denen von beiden Seiten bereits die geeignete räumliche Anordnung für eine Cyclisierung vorgegeben war. Aber auch hier konnte unter keiner der getesteten Reaktionsbedingungen das gewünschte Produkt erhalten werden, man erhielt fast ausschliesslich den Ausgangskomplex wieder zurück.

Es wurde zudem versucht, das α -Bischloramid des 3,3'-Diamino-2,2'-bipyridins mit einfachen Aminverbindungen wie z. B. Diethylamin umzusetzen, um auf diesem Weg einen offenen Liganden mit zusätzlichen Amindonoren zu synthetisieren (siehe Schema 2.2.2.8).



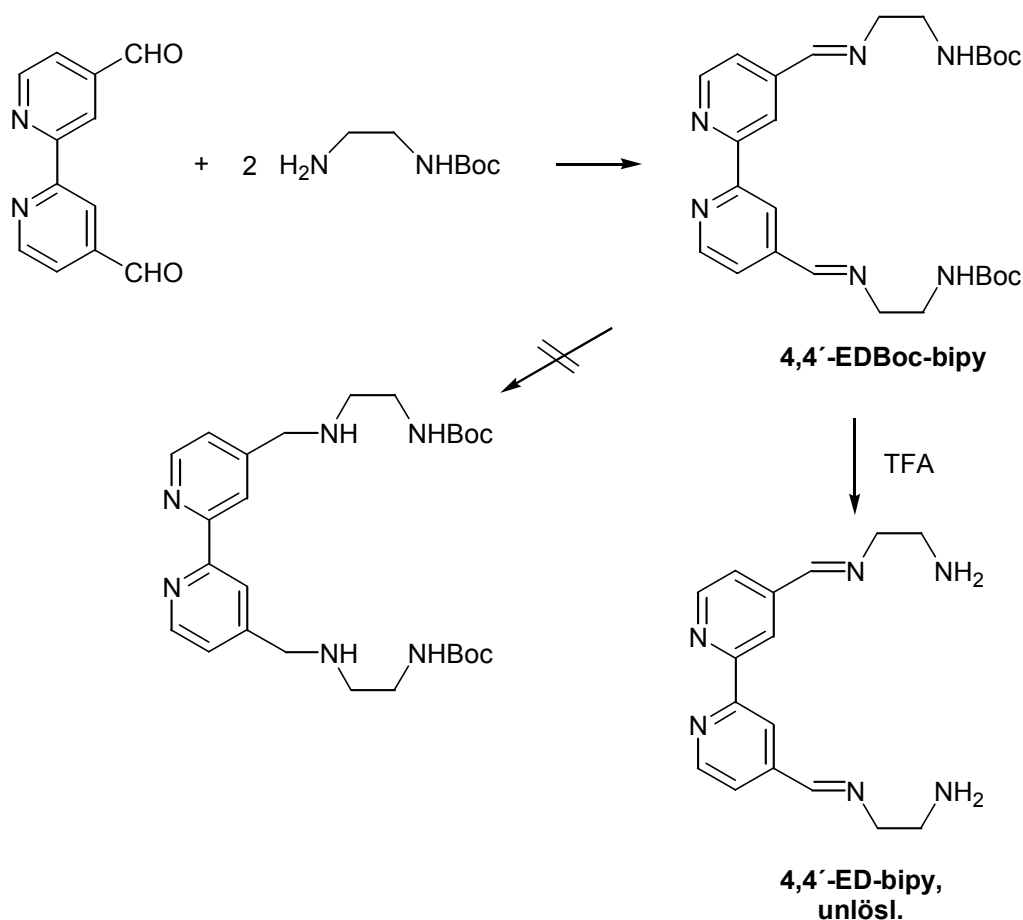
Schema 2.2.2.8 Umsetzung von **crab-bipy** mit Diethylamin.

Die Reaktion von 3,3'-Bis-(2-chloroacetyl)-3,3'-diamino-2,2'-bipyridin (**crab-bipy**) mit Diethylamin verlief glatt in 56 % Ausbeute. Im nächsten Schritt sollten die Amidfunktionen in **bipy-(dea)₂** zu sekundären Aminen reduziert werden. LAH kam dafür als Reagenz nicht in Frage. Zwar vermag es sekundäre Amide bei 0°C zu reduzieren, greift aber bei dieser Temperatur bereits die Pyridine an [62]. Daher wurde zunächst der Boran-Tetrahydrofuran-Komplex, ein relativ mildes Reagenz, verwendet. Dieses erfordert allerdings Rückflusstemperaturen, und es zeigte sich, dass die Pyridine unter diesen Bedingungen ebenfalls angegriffen, d. h. teilweise mitreduziert wurden. Daher wurde die Reduktion mit

dem reaktiveren DIBAL-H getestet, hier kann die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Aber auch hier wurden die Pyridine angegriffen.

Diese Ergebnisse haben gezeigt, dass die Syntheseroute über die Bishalogenamide äusserst problematisch und für den Aufbau der 3,3'-substituierten Bipyridinsysteme ungeeignet ist.

Als Edukt zum Aufbau der in Schema 2.2.2.9 gezeigten 4,4'-substituierten Liganden, die z. B. als Sensoren für Anionen dienen könnten, kam das käufliche 4,4'-Bisformyl-2,2'-bipyridin zum Einsatz.



Schema 2.2.2.9 Synthese von 4,4'-ED-bipy.

4,4'-EDBoc-bipy entstand als Niederschlag bei der Reaktion von 4,4'-Bisformyl-2,2'-bipyridin mit mono *N*-Boc-geschütztem Ethylendiamin in refluxierendem MeOH. Es konnte so in 70 % Ausbeute direkt elementaranalysenrein mit noch vorhandener Imin-Funktion isoliert werden. Danach wurde versucht, dieses zum Amin zu reduzieren, da Imine zumeist empfindlich sind und z. B. bei der nachfolgende Entschützung der Boc-Gruppen angegriffen werden könnten. Auch die Koordination von Ruthenium(II) bei der nachfolgenden Komplexbildung an die Iminfunktionen der Substituenten wäre somit praktisch

ausgeschlossen. Da in den 4,4'-substituierten Systemen die Wasserstoffbrücken-Bildung wie bei **dabipy** nicht vorhanden ist, sollte die Rotation des Bipyridins um die C1-C1'-Achse wesentlich leichter vonstatten gehen und die Koordination von Ruthenium(II) an die Bipyridineinheit unproblematisch sein. Die Reduktion erfolgte jedoch weder mit NaBH₄ unter Rückflussbedingungen, noch mit Boran bei Raumtemperatur (Rückflussbedingungen führen wie oben diskutiert zur Zerstörung der Pyridine). Daher wurde die Entschützung von **4,4'-EDBoc-bipy** mit TFA durchgeführt, die jedoch zu einem in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslichen Produkt führte. Die Komplexierung mit Ruthenium(II) könnte zwar trotzdem möglich sein. Aber durch die Unlöslichkeit des Liganden könnten keine vergleichenden elektro- oder spektrochemischen Untersuchungen erfolgen, um allosterische Effekte, d. h. Unterschiede der Koordinationschemie bzw. Detektion von Anionen zwischen dem unkomplexierten Liganden und dem korrespondierenden Ruthenium(II)komplex zu beobachten.

3. HETERODINUKLEARE FERROCEN- UND RUTHENOCEN-SYSTEME

3.1 *Kenntnisstand: Elektronische Kommunikation*

Ligandsysteme, die sich als Wirtssysteme für verschiedenste Gastmoleküle – anorganisch oder organisch, geladen oder neutral - eignen, sind in den letzten Jahren verstärkt ins Interesse der Forschung gerückt [66]. Pionierarbeiten wurden auf diesem Gebiet 1967 von Pedersen [2] und im weiteren von Lehn [4, 67] und Cram [68] geleistet. Seitdem hat das Feld der als ‚Wirt-Gast‘- oder auch als ‚supramolekular‘ bezeichneten Chemie eine enorme Entwicklung durchlebt. Vor allem durch wichtige biologische Prozesse, wie z. B. den Ionentransport durch semipermeable Membranen, angeregt, wurde das Hauptaugenmerk auf Wirtmoleküle gelegt, die an ein makrocyclisches Gerüst angehängte oder darin eingebaute Funktionen enthalten, die pH-aktiv [69], photochemisch [70-73] oder thermisch aktiv [74] sein können. Systeme mit einer oder mehreren redoxaktiven Einheiten spielen aufgrund ihrer interessanten elektrochemischen Eigenschaften eine besonders grosse Rolle. Ein solcher redoxaktiver Rezeptor ist in der Lage, die Anwesenheit eines Gastmoleküls durch Veränderung seines Redoxpotentials anzuzeigen [75, 76]. Dies erfordert, dass eine Kommunikation des Gastmoleküls mit dem redoxaktiven Rezeptor möglich ist [77]. Auf welchen Wegen dies geschehen kann, wird im nächsten Kapitel genauer erläutert werden.

Als redoxaktiver Rezeptor ist die Ferroceneinheit äußerst attraktiv. Ferrocen kann auf verschiedenste Weise funktionalisiert und damit leicht z. B. in makrocyclische Systeme integriert werden. Zudem ist die Elektrochemie des Ferrocens gut etabliert, denn es ist in den meisten Solventien zu einer reversiblen Ein-Elektronen-Oxidation befähigt. Zudem ist die Lage dieses Redoxprozesses stark abhängig von der chemischen Umgebung der Ferroceneinheit [78].

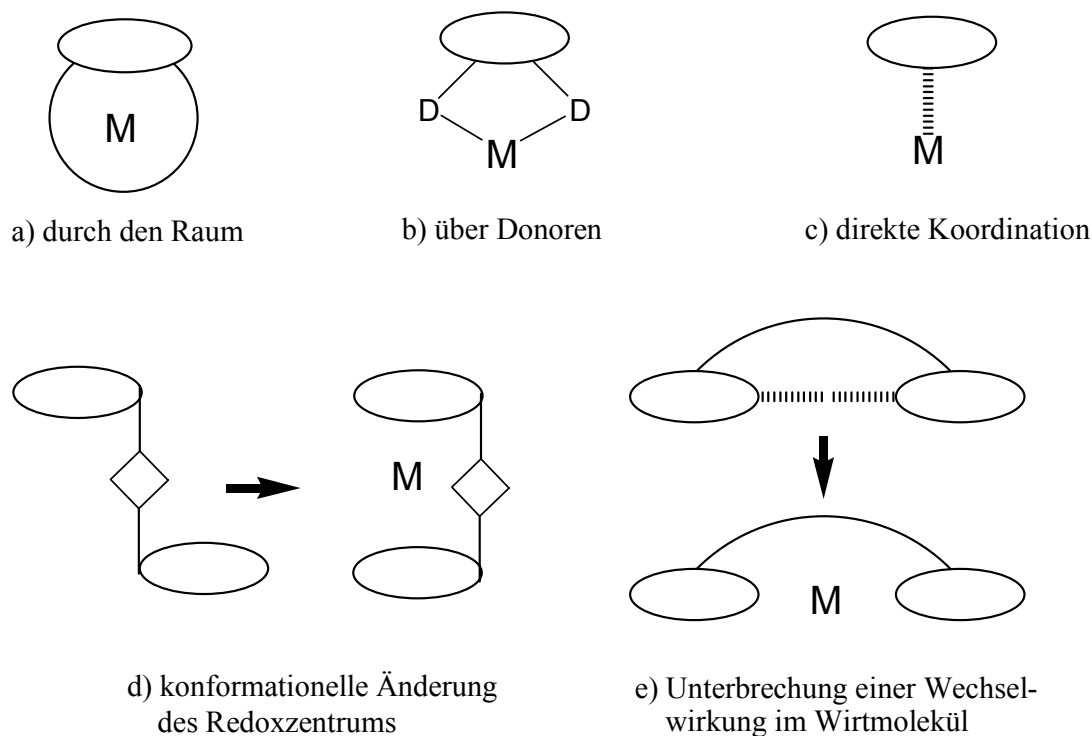
Durch selektive Bindung eines Gastmoleküls entstehen supramolekulare Systeme, die potentielle Anwendungen als molekulare Schalter [76, 79-84], chemische Sensoren [85], Transporter von Kationen durch Membranen [86] und auch als Katalysatoren in chemischen Prozessen (z. B. Polymerisation) [87-94] gefunden haben.

3.1.1 Wege der intramolekularen elektronischen Kommunikation

Elektronische Kommunikation zwischen Wirt- und Gastmolekül kann grundsätzlich über fünf verschiedene Wege stattfinden:

- Elektrostatische oder elektronische Wechselwirkungen zwischen Wirt- und Gastmolekül durch den Raum (through space, a),
- elektronische Wechselwirkungen über direkt mit dem Redoxzentrum verbundene Donoren oder ein Π -System (b) oder durch direkte Koordination (c),
- konformationelle Änderungen des Redoxzentrums durch Wirt-Gast-Komplexbildung (d) oder
- Unterbrechung einer bereits bestehenden Wechselwirkung im Wirtmolekül durch Bindung eines Gastes (e).

Abb. 3.1.1.1 verdeutlicht die fünf Mechanismen schematisch. Bei den Donoren im Fall b) kann es sich um Heteroatome wie z. B. N-, O-, P- oder S-Donoren handeln.




 = Redoxzentrum
M = koordiniertes Metall
D = Donor

Abb. 3.1.1.1 Wege der elektronischen Kommunikation.

Hier stellt sich nun zunächst die Frage, mit welchen Methoden diese Systeme untersucht bzw. wie elektronische Kommunikation zwischen Rezeptoren und Metallen nachgewiesen werden kann.

3.1.2 Spektroskopische Nachweismethoden

Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie wird am häufigsten verwendet, um elektronische Kommunikation nachzuweisen. Ein effizienter redoxaktiver Ligand zeichnet sich vor allem durch eine große Differenz der Redoxpotentiale des freien Liganden (d. h. Wirtmolekül) und des Ligand-Metall-Komplexes (d. h. Wirt-Gast-Komplex) aus. Da speziell das Redoxpotential des

Ferrocens äußerst sensibel auf seine jeweilige chemische Umgebung (z. B. auf die Elektronendonator-Stärke der am Ferrocengerüst befindlichen Substituenten [78] und natürlich auf daran koordinierte Metallionen) reagiert, ist die Cyclovoltammetrie eine ideale Möglichkeit, Ferrocen-basierte Systeme zu untersuchen.

Infrarot-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie erweist sich ebenfalls als gute Methode, den Oxidationszustand des Ferrocens zu bestimmen.

Die Hauptbanden im IR-Spektrum von Ferrocen finden sich bei 475, 491, 815, 1005, 1111, 1412 und 3085 cm^{-1} [95]. Die ersten beiden Banden werden durch Ring-Metall-Ring-Dehnung verursacht, die Bande bei 1111 cm^{-1} durch eine asymmetrische Ring-Vibration. Bei 1412 cm^{-1} findet man die asymmetrische C-C Dehnungsschwingung, die C-H-Schwingung liegt bei 3085 cm^{-1} .

Als aussagekräftigste Bande hat sich die ‚out-of-plane‘-Schwingung der $\text{C}_{\text{Cp}}\text{-H}$ -Bindung erwiesen. Sie liegt für Ferrocen mit Fe(II) bei 815 cm^{-1} , für das Ferrocenyl-Kation mit Fe(III) bei 851 cm^{-1} . Entsteht nun durch eine Fe-M-Wechselwirkung ein delokalisierte Zustand, der zwischen den beiden Extrema liegt und formal durch ein $\text{Fe}^{+2.5}/\text{M}^{+(n-0.5)}$ -Paar beschrieben werden kann, ist diese Bande bei ca. 830 cm^{-1} zu finden [95, 96].

⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie

Sowohl die Isomerieverschiebung δ_{IS} als auch die Quadrupolaufspaltung ΔE_{Q} lassen Rückschlüsse auf eine Fe-M-Wechselwirkung und auf den Oxidationszustand des Eisenatoms zu [95-97].

Die Isomerieverschiebung ist eine lineare Funktion der s-Elektronendichte am Kernort und nimmt mit zunehmender s-Elektronendichte ab. D. h. eine zunehmende s-Elektronendichte bewirkt eine Verschiebung der Resonanzlinie nach kleineren Werten der Geschwindigkeit. Dies bedeutet, dass z. B. die Verschiebung von Fe(II)-Ionen größer ist als die von Fe(III)-Ionen, da in ersteren die 3s-Elektronen durch das zusätzliche 3d-Elektron stärker abgeschirmt sind [98, 99]. Für Fe(II)-Salze fallen Verschiebungen etwa in den Bereich von 0.9-1.0 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$,

für Fe(III)-Salze in den Bereich von 0.0 bis 0.1 mm·s⁻¹ und für Komplexverbindungen von Fe(II) und Fe(III) findet man Verschiebungen zwischen -0.6 und +0.1 mm·s⁻¹.

Auch die Quadrupolaufspaltung der Resonanzlinien hängt von der chemischen Umgebung des Kerns ab. Fe(III)-Salze zeigen nur sehr kleine Aufspaltungen bis ca. 0.6 mm·s⁻¹, während man für Fe(II)-Salze sehr große Quadrupolaufspaltungen zwischen 1.7 und 3.7 mm·s⁻¹ beobachtet.

Ferrocen und das Ferrocenyl-Kation haben sehr gut unterscheidbare Mössbauer-Spektren [96]. Obwohl sie sehr ähnliche Isomerieverschiebungen bei etwa 0.53 mm·s⁻¹ besitzen, zeigt Ferrocen eine Quadrupolaufspaltung von 2.42 mm·s⁻¹, während die Werte für Ferrocenyl-Salze zwischen 0 und 0.1 mm·s⁻¹ liegen. Dinukleare Spezies mit einer Elektronentransfer-Rate langsamer als 10⁷ s⁻¹ lassen Ferrocen- und Ferrocenylsignale beobachten, während auf der Mössbauer-Zeitskala delokalisierte Systeme, deren Elektronentransfer schneller ist, ein Signal mit einer Quadrupolaufspaltung zwischen den beiden Extrema zeigen.

ESR-Spektroskopie

Ist an einen Ferrocen-Rezeptor ein ESR-aktives Metall wie z. B. Cu(II) koordiniert, so kann aus dessen Spektrum entnommen werden, ob es durch das Fe(II)-Zentrum beeinflusst wird bzw. mit diesem koppelt. Diese Kopplungen wären im ESR-Spektrum beobachtbar und könnten somit Rückschlüsse auf eine elektronische Kommunikation zulassen.

Röntgenstrukturanalyse

Schließlich gewinnt man auch aus den Kristallstrukturen Informationen über eine Fe-M-Wechselwirkung, denn hieraus kann man direkt den Fe-M-Abstand ablesen und sehen, ob dieser klein genug ist, um eine Wechselwirkung durch den Raum zu ermöglichen oder sogar so klein, dass man von einer Fe-M-Bindung sprechen kann. Beispielsweise sind Cu-Cu-Bindungen bis 2.64 Å beschrieben (Atomabstand in metallischem Cu: 2.56 Å, in metallischem Fe: 2.48 Å). Balch et al. haben Komplexe mit Metall-Metall-Bindungen bis 3.12 Å beschrieben [100]. Through-space-Wechselwirkungen sind in Systemen mit Metall···Metall-Abständen bis 5.31 Å beobachtet worden [101].

3.1.3 Ferrocen-basierte Ligandsysteme

Wechselwirkungen durch den Raum

Wirtmoleküle, die ausschließlich ‚through space‘-Wechselwirkungen mit dem Gast zulassen, wurden z. B. von Gokel et al. synthetisiert [102]. Der in Abb. 2.1.3.1 gezeigte Ferrocencryptand **12** zeigt in cyclovoltammetrischen Untersuchungen eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Redoxpotential und dem Ladung/Radius²-Verhältnis einiger Metallionen der ersten und zweiten Hauptgruppe.

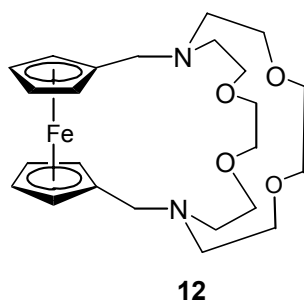


Abb. 3.1.3.1 Ferrocencryptand **12**.

Die Verbindung **13** und **15** zeigen gute Li⁺-Selektivitäten, die Redoxpotentiale werden signifikant zu positiveren Werten hin verschoben [103]. Interessanterweise kann die Ferroceneinheit des Liganden **13** reversibel oxidiert werden, währenddessen dieser Prozess für **14** und **15** bei Raumtemperatur irreversibel ist. Erst bei einer Temperatur von -30 °C wurde der Redoxprozess reversibel. Dies war ein sehr unerwartetes Ergebnis, da ein solches Verhalten für Ferrocen-Kronenether mit 15- oder 18-Ringen noch nicht beobachtet worden war. Bei Zugabe von Li⁺- oder Na⁺-Ionen resultierten jedoch wieder voll reversible Cyclovoltammogramme bei Raumtemperatur, während K⁺-Salze diesen Effekt nicht verursachen konnten. Der Ferrocencryptand **15** ist in der Lage, Li⁺ elektrochemisch zu detektieren, auch in Gegenwart großer Überschüsse an anderen Kationen der 1. Hauptgruppe. Er kann daher als Li⁺-Sensor fungieren.

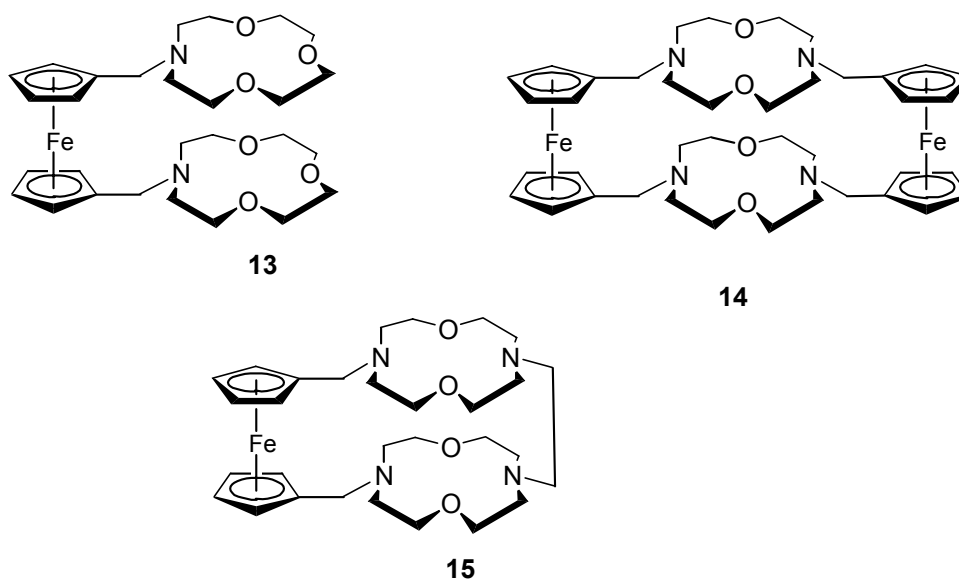


Abb. 3.1.3.2 Ferrocencyptanden als Li^+ -Sensoren.

Elektrochemische Erkennung ist indes nicht auf Metalle der 1. und 2. Hauptgruppe beschränkt. Es wurden viele Rezeptoren dargestellt, die Übergangsmetalle erkennen können. Plenio und Aberle haben beispielsweise die Synthese eines Ferrocen überbrückten Cyclamderivats **16** beschrieben [104].

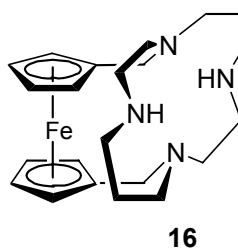


Abb. 3.1.3.3 FcCyclam (**16**).

Die Röntgenstruktur des $\text{Ni}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ -Komplexes mit dem Ferrocenliganden **FcCyclam** (**16**) ergab einen Fe-Ni-Abstand von 3.854(8) Å. Dieser Ligand zeigt bei Koordination verschiedenster Übergangsmetalle große Differenzen der jeweiligen Redoxpotentiale. Diese werden durch ‚through space‘-Wechselwirkungen vermittelt, obwohl Plenio angesichts des kleinen Fe-M-Abstandes die Möglichkeit einer elektronischen Kommunikation über eine Bindung zwischen den beiden Metallen nicht ausdrücklich ausschließt.

Angesichts der großen Bedeutung von Oxoanionen in umweltchemischen und biologischen Prozessen ist die Entwicklung von entsprechenden Sensoren äußerst wichtig. Von Beer und Martínez-Mánez [105] wurde eine Reihe von Ferrocen-enthaltenden Azamakrocyclen synthetisiert, die Anionen in wässrigem Medium bei bestimmten pH-Werten über

elektrostatische Ammonium-Anion-Wechselwirkungen bzw. Wasserstoffbrücken binden können [106]. Die Ferrocenliganden **17-19** sind so in der Lage, Sulfat und Phosphat in Gegenwart anderer konkurrierender Anionen zu detektieren.

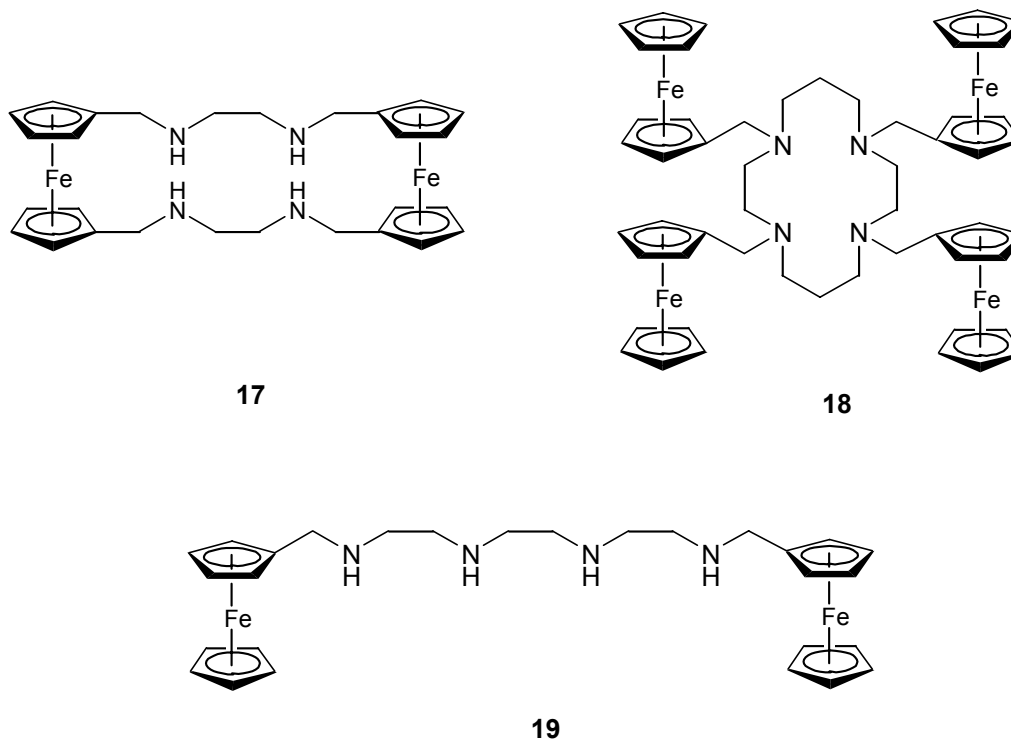


Abb. 3.1.3.4 Ferrocenliganden **17-19** als Anionensensoren.

Wechselwirkungen über Donoren bzw. konjugierte Bindungen

Bereits 1997 wurden von Beer und Smith [107] eine Reihe von Liganden mit Amid- bzw. Thioamid-Funktionen in Nachbarschaft zur Ferroceneinheit synthetisiert, die ebenfalls selektiv Anionen detektieren können. Dies wurde mittels elektrochemischer Untersuchungen, NMR- und potentiometrischen Titrationsexperimente gezeigt.

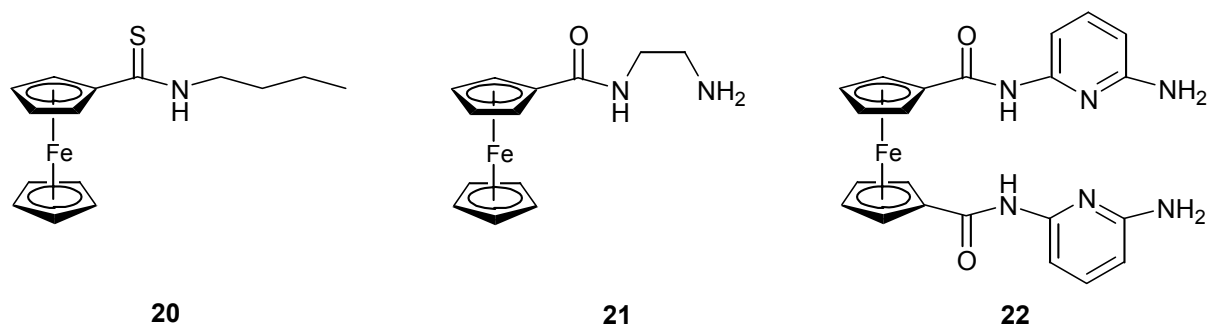
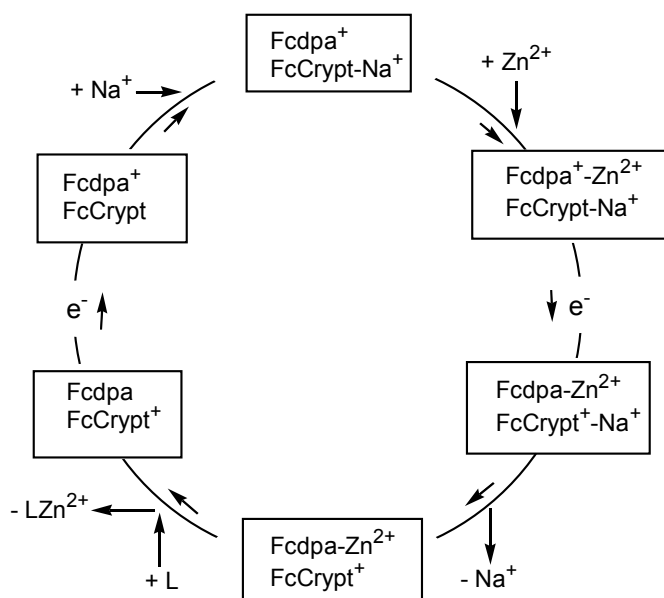
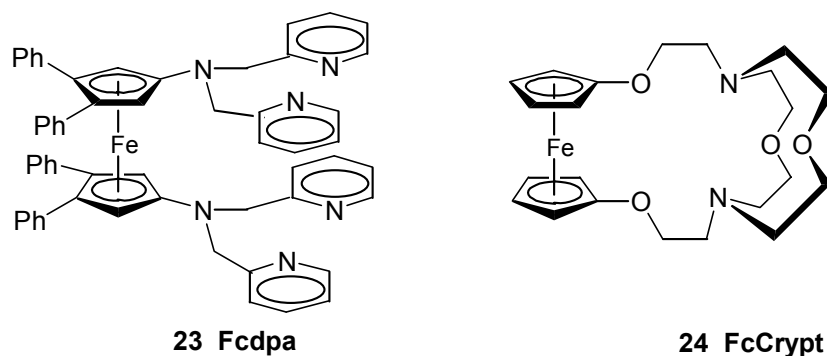


Abb. 3.1.3.5 Ferrocenliganden **20-22** mit Amidbindungen.

Verbindung **20** bindet Halogene effektiver als das entsprechende Amid-Analogon; zusätzlich ist die Thioamid-Gruppe eine bessere NMR-Antenne, um eine Wechselwirkung anzuzeigen. Ligand **21** ist durch die Einführung einer Aminogruppe befähigt, sowohl Wasserstoffbrücken zu einem anionischen Gast auszubilden, als auch dadurch von diesem gebunden zu werden. Er zeigt eine besonders starke NMR und elektrochemische Antwort in der Gegenwart von HSO_4^- . Rezeptor **22** dagegen detektiert H_2PO_4^- besonders gut.

Plenio und Aberle [84] entwarfen 2001 ein System, in dem sie zwei voneinander unabhängige chemische Prozesse – die Komplexierung bzw. Dekomplexierung von Zn^{2+} durch den redoxaktiven Liganden **23** und die Komplexierung bzw. Dekomplexierung von Na^+ durch den Ferrocen-Kryptanten **24** – in einem cyclischen und reversiblen Prozess (siehe Schema 3.1.3.1) miteinander verbanden.



Schema 3.1.3.1 Elektronentransfer vermittelte Regulation der Na^+ -Konzentration durch Zugabe von Zn^{2+} -Salz und Entfernung von Zn^{2+} -Ionen durch Zugabe von Cyclam (L).

Ausgangspunkt ist hierbei eine 1:1-Mischung des Na^+ -**FcCrypt**-Komplexes und des redoxaktiven Liganden **Fcdpa**⁺PF₆⁻ ($E = -0.13 \text{ V}$). Zugabe von einem Äquivalent Zn^{2+} -Salz führt zur Bildung von **Fcdpa**⁺- Zn^{2+} , das mit $E = +0.72 \text{ V}$ ein starkes Oxidationsmittel ist und **FcCrypt**- Na^+ ($E = 0.40 \text{ V}$) quantitativ zu oxidieren vermag. Das entstandene **FcCrypt**⁺ zeigt eine drastisch erniedrigte Affinität zu Na^+ . Die Fähigkeit des Ferrocencryptanden zur Bindung von Na^+ kann aber im Verlauf des Cyclus wiederhergestellt werden, indem man der Mischung einen starken Liganden (hier Cylcam), der Zn^{2+} stärker bindet als **Fcdpa** und diesem somit Zn^{2+} entzieht, zusetzt. In Abwesenheit von Zn^{2+} fungiert **Fcdpa** als Reduktionsmittel, dass von **FcCrypt**⁺ ($E = +0.12 \text{ V}$) oxidiert und selbst zu **FcCrypt** reduziert wird. Somit befindet man sich wieder am Ausgangspunkt des Prozesses.

Eine ganz andere Klasse von Ferrocen-Rezeptoren wurde von Wagner et al. [108] synthetisiert (siehe Abb. 3.1.3.6).

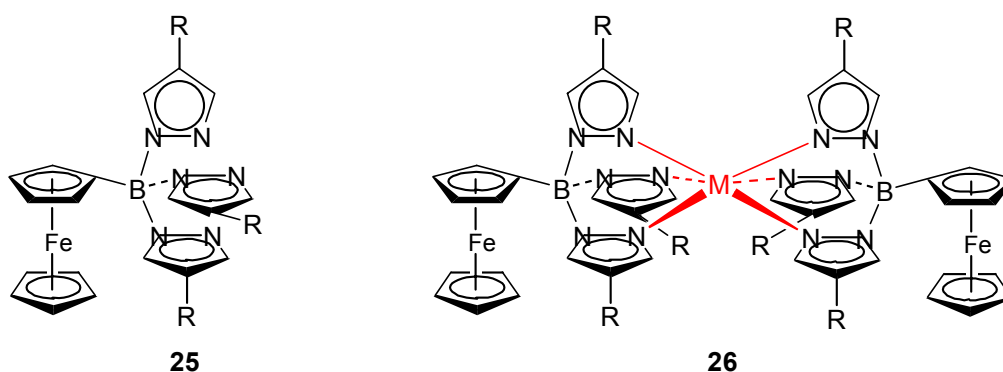


Abb. 3.1.3.6 Boratsubstituierte Ferrocenliganden **25** und deren Komplexe **26**.

Diese Tris(1-pyrazolyl)borat-substituierten Liganden **25** koordinieren an die verschiedensten Übergangsmetalle wie Mn, Fe, Co, Ni, Cu oder Zn. Vor allem der Kupfer-Komplex **26** zeigt interessante elektrochemische Eigenschaften, die auf eine elektronische Kommunikation der Metallzentren schließen lassen.

Direkte Koordination

Für diesen Weg der elektronischen Kommunikation sind keine Beispiele von Ferrocen-basierten Systemen bekannt, daher wird im Hinblick auf den Inhalt dieser Arbeit darauf nicht weiter eingegangen

Änderung der Konformation

Der über Schwefelbrücken mit dem Ferrocen-Gerüst verbundene Biskronenether zeigt unerwarteterweise eine große Verschiebung zu negativen Potentialen, wenn K^+ -Ionen zugegeben werden [109]. Dies wird nicht auf ‚through space‘- oder ‚through bond‘-Wechselwirkungen, sondern auf die Bildung des unten gezeigten 1:1- ‚Sandwich‘-Komplexes **27** zurückgeführt, in dem das Metallion zwischen den beiden Kronenethereinheiten koordiniert ist. Ursache könnte die Orientierung der lone pairs am Schwefel zum Eisen-Zentrum hin sein, die durch die Formation des ‚sandwiches‘ bedingt wird. Dies würde die Elektronendichte am Eisen erhöhen und so zu dem unerwarteten Redoxpotential führen. Dieser Effekt tritt beim kleineren Na^+ -Ion nicht auf, es bildet sich der 2:1-Komplex **28** (siehe Abb. 3.1.3.7).

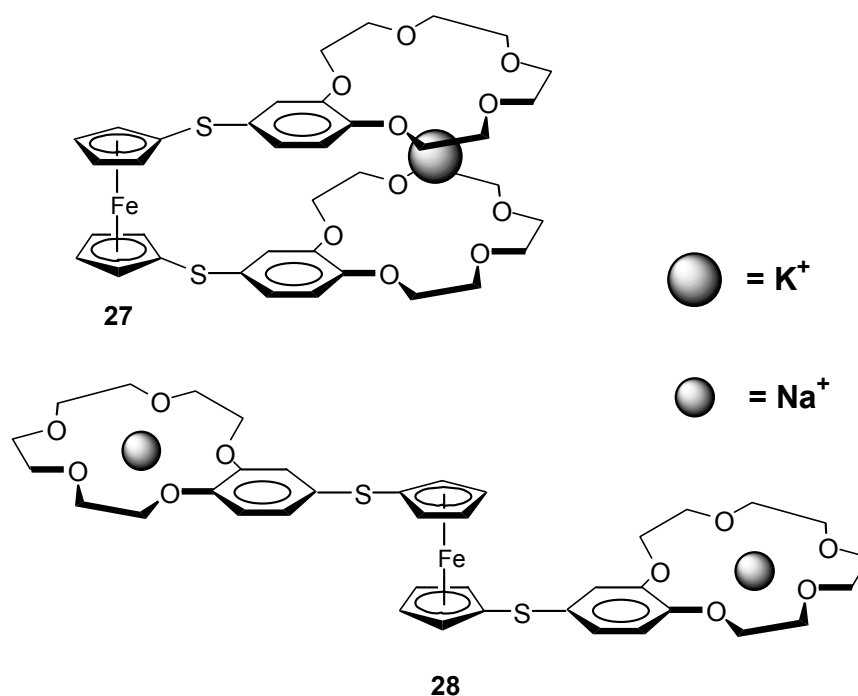


Abb. 3.1.3.7 Bildung von Komplexen unterschiedlicher Stöchiometrie in Abhängigkeit vom Metall.

Unterbrechung einer bestehenden Wechselwirkung zwischen den Rezeptoren

Von Beer et al. wurde das 1,3,4-tris(ferrocen)-substituierte Calix[5]-arene **29** als Sensor für neutrale Gastmoleküle synthetisiert [110, 111]. Elektrochemische Messungen zeigten, dass eine Ferroceneinheit bei 350 mV oxidiert wird, während das Redoxpotential der beiden anderen Ferrocene bei 450 mV liegt. Bei Zugabe von neutralen Gastmolekülen zu einer Lösung von **29** in CH_2Cl_2 zeigte sich ein interessanter Effekt. Bei Anwesenheit polarer Solventien wie DMF, DMSO oder EtOH verschmolzen die beiden Redoxpaare zu einem Redoxpaar. Die Zugabe von Toluol hingegen ergab keine Verschiebung.

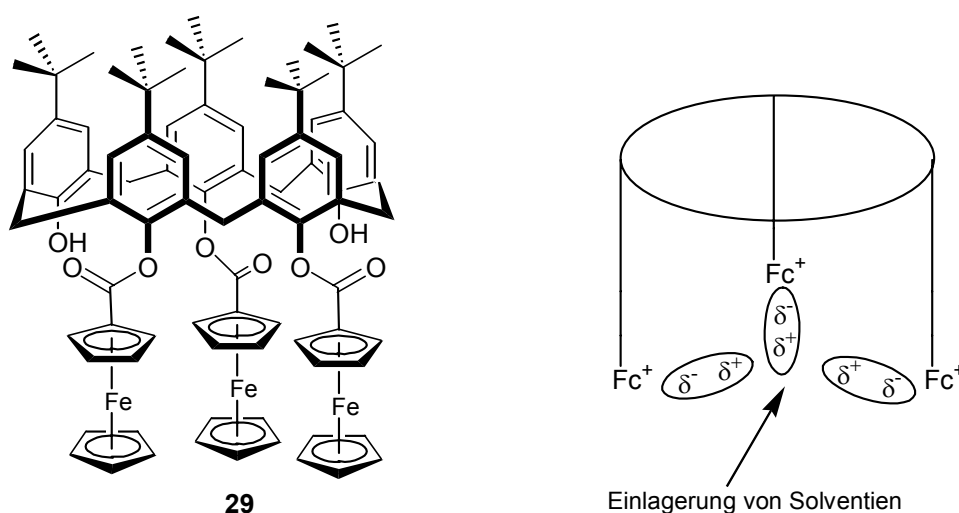


Abb. 3.1.3.8 Einlagerung von polaren Gastmolekülen in Verbindung **29**.

Abb. 3.1.3.8 zeigt, wie dieses Ergebnis zu verstehen ist. Es scheint eine Verbindung zwischen dem Liganden **29** und dem neutralen polaren Gastmolekül aufgebaut zu werden. Das allmähliche Verschwinden zweier getrennter Redoxpaare mit der Zugabe von elektrisch leitfähigeren Solventien zeigt, dass die Gastmoleküle zwischen die redoxaktiven Zentren treten und den wechselseitigen elektrostatischen Einfluss der Ferroceneinheiten untereinander abschirmen. Diese verhalten sich elektrochemisch unabhängig, und man erhält schliesslich ein Diagramm, das die Kurve für eine einzelne Drei-Elektronen-Oxidation zeigt.

3.1.4 Ruthenocen-basierte Ligandsysteme

Für Ruthenocen-basierte Ligandsysteme gibt es ungleich weniger Literaturbeispiele als für Ferrocensysteme. Auch sind nur wenige Beispiele bekannt, in denen Ruthenocenliganden auf ihre Komplexierungseigenschaften untersucht wurden.

1984 wurden von einer japanischen Arbeitsgruppe die in Abb. 3.1.4.1 gezeigten Ruthenocen enthaltenden Makrocyclen **30** mit unterschiedlicher Ringgröße synthetisiert und in Extraktions-experimenten getestet [112].

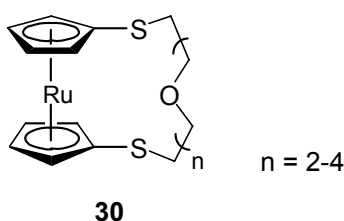


Abb. 3.1.4.1 Ruthenocen enthaltende Makrocyclen **30** zur Extraktion von Übergangsmetallen.

Diese zeigen zwar nur geringe oder keine Fähigkeit zur Extraktion von Alkali- und Erdalkalimetallionen, sind jedoch gut geeignet zur Extraktion von Übergangsmetallkationen wie z.B. Silber(I) oder Quecksilber(II) [113].

Auch die von Izumi et al. [114] 1988 beschriebenen Ruthenocenliganden wurden auf ihre Fähigkeit zur Komplexierung von Kationen getestet. Es handelt sich dabei um funktionalisierte Kronenether-Derivate, die zusätzlich eine 2,6-Pyridinyleinheit enthalten (**31**) (siehe Abb. 3.1.4.2).

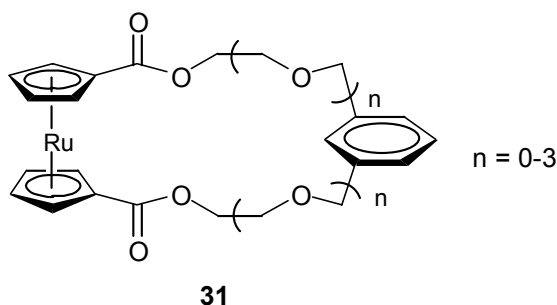


Abb. 3.4.1.2 Ruthenocen enthaltende funktionalisierte Kronenether-Derivate **31**.

Auch diese Liganden waren wenig zur Komplexierung von Alkalimetallionen geeignet, zeigten aber exzellente Resultate bei der Extraktion von Indium(III), Silber(I) und Zirkonium(IV), wobei mit den grösseren Makrocyclen bessere Resultate erzielt wurden. Diese besitzen offensichtlich eine günstigere Passform für diese Metallionen.

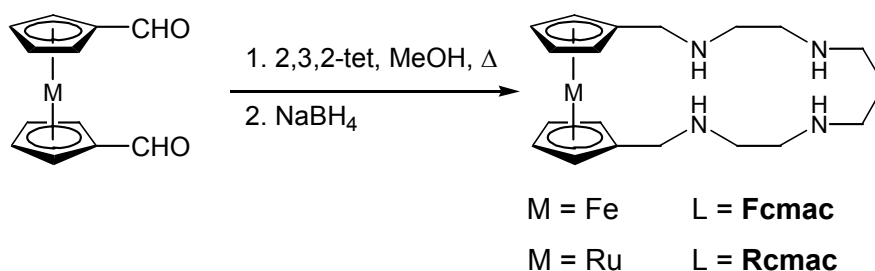
3.2 Ligandsynthesen

Ziel war es, die Metalloceneinheiten mit Donoren zu substituieren, die die Koordination von Übergangsmetallen begünstigen. Es wurden hauptsächlich N-Donoren verwendet, zur Komplexierung von Fe(III) wurden Liganden mit zusätzlichen O-Donoren synthetisiert. Es wurden sowohl makrocyclische als auch offene Systeme dargestellt.

Für den Aufbau der makrocyclischen Liganden wurde das Gerüst des 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecans (Cyclam) gewählt, da dieses einfach darzustellen ist und mit Übergangsmetallen wie Kupfer(II) oder Nickel(II) stabile Komplexe bildet [115-117].

Ausgangsstoffe waren die 1,1'-Bisformylmetallocene, die beide literaturbekannt sind [118, 119]. Die Darstellung des Ruthenocen-1,1'-bisaldehyds erwies sich allerdings als problematisch, da die gewünschte Verbindung auf dem in der Literatur beschriebenen Weg nicht erhalten werden konnte. Aus diesem Grund wurde die Darstellung nach der gängigen Synthese für das entsprechende Ferrocenderivat durchgeführt, wobei die Aufarbeitung entsprechend variiert wurde (siehe Experimenteller Teil). 1,1'-Bisformylruthenocen konnte so in 45 % Ausbeute erhalten werden (Lit.: 43 %). Dieser Syntheseweg hatte zudem den Vorteil, dass lediglich der 1,1',3-Trisaldehyd und nicht wie in der Literatursynthese zusätzlich der Monoaldehyd als Nebenprodukt auftrat und abgetrennt werden musste.

Die 1,1'-Bisformylmetallocene wurden mit dem käuflichen 2,3,2-tet in Methanol unter mehrstündigem Refluxieren und anschließender Reduktion mit NaBH₄ zu den Liganden **Fcmac** und **Rcmac** umgesetzt (siehe Schema 3.2.1):



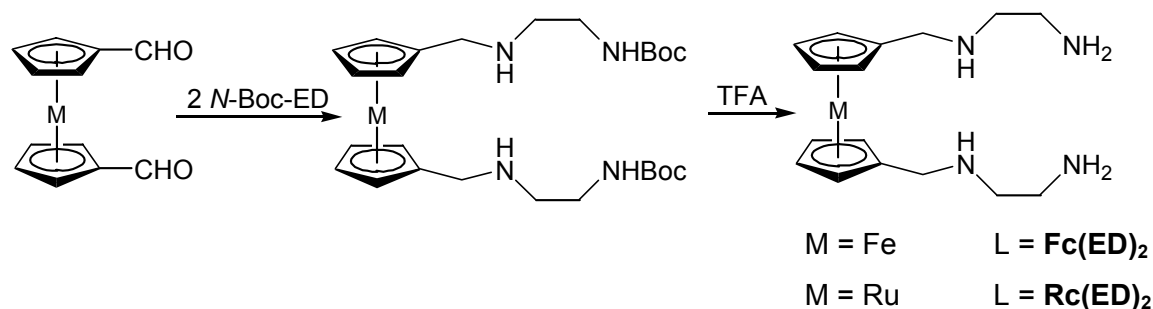
Schema 3.2.1 Darstellung der Liganden **Fcmac** und **Rcmac**.

Die Liganden konnten zwar in guten Ausbeuten (80-86 %) erhalten werden, sie enthielten jedoch noch Verunreinigungen. Die Aufreinigung dieser hochviskosen Öle erwies sich als äußerst problematisch: Säulenchromatographie sowohl auf SiO₂ als auch auf Aluminiumoxid mit verschiedensten Laufmittelgemischen brachten keinen Reinigungseffekt. Daher wurden

die Liganden in die entsprechenden Hydrochloride überführt. Dazu wurden sie in wasserfreiem THF gelöst, wobei zumeist ein Niederschlag von polymerem Material ausfiel, der einen Teil der Verunreinigungen ausmachte und abfiltriert wurde. In die Lösung wurde ca. 10 Minuten HCl-Gas eingeleitet, wobei die Hydrochloride direkt als Feststoffe ausfielen. **Fcmac**-Hydrochlorid erwies sich als äußerst feuchtigkeitsempfindlich, wohingegen **Rcmac**-Hydrochlorid stabiler war. Die Freisetzung der freien Aminen musste sehr rasch erfolgen, da sich die Verbindungen mit der Zeit in wässriger Lösung zersetzten. Durch diese Umsetzungen konnte eine Reinigung erreicht, jedoch keine exakten Elementaranalysen erhalten werden. Die Metallkomplexe der Makrocyclen konnten jedoch elementaranalysenrein erhalten werden (siehe Kapitel 3.3.1), so dass die Komplexierung als Reinigungsschritt verwendet werden konnte. Der Versuch, aus den elementaranalysenreinen Kupferkomplexen durch Reaktion mit HCl-Gas die freien Liganden **Fcmac** und **Rcmac** zu erhalten und so die Analytik zu vervollständigen, scheiterte ebenso. Es trat lediglich Zersetzung ein.

Es gelang auch, den oxidierten Liganden **Fcmac**_{ox} darzustellen. Dieser konnte durch Reaktion von **Fcmac** mit Ferrocenylhexafluorophosphat in absolutem CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur erhalten werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnte das bei der Reaktion entstandene Ferrocen mit Et₂O ausgewaschen werden und der oxidierte Ligand blieb als braunes Pulver zurück. Im IR-Spektrum sieht man deutlich eine starke Bande bei 840 cm⁻¹, die typisch für Ferrocenyl-Kationen ist [96].

Um einen Vergleich der Koordinationseigenschaften, der Protonierungs- und Stabilitätskonstanten anstellen zu können, wurden die offenkettigen Ferrocen- und Ruthenocenliganden **Fc(ED)**₂ und **Rc(ED)**₂ hergestellt. Diese enthalten ebenso wie **Fcmac** und **Rcmac** vier Stickstoffdonoren, lediglich die Propylbrücke als Verbindung fehlt. Dies konnte realisiert werden, indem die Metallocenbisaldehyde in der oben beschriebenen Weise mit mono Boc-geschütztem Ethylendiamin umgesetzt wurden und die Schutzgruppe im nächsten Schritt mit TFA abgespalten wurde (siehe Schema 3.2.2):



Schema 3.2.2 Darstellung von **Fc(ED)₂** und **Rc(ED)₂**.

Bei den *N*-Boc-geschützten Liganden traten die Reinigungsprobleme nicht auf, diese konnten aus der Reaktionsmischung ohne weitere Reinigung und in hohen Ausbeuten von 85-95 % isoliert werden. Die Entschützung mit TFA verlief jedoch problematisch, da sich die Liganden unter den Reaktionsbedingungen zum Teil zersetzten. Zudem erschwerten die bei der Reaktion und der anschließenden Aufarbeitung entstehenden Salze die Abtrennung des Produktes aus dem Reaktionsgemisch. Die Liganden **Fc(ED)₂** und **Rc(ED)₂** konnten daher lediglich in Ausbeuten von 16-20 % isoliert werden. Dennoch wurde dieser Reaktionsweg genutzt, da es keine gute Alternative zur Entschützung einer Boc-geschützten Aminfunktion gibt. Bei diesen Liganden mit je zwei freien Aminogruppen traten ebenso wie bei den cyclyam-analogen Macrocyklen **Fcmac** und **Rcmac** erhebliche Reinigungsprobleme auf; sie mussten ebenfalls durch Überführung in das entsprechende Hydrochlorid aufgereinigt werden.

Der Ligand **RcDET**, ein kleinerer Makrocyclus mit nur drei Stickstoff-Donoren, konnte in analoger Weise durch Umsetzung von 1,1'-Bisformylruthenocen mit Diethylentriamin (DET) als beiges Pulver erhalten werden (siehe Abb. 3.2.1).

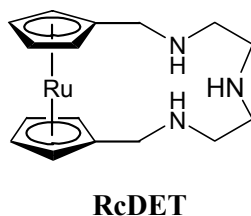


Abb. 3.2.1 **RcDET**, ein kleinerer Makrocyclus mit 3 N-Donoren.

Durch Hexandiffusion in eine Lösung des Liganden in Dichlormethan konnten Kristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse zugänglich waren. Abb. 3.2.2 zeigt die erhaltene Struktur, Tabelle 3.2.1 fasst wichtige Bindungswinkel- und -längen zusammen.

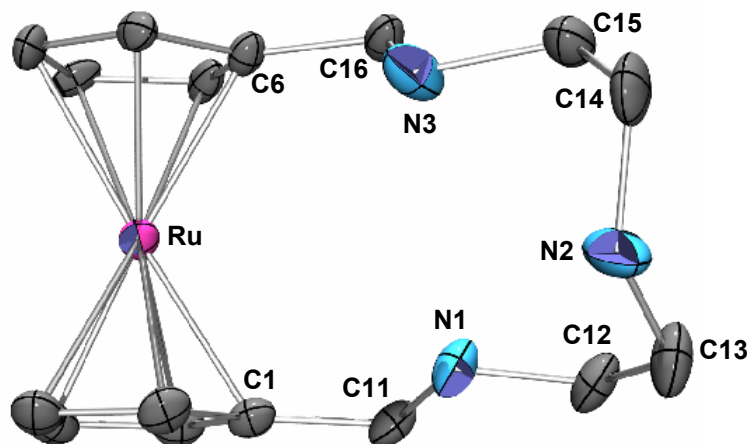


Abb. 3.2.2 Struktur von RuDET.

Tabelle 3.2.1 Bindungslängen und -winkel von RuDET.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
C1-C11	1.495(4)	C1-C11-N1	112.2(5)
C11-N1	1.472(4)	C11-N1-C12	113.2(5)
N1-C12	1.417(10)	N1-C12-C13	112.9(7)
C12-C13	1.531(16)	C13-N2-C14	124(2)
C13-N2	1.40(2)	C15-N3-C16	104.5(4)
N3-C16	1.536(7)	N3-C16-C6	109.1(3)
C6-C16	1.502(9)	τ ^{a)}	72.16
Cp ₁ ⋯Ru ^{b)}	1.84	\emptyset ^{c)}	1.55
Cp ₂ ⋯Ru ^{b)}	1.81		

^{a)} Winkel zwischen den mittleren Ebenen der beiden Cp-Ringe und der N₃-Ebene

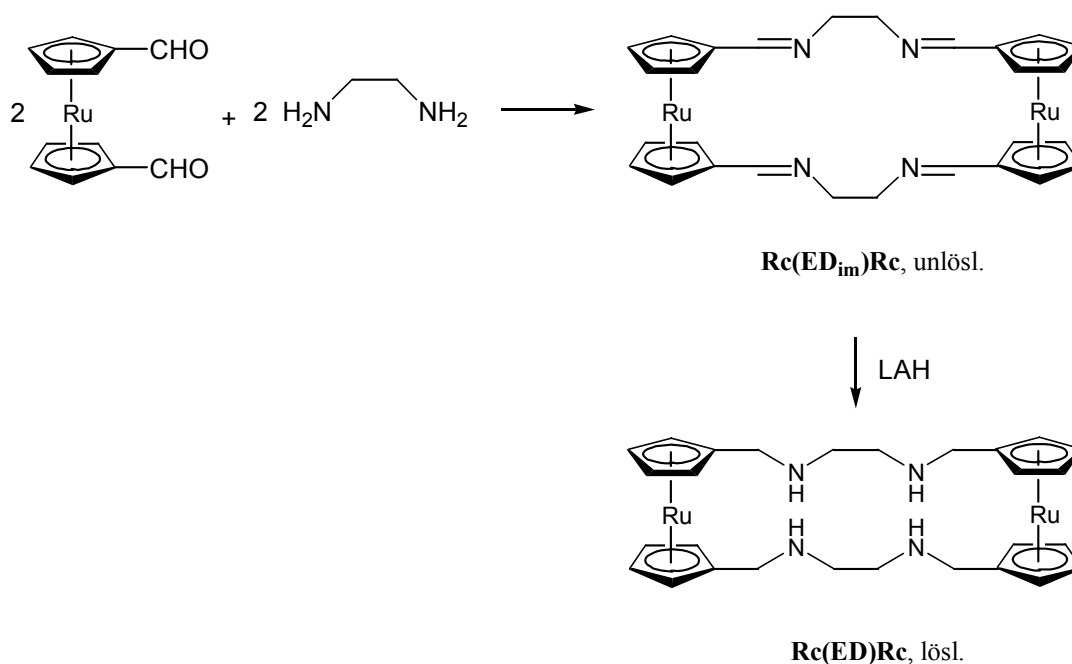
^{b)} Abstand zum Zentrum der Cp-Ringe

^{c)} Ebenenwinkel zwischen den beiden Cp-Ebenen.

Die Ebenen der beiden Cp-Ringe stehen in einem Winkel von 1.55° zueinander, d. h. der kleinere Makrocyclus ist nur wenig gespannt. Der Winkel zwischen dem Durchschnitt der Cp-Ebenen und der N₃-Ebene beträgt 72.16°.

Dieser kleinere Makrocyclus sollte ebenfalls mit Übergangsmetallen komplexiert werden. Durch die kleinere Ringgröße und die Tatsache, dass der dritte N-Donor näher an den beiden anderen Stickstoffen positioniert ist als dies bei den Makrocyclen **Fcmac** und **Rcmac** der Fall ist, sollte das komplexierte Metall etwas näher an das Rutheniumzentrum gerückt werden als die koordinierten Metalle in **Fcmac** bzw. **Rcmac**.

Der symmetrische Ligand **Rc(ED)Rc**, der aus zwei in 1,1'-Position miteinander verbrückten redoxaktiven Ruthenoceneinheiten aufgebaut ist, wurde in zwei Stufen dargestellt (siehe Schema 3.2.3).



Schema 3.2.3 Synthese des Liganden **Rc(ED)Rc**.

Zunächst wurde 1,1'-Bisformylruthenocen mit Ethylendiamin im Verhältnis 1:1 in MeOH umgesetzt, wobei das ungesättigte Produkt **Rc(ED_{im})Rc** als intensiv gelber Niederschlag ausfiel und direkt isoliert werden konnte. Die Verbindung ist in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich. Sie zeigt jedoch die charakteristische starke (C=N)-Schwingung bei 1644 cm^{-1} . Auch die Elementaranalyse ist im Einklang mit der vorgeschlagenen Verbindung. Die Reaktion von Ethylendiamin mit Metallocen-1,1'-dicarbaldehyden zu Bis(metalloce)-derivaten steht im Kontrast zu der Reaktivität, die mit 2,3,2-tet (siehe oben) oder anderen Polyaminen, wie z. B. Trimethylendiamin [120] gefunden wird. Hier werden 1,1'-substituierte Mono(metalloce)derivate als Produkte isoliert. Diese Unterschiede in der Reaktivität kommen dadurch zustande, dass die mit Ethylendiamin entstehenden 1,1'-Monometalocene durch die kurze C2-Kette sehr gespannt wären. Das System umgeht dies, indem es zwei

Metalloceneinheiten über die Ethylenbrücken miteinander verbindet. **Rc(ED_{im})Rc** kann mit den vier Imin-Stickstoffdonoren als tetradentater Ligand fungieren. Bei Zugabe von äquimolaren Mengen an Metallsalzen wie Ni(BF₄)₂ oder Zn(BF₄)₂ zu einer Suspension des Liganden in Acetonitril ging dieser zwar in Lösung und bildete die entsprechenden Komplexe, die NMR-Spektren zeigten aber die teilweise Zersetzung der Verbindung an. Die Tatsache, dass Systeme mit Schiff-Basen, die zusätzlich Ferrocenyleinheiten enthalten, durch teilweise Hydrolyse in der Anwesenheit von Wasser oder Metallionen in Lösung nicht stabil sind, wurde bereits beobachtet [121, 122]. Daher wurden an **Rc(ED_{im})Rc** keine weiteren Untersuchungen zur Koordinationschemie durchgeführt, sondern der Ligand reduziert.

Die Reduktion der Iminogruppen zu sekundären Aminen musste hier mit LAH in THF unter Rückflussbedingungen erfolgen. Der gesättigte Ligand **Rc(ED)Rc** ist im Gegensatz zu **Rc(ED_{im})Rc** in chlorierten Lösungsmitteln gut löslich. Das ¹H-NMR-Spektrum weist nur fünf Signale auf, was zeigt, dass die Verbindung in Lösung hochsymmetrisch ist. Durch Hexan-Diffusion in eine Dichlormethan-Lösung konnten Kristalle erhalten und diese einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden. Abb. 3.2.3 zeigt die Struktur, Tabelle 3.2.2 fasst wichtige Bindungslängen und –winkel zusammen.

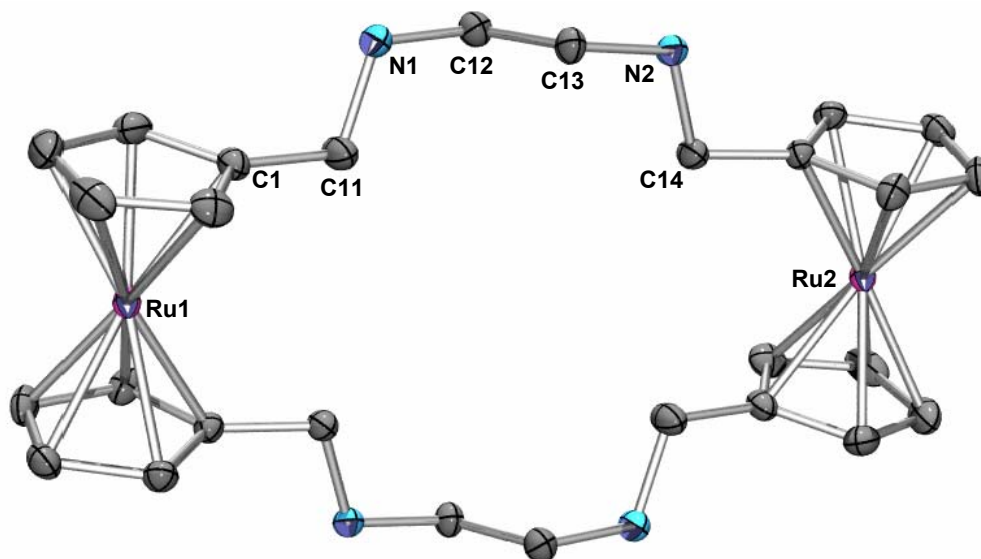


Abb. 3.2.3 Röntgenstruktur des Liganden **Rc(ED)Rc**.

Tabelle 3.2.2 Bindungslängen und –winkel von **Rc(ED)Rc**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
C1-C11	1.498(4)	C1-C11-N1	110.1(2)
C11-N1	1.472(3)	C11-N1-C12	111.8(2)
N1-C12	1.466(3)	N1-C12-C13	108.3(2)
C12-C13	1.518(4)	C12-C13-N2	111.8(2)
Cp···Ru ^{a)}	1.81	C13-N2-C14	114.96(19)
Ru1···Ru2	10.041	τ ^{b)}	3.16
N ₄ -Ebene (rms)	0	\emptyset ^{c)}	80.47

^{a)} Abstand zum Zentrum der Cp-Ringe

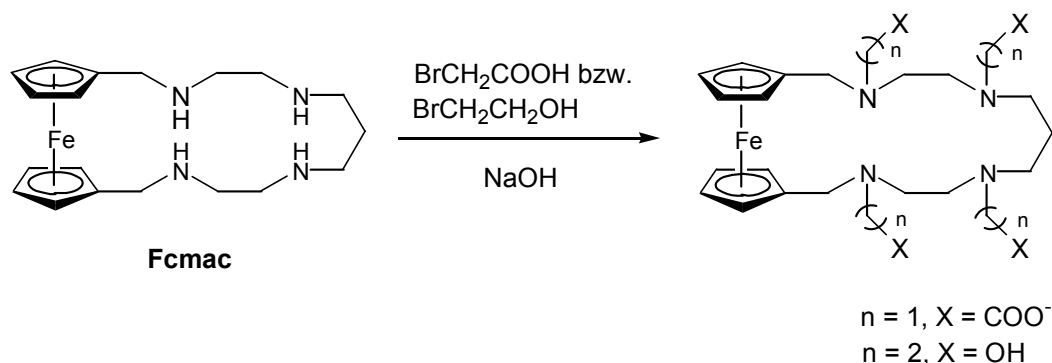
^{b)} Ebenenwinkel zwischen den beiden Cp-Ebenen.

^{c)} Winkel zwischen dem Durchschnitt der Cp-Ebenen und der N₄-Ebene

Der Abstand der beiden Ruthenium-Zentren beträgt 10.041 Å. Die Ebenen der Cp-Ringe stehen in einem Winkel von 3.16° zueinander, es wird durch die Verbrückung der beiden Ruthenoceneinheiten nur wenig Spannung aufgebaut. Der Winkel zwischen dem Durchschnitt der Cp-Ebenen und der N₄-Ebene beträgt 80.47°. Die vier N-Donoren sind in dieser Struktur vollkommen planar angeordnet (rms = 0). Der Ligand **Rc(ED)Rc** weist im Kristall eine für die Koordination eines Metalls ungünstige Konformation auf, denn alle vier N-Donoren sind nach aussen gerichtet. In Lösung könnten die N(CH₂CH₂)N-Henkel aber durchaus rotieren. So könnte durch Umklappen der C11-N1-N2-C14 Ebene um 90° die nötige Anordnung zur Koordination eines Metalles wie z. B. Cu(II) erreicht werden.

Da insbesondere die Eisen(III)komplexe von **Fcmac** aufgrund ihrer Unlöslichkeit einige Probleme bereiteten (siehe Kapitel 3.2.2), zugleich aber in den Mössbauer-Spektren hochinteressante Eigenschaften zeigten (siehe Kapitel 3.4.5), war ein weiteres Ziel dieser Arbeit, Ferrocen enthaltende Liganden darzustellen, die in der Lage sind, Fe(III) zu stabilisieren und zusätzlich mit Eisen(III)salzen lösliche Komplexe ergeben. Gemischtvalente homonukleare Komplexe des Eisens wie z. B. Berlinerblau [123] sind wegen ihrer besonderen spektroskopischen Eigenschaften äußerst interessant. Dennoch sind nur einige wenige Beispiele für Ferrocen-Fe(II)-Systeme in der Literatur bekannt [101, 124-126], Ferrocen-Fe(III)-Systeme sind nicht beschrieben.

Zunächst sollten in das Gerüst des makrocyclischen Liganden **Fcmac** Hydroxy- oder Carboxygruppen, die nach dem HSAB-Prinzip geeignete Donoren vor allem für Fe(III) sind, eingeführt werden. Um dies zu realisieren, sollten analog der in der Literatur für die Funktionalisierung des Cyclen-Gerüsts beschriebenen Reaktionen [127-129] die Aminofunktionen des **Fcmac**-Systems mit Hydroxy- bzw. Carboxygruppen zu substituieren (siehe Schema 3.2.4).



Schema 3.2.4 Substitution der N-Donoren von **Fcmac**.

Dazu wurde der Ligand mit Bromessigsäure bzw. 2-Bromethanol unter alkalischen Bedingungen umgesetzt. Die Reagentien wurden im grossen Überschuss eingesetzt, so dass alle Donoren substituiert würden, um die Entstehung einer Mischung aus unterschiedlich substituierten Produkten zu vermeiden. Es konnte aber in keinem Fall das gewünschte Produkt isoliert werden, vielmehr trat eine Zersetzung des Eduktes **Fcmac** ein.

Daher wurde versucht, offenkettige Systeme, die Substituenten mit entsprechenden Gruppen tragen, zu synthetisieren, indem Ferrocenbisaldehyd mit verschiedenen substituierten primären Aminen umgesetzt wurde. Aminosäuren, wie z.B. β -Alanin, zur Einführung von Carboxygruppen erwiesen sich als dafür ungeeignete Edukte, da in diesen die Aminofunktion protoniert vorliegt und nicht in einer Mannich-Reaktion mit dem Bisaldehyd reagiert.

Die Darstellung von drei verschiedenen Liganden, die Hydroxy-Gruppen enthalten, war jedoch erfolgreich (siehe Abb. 3.2.4).

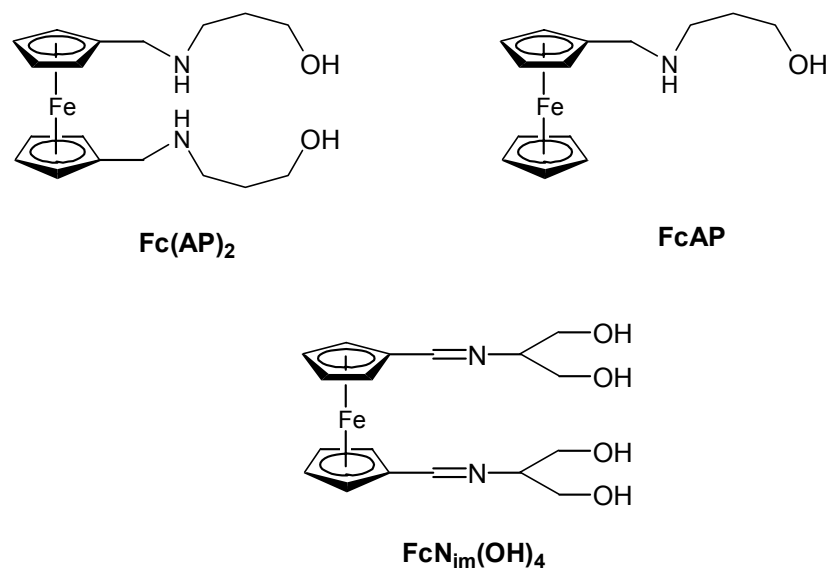


Abb. 3.2.4 Fe(III)-stabilisierende Liganden.

Durch Umsetzung von 1,1-Bisformylferrocen mit 3-Aminopropanol (AP) wurde der Ligand **Fc(AP)₂** dargestellt. Er konnte als brauner Feststoff in 68 % Ausbeute erhalten werden. Dieser Ligand stellt für die Koordination eines Metalls zwei N-Donoren und zwei O-Donoren zur Verfügung.

Durch Umsetzung von 1-Formylferrocen mit 3-Aminopropanol wurde **FcAP** in einer Ausbeute von 98 % als gelbes Pulver erhalten. Von diesem Liganden konnten durch langsames Abdampfen einer CH₂Cl₂-Lösung Kristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse zugänglich waren (siehe Abb. 3.2.5).

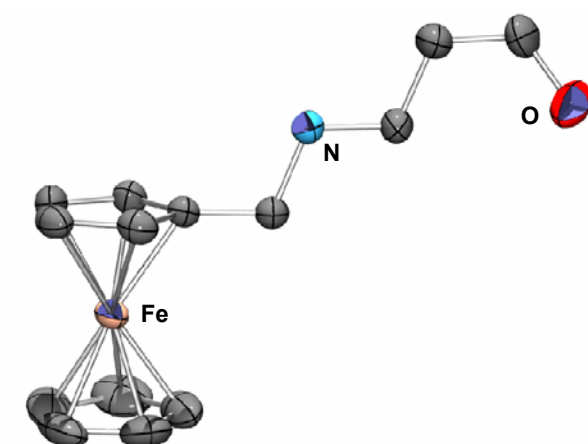


Abb. 3.2.5 Struktur von **FcAP**.

Dieser Ligand enthält nur einen Substituenten, mit einem N-Donor und einem harten O-Donor. Die beiden Heteroatome sind über eine Propylenbrücke miteinander verbunden.

FcN_{im}(OH)₄ wurde durch Umsetzung von 1,1'-Bisformylferrocen mit 2-Amino-1,3-diol in 76 % Ausbeute als brauner Feststoff erhalten. Der ungesättigte Ligand fiel bei der Reaktion in MeOH direkt als feiner Niederschlag aus der Reaktionslösung aus und wurde deshalb als Imin isoliert. Dies gibt bei diesem System zusätzlich die Möglichkeit einer ‚through bond‘-Wechselwirkung zwischen dem Ferrocen und dem koordinierten Metallion. Nachteil dieses Liganden ist, dass er in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich ist, was die Komplexbildung erschwert. Es konnte jedoch in DMSO ein NMR-Spektrum des Liganden erhalten werden. Zudem besteht wie bereits oben erwähnt bei Schiff'schen Basen, die Ferroceneinheiten enthalten, die Gefahr, dass sie in Anwesenheit von Wasser oder Metallsalze in Lösung instabil sind und hydrolysiert werden [121, 122]. Daher wurde versucht, die Iminfunktionen mit LAH zu sekundären Aminen zu reduzieren. Aufgrund der Unlöslichkeit des Ferrocenrezeptors wurde dabei von einer Suspension des Liganden in THF ausgegangen. Aber auch durch mehrstündiges Refluxieren gelang die Reduktion zum gesättigten Produkt nicht. Daher wurde der ungesättigte Ferrocenligand **FcN_{im}(OH)₄** auf seine Koordinationseigenschaften im Bezug auf Eisen(III) untersucht. Darauf bzw. auf die Befähigung der hier beschriebenen Liganden zur Stabilisierung von Fe(III) wird in Kapitel 3.3.2 näher eingegangen.

3.3 *Komplexsynthese und -strukturen*

3.3.1 Komplexe von **Fcmac** und **Rcmac**

Bis auf wenige Ausnahmen wurden die Komplexe der oben beschriebenen Ligandsysteme nach folgender allgemeiner Synthese dargestellt: Der Ligand wird, in wenig Methanol gelöst, vorgelegt und bei Raumtemperatur wird eine methanolische Lösung des Metallsalzes hinzugegeben. Die synthetisierten Komplexe waren zumeist in Methanol unlöslich (dafür bis auf einige Ausnahmen in Acetonitril gut löslich), so dass sie sogleich als Niederschlag ausfielen und direkt abfiltriert werden konnten. Zunächst wurden die Komplexierungen mit Perchlorat-Salzen durchgeführt. Nachdem sich diese aber mehrmals durch Reibung mit einem Spatel explosionsartig zersetzt hatten, wurde auf andere Anionen ausgewichen, zumeist Tetrafluoroborat-Salze.

Von **Fcmac** konnten Komplexe mit $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, FeSO_4 und FeCl_3 (die Eisenkomplexe werden im nächsten Kapitel gesondert diskutiert) isoliert und charakterisiert werden, wobei die Koordination von Kupfer am schnellsten und saubersten vonstatten ging. Durch Etherdiffusion in eine Acetonitril-Lösung konnten von dem $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ - sowie dem $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ -Komplex Kristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse zugänglich waren.

Von **Rcmac** konnten Komplexe mit $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ und $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ dargestellt werden. Durch Et_2O -Diffusion konnten Kristalle des Ni-Komplexes erhalten und untersucht werden.

Abb. 3.3.1.1 zeigt die Strukturen der Cu(II)- und Ni(II)-Komplexe von **Fcmac**, sowie die Struktur des Ni(II)-Komplexes von **Rcmac**. Die Daten der beiden Nickel-Komplexe sind von schlechterer Qualität und daher im Kugelmodell dargestellt. Tabelle 3.3.1.1 fasst wichtige Bindungslängen und -winkel zusammen.

Die Strukturen von $[\text{Cu}(\text{Fcmac})(\text{FBF}_3)]\text{BF}_4$ und $[\text{Ni}(\text{Fcmac})(\text{NCCH}_3)_2](\text{BF}_4)_2$ wurden von Herrn Prof. Dr. G. Linti, die Struktur von $[\text{Ni}(\text{Rcmac})(\text{NCCH}_3)_2](\text{BF}_4)_2$ von Herrn Dr. H. Pritzkow berechnet.

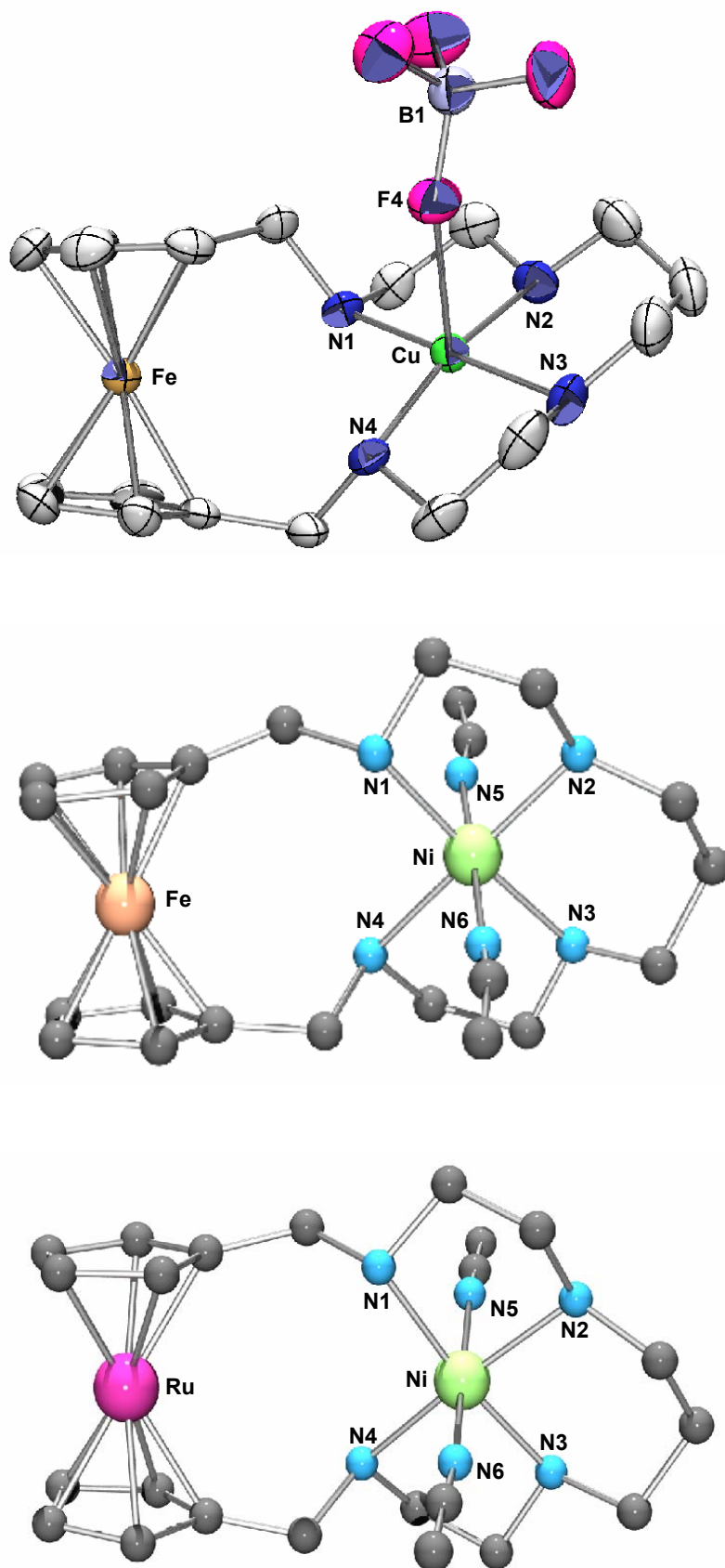


Abb. 3.3.1.1 Strukturen der Komplexe $[\text{Cu}(\text{Fcmac})(\text{FBF}_3)]\text{BF}_4$, $[\text{Ni}(\text{Fcmac})(\text{NCCH}_3)_2](\text{BF}_4)_2$ und $[\text{Ni}(\text{Rcmac})(\text{NCCH}_3)_2](\text{BF}_4)_2$.

Tabelle 3.3.1.1 Röntgenstrukturdaten der Cu- und Ni-Komplexe von **Fcmac** und **Rcmac**.

	[Cu(Fcmac)(FBF ₃)]BF ₄	[Ni(Fcmac)(NCCH ₃)](BF ₄) ₂	[Ni(Rcmac)(NCCH ₃) ₂](BF ₄) ₂
<i>Bindungslängen [Å]</i>			
M-N1	2.062(3)	2.09	2.14
M-N2	2.016(3)	2.05	2.10
M-N3	2.032(3)	2.16	2.08
M-N4	2.039(3)	2.16	2.13
M-X	2.43(0) (F4)	2.14 (N5) 2.01 (N6)	2.09 (N5) 2.16 (N6)
Fe-Cp ^{a)}	1.63, 1.64	1.63, 1.64	1.81
N ₄ -Ebene (rms)	0.12	0.01	0.01
M-Ebene	0.12	0.05	0.05
Fe...M	4.54	4.88	4.88
<i>Winkel [°]</i>			
N1-M-N4	96.78(13)	97.8	97.82
N1-M-N2	86.55(13)	84.4	85.17
N4-M-N2	85.08(14)	85.02	84.42
N3-M-N2	91.18(14)	92.5	92.47
∅ ^{b)}	37.14	10.7	10.6
θ ^{c)}	6.9	6.6	5.40
τ ^{d)}	34.5	33.2	33.2
α ₁ ^{e)} tet twist	11.72	4.02	5.10
α ₂ ^{f)} tet twist	11.42	3.69	4.62

^{a)} Abstand zum Zentrum der Cp-Ringe

^{b)} Torsionswinkel zwischen den zwei Cp-Ringen

^{c)} Ebenenwinkel zwischen den beiden Cp-Ebenen

^{d)} Winkel zwischen dem Durchschnitt der beiden Cp-Ebenen und der N₄-Ebene

^{e)} Winkel zwischen der N1-M-N4- und der N2-M-N3-Ebene

^{f)} Winkel zwischen der N1-M-N2- und der N3-M-N4-Ebene

Die Makrocyclen liegen in der unüblichen trans II(S,S,R,S;pseudo-R,S,R,R)-Konfiguration vor, was wahrscheinlich durch den an die Ferroceneinheit angehängten großen Chelatring

bedingt ist. Abb. 3.3.1.2 zeigt schematisch, wie die Konfiguration der Makrocyclen bestimmt wird.

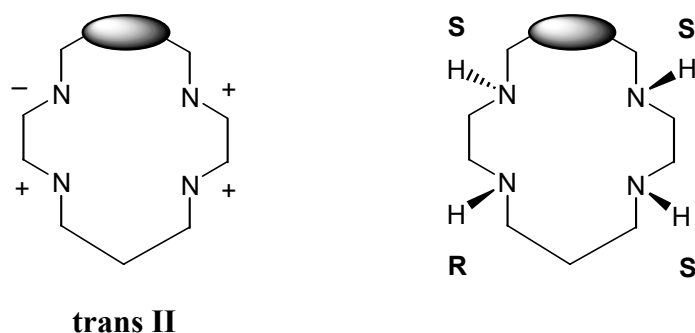


Abb. 3.3.1.2 Bestimmung der Konfiguration der Makrocyclen. ‚+‘ bedeutet, dass die NH-Gruppe über der Ebene des (flachen) Makrocyclen liegt, ‚-‘ bedeutet, dass sie sich darunter befindet.

Die Tatsache, dass alle M-N-Abstände im erwarteten Bereich liegen, zeigt jedoch, dass die Ferrocen-Gruppe nur wenig Spannung erzeugt. Die Cp-Ringe liegen in der gestaffelten Konformation vor. Die Ebenen der beiden Cp-Ringe liegen aber nicht wie im unsubstituierten Ferrocen planar, sondern stehen durch die Koordination des Metalls in einem Winkel von $5-7^\circ$ zueinander. Die Winkel zwischen den Cp-Ringen und der N_4 -Ebene des Makrocyclen liegen zwischen 33 und 34° .

Der Unterschied zwischen den Cu- und den Ni-Komplexen liegt in der Koordinationsgeometrie des Metallzentrums. Das Cu-Zentrum in $[\text{Cu}(\text{Fcmac})(\text{FBF}_3)]\text{BF}_4$ ist quadratisch-pyramidal koordiniert, wobei die vier N-Atome des Makrocyclen die Ebene und ein koordiniertes Tetrafluoroborat-Anion die Spitze der Pyramide bilden. Das Metall liegt um 0.12 \AA über der N_4 -Ebene. Die Ni-Zentren sind sowohl im Komplex mit **Fcmac** als auch mit **Rmac** verzerrt oktaedrisch koordiniert, mit jeweils zwei Acetonitril-Molekülen als Co-Liganden. Das Metall liegt hier lediglich 0.05 \AA über der N_4 -Ebene.

Die wichtigsten Informationen über eine mögliche Kommunikation zwischen den Metallzentren, die aus den Strukturen gewonnen werden können, sind die Fe-M- bzw. Ru-M-Abstände. Diese liegen für den Cu-Komplex bei 4.54 \AA , für die beiden Ni-Komplexe bei 4.88 \AA , also in einem Bereich, der eine ‚through space‘-Kommunikation durchaus zulässt.

Die direkte Oxidation von $[\text{Cu}(\text{Fcmac})(\text{FBF}_3)]\text{BF}_4$ mit Ferrocenylhexafluorophosphat gelang nicht. Massenspektrometrie und Elementaranalyse des resultierenden schwarzen Feststoffes zeigten, dass eine 1:1-Mischung der beiden Edukte vorlag und keine Reaktion stattgefunden

hatte. Die Umsetzung des oxidierten Liganden **Fcmac_{ox}** mit $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in MeOH lieferte aber den entsprechende Kupferkomplex, der spektroskopisch untersucht werden konnte.

3.3.2 Eisenkomplexe von **Fcmac**

Schwierigkeiten bereitete die Charakterisierung der Eisen-Komplexe von **Fcmac**. Sie wurden ebenfalls durch Umsetzung methanolischer Lösungen des Liganden und des Eisensalzes dargestellt; $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ wurde durch Reaktion von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ mit KSCN in MeOH erhalten und nicht isoliert, sondern die Lösung nach abfiltrieren des entstandenen unlöslichen Niederschlags von K_2SO_4 direkt eingesetzt. Die Eisenkomplexe fielen ebenso wie die übrigen Komplexe sofort als Niederschlag aus der methanolischen Reaktionslösung aus, sind aber ebenfalls in allen anderen gängigen Lösungsmitteln (MeCN, H_2O , EtOH, CH_2Cl_2 , THF, Et_2O , Dioxan, Toluol, DMF, DMSO) vollkommen unlöslich. Die analytischen Daten warfen einige Probleme auf. Die Elementaranalysen zeigten durchgängig sehr niedrige Kohlenstoffwerte, was darauf schließen ließ, dass möglicherweise ein weiteres Eisenatom koordiniert worden war. Dies könnte auch eine mögliche Ursache für die Unlöslichkeit sein, die die Eisenkomplexe für Untersuchungsmethoden wie CV oder ESR ungeeignet macht. Im Fall des Komplexes von **Fcmac** mit $\text{Fe}(\text{II})\text{SO}_4$ konnte auch eine stimmige Elementaranalyse erhalten werden, die für diesen Komplex die Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{Fcmac})]\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ergibt. Auch die Mössbauer-Spektren dieser Verbindung (siehe Kapitel 3.4.5) lassen auf ein drittes Eisenatom schließen. Ein Massenspektrum dieser Verbindung konnte nicht erhalten werden. Anders sieht es bei den $\text{Fe}(\text{III})\text{Cl}_3$ - und $\text{Fe}(\text{III})(\text{SCN})_3$ -Komplexen aus. Obwohl die Elementaranalyse auch hier sehr niedrige Kohlenstoffwerte erbrachte, zeigen die hier erhaltenen Massenspektren (Suspension in MeOH) nur ein koordiniertes Eisenion. Dieses Ergebnis wird zudem von den Mössbauer-Spektren untermauert.

3.3.3 Eisenkomplexe von $\text{Fc}(\text{AP})_2$, FcAP und $\text{FcN}_{\text{im}}(\text{OH})_4$

Der Ligand $\text{Fc}(\text{AP})_2$, der zwei N- und zwei O-Donoren zur Verfügung stellt, sollte sowohl zur Koordination von Fe(II) als auch Fe(III) geeignet sein. Bei der Komplexierung ergab sich allerdings ein unerwünschter Effekt. Obwohl Ligand und Eisen(II)- bzw. Fe(III)salz im Verhältnis 1:1 miteinander umgesetzt wurden, entstand fast ausschließlich das 1:2 Produkt, dass an jedem Arm ein Eisenatom koordiniert hat. Nur in Spuren war das 1:1-Produkt entstanden (siehe Abb. 3.3.3.1), wie aus den Massenspektren entnommen werden konnte.

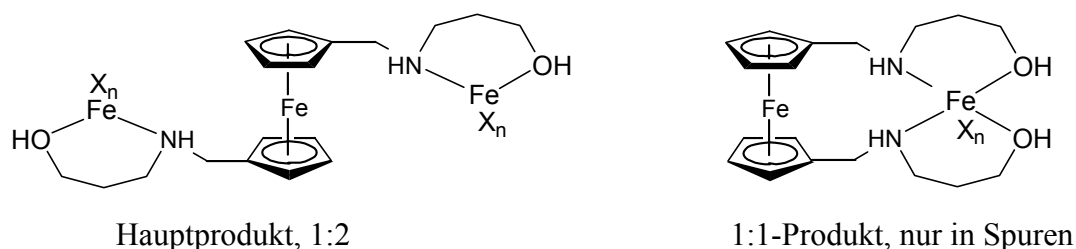


Abb. 3.3.3.1 Produkte, die bei der Umsetzung von $\text{Fc}(\text{AP})_2$ mit Eisensalzen entstanden

Die erhaltenen Komplexe erwiesen sich zudem in den gängigen Lösungsmitteln als unlöslich. Da für das Eisenion also ein N- und ein O-Donor als ausreichend für eine stabile Koordination schien, wurde FcAP , der von vorneherein nur einen N- und einen O-Donor aufweist, mit Eisensalzen umgesetzt. Hierbei kamen ausschliesslich koordinierende Anionen wie Chlorid, Acetat oder Sulfat zum Einsatz, um das Eisenion abzusättigen. Die erhaltenen Feststoffe erwiesen sich wiederum als unlöslich und zeigten in den Massenspektren keine zuzuordnenden Peaks.

$\text{FcN}_{\text{im}}(\text{OH})_4$ bringt zwei N- und 4 O-Donoren für die Koordination eines Eisenions mit. Da dieser Ligand, wie oben bereits erwähnt, unlöslich ist, wurde eine Suspension des Liganden in MeOH mit einer Lösung von FeCl_3 ebenfalls in MeOH versetzt, wobei Ligand und Metallsalz im Verhältnis 1:1 eingesetzt wurden. Binnen kürzester Zeit (ca. 30 s) löste sich der Ferrocenligand und es entstand eine intensiv dunkelrot gefärbte Reaktionslösung. Es war also somit gelungen, einen löslichen Eisenkomplex zu erhalten. Zugabe von Ethylacetat erbrachte einen fast schwarzen Feststoff. Die Massenspektren bestätigten, dass es sich um den 1:1-Komplex handelte.

3.3.4 Komplexe von **RcDET** und **Rc(ED)Rc**

Von **RcDET** wurde analog der oben beschriebenen allgemeinen Arbeitsweise sowohl ein Komplex mit $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ als auch mit $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ synthetisiert und charakterisiert.

Die Elementaranalyse zeigt, dass der Kupfer(II)komplex die Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{RcDET})](\text{BF}_4)_2$ besitzt. Das Kupfer(II)ion sollte demnach fünffach koordiniert sein und der Komplex eine quadratisch-pyramidale Struktur einnehmen. Der Ligand **RcDET** selbst besitzt drei Stickstoff-Donoren, die an Kupfer(II) koordinieren, die vierte Koordinationsstelle wird sicher von einem Tetrafluoroborat eingenommen, wie das Massenspektrum zeigt, da der entsprechende Peak zu beobachten ist. Tetrafluoroborat ist zwar ein nicht-koordinierendes Anion, jedoch ist auch im Komplex $[\text{Cu}(\text{Fcmac})(\text{FBF}_3)]\text{BF}_4$ ein Tetrafluoroborat an die fünfte Koordinationsstelle des Metallions koordiniert (siehe Kapitel 3.3.1), und es ist zu vermuten, dass sich der Kupfer(II)komplex von **RcDET** auf dieselbe Weise stabilisiert. Aufgrund der Elementaranalyse ist es wahrscheinlich, dass auch das zweite Tetrafluoroborat-Anion in $[\text{Cu}(\text{RcDET})](\text{BF}_4)_2$ an das Metallion koordiniert ist. Dieses kann aber in Lösung durchaus durch ein Solvens-Molekül ersetzt sein.

Wie in Kapitel 3.2 bereits diskutiert, nimmt der Ligand **Rc(ED)Rc** zwar im Kristall eine für die Koordination eines Metalls ungünstige Konformation ein, sollte aber in Lösung beweglicher sein. Die Umsetzung mit $\text{Cu}(\text{II})\text{Cl}_2$ ergab einen dunkelgrünen Feststoff. Dieser besitzt laut Massenspektren und Elementaranalyse die Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{Rc}(\text{ED})\text{Rc})]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, d. h. der Ligand ist zur Koordination von Übergangsmetallen befähigt und koordiniert nur ein Metallion.

In Abb. 3.3.4.1 ist eine gerechnete Struktur (MOMEC 97 [130]) dieses Komplexes gezeigt, die verdeutlicht, dass die Koordination durch ein Kupfer(II)-Ion durchaus möglich ist. Die N-Donoren rücken näher zusammen, die Ethylenbrücken bewegen sich dadurch nach aussen.

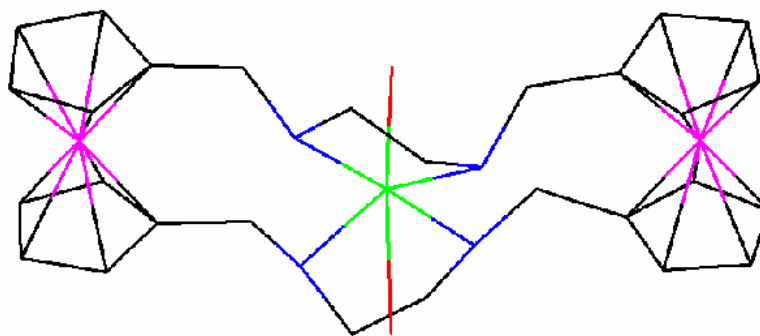


Abb.3.3.4.1 Gerechnete Struktur von $[\text{Cu}(\text{Rc}(\text{ED})\text{Rc})\text{Cl}_2]$.

3.4 Spektroskopische Untersuchungen der Komplexe

3.4.1 Cyclovoltammetrie

Wie schon einführend erwähnt, zeichnet sich ein effizienter redoxaktiver Ligand dadurch aus, dass eine grosse Differenz der Redoxpotentiale des freien Liganden versus dessen Metallkomplexe besteht. Die cyclovoltammetrischen Messungen sowohl der Liganden als auch der Komplexe wurden in MeCN durchgeführt. Die Redoxpotentiale sind gegen eine Ag/AgNO₃-Elektrode (0.01 M in MeCN) und mit [*n*-Bu₄N][PF₆] (0.1 M) als Leitsalz durchgeführt worden.

Tabelle 3.4.1.1 fasst die gemessenen Werte für **Fcmac**, **Fcmac_{ox}** und die Komplexe von **Fcmac** zusammen.

Tabelle 3.4.1.1 CV-Daten der Liganden **Fcmac** und **Fcmac_{ox}** sowie der Komplexe von **Fcmac**.

Verbindung	E _{1/2} ^{a)} [mV]	ΔE _{1/2} [mV]
Fcmac ^{b) c)}	109	47
[Cu(Fcmac)(FBF ₃)]BF ₄	308	50
[Ni(Fcmac)(NCCH ₃) ₂](BF ₄) ₂	233	87
[Zn(Fcmac)](ClO ₄) ₂	264	82
Fcmac _{ox} ^{d)}	119	71

^{a)} Redoxpotentiale für den Ferrocen-zentrierten Prozess Fc/Fc⁺

^{b)} **Fcmac** zersetzt sich allmählich während der Messung (siehe auch Abb. 3.4.1.1).

^{c)} Redoxpotential Fc / Fc⁺ in MeCN: 87 mV [131]

^{d)} **Fcmac_{ox}** zersetzt sich allmählich während der Messung

Die Reduktions- und Oxidationspeaks der koordinierten Metalle sind in den Ferrocen-Spektren nicht beobachtbar. Das Signal für den Ferrocenrezeptor ist wahrscheinlich so intensiv, dass die Peaks für die koordinierten Metalle Cu(II) bzw. Ni(II) überlagert werden.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass das Redoxpotential des Ferrocenrezeptors **Fcmac** durch die Koordination eines Metallions beeinflusst wird; die Potentiale für das Fc / Fc⁺-Redoxpaar

werden anodisch verschoben. Man sieht zusätzlich, dass durch die Komplexierung eines Metalls der Ferrocenligand unter den Messbedingungen stabilisiert wird. Abb. 3.4.1.1 verdeutlicht dies exemplarisch für den $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ -Komplex. Während sich der Ligand unter den Messbedingungen irreversibel zersetzt, zeigt der korrespondierende Kupfer(II)komplex eine reversiblen Redoxprozess.

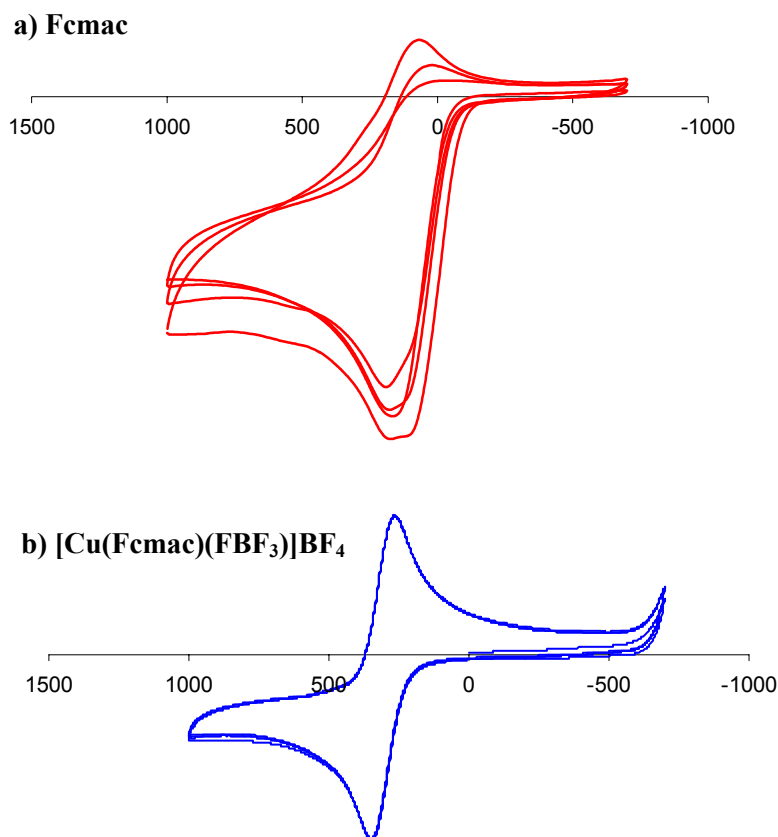


Abb. 3.4.1.1 CV-Spektren des Liganden **Fcmac** (a) und dessen $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ -Komplexes (b).

Durch die Koordination von $\text{Cu}(\text{II})$ wird das Redoxpotential um 199 mV anodisch verschoben. Zudem wird der Ferrocenrezeptor durch die Komplexierung unter den Messbedingungen erheblich stabilisiert.

Die Koordination von $\text{Cu}(\text{II})$ bewirkt die stärkste Verschiebung, das Potential wird gegenüber **Fcmac** von 109 mV um +199 auf 308 mV verschoben. Die grosse positive Verschiebung zeigt an, dass durch die Koordination von $\text{Cu}(\text{II})$ $\text{Fe}(\text{II})$ stabilisiert wird, ein Trend, der in der Literatur bestätigt wird [132]. Einfache elektrostatische Effekte sind dafür verantwortlich, dass die Ferroceneinheit im freien Liganden leichter zu oxidieren sein sollte als wenn der Ligand erst einmal durch das positiv geladenen $\text{Cu}(\text{II})$ -Ion komplexiert ist. Auch die synthetischen Ergebnisse decken sich hiermit (siehe Kap. 3.3.1): Der freie Ligand **Fcmac** konnte mit Ferrocylhexafluorophosphat oxidiert werden, während dies beim Kupferkomplex $[\text{Cu}(\text{Fcmac})(\text{FBF}_3)]\text{BF}_4$ nicht möglich war.

3. Heterodinukleare Ferrocen- und Ruthenocensysteme

Durch die Koordination von Ni(II) ergibt sich eine Verschiebung um +124 mV, durch Zn(II) um +155 mV.

Das Redoxpotential des oxidierten Liganden **Fcmac_{ox}** ist mit 119 mV gegenüber **Fcmac** nur wenig verschoben und quasi-reversibel. Der korrespondierenden Cu(BF₄)₂-Komplex zersetzte sich unter den Messbedingungen sofort.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass **Fcmac** ein effizienter redoxaktiver Rezeptor ist, der die Koordination eines Metallions durch grosse Änderung der Redoxpotentiale anzeigen kann.

In den CV-Spektren der Ruthenocen-basierten Systeme sind sowohl die Ruthenocen-zentrierten, als auch die Redoxprozesse der koordinierten Metalle beobachtbar. Tabelle 3.4.1.2 zeigt die ermittelten Werte.

Tabelle 3.4.1.2 CV-Daten der Ruthenocen-basierten makrocyclischen Liganden **Rcmac** und **RcDET** und deren Komplexen.

Verbindung	Fc- bzw. Rc-zentrierte Prozesse		M-zentrierte Prozesse	
	E _{1/2} [mV]	ΔE _{1/2} [mV]	E _{1/2} [mV]	ΔE _{1/2} [mV]
Rcmac ^{a)}	sofortige irreversible Zersetzung		---	
RcDET ^{a)}	sofortige irreversible Zersetzung		---	
[Cu(Rcmac)](BF ₄) ₂	834 ^{a)}	---	-706	130
[Ni(Rcmac)](BF ₄) ₂	716 ^{a)}	---	824	56
[Cu(RcDET)](BF ₄) ₂	755	67	-331	105
[Ni(RcDET)](NO ₃) ₂	566		-1336	118

^{a)} irreversible Ein-Elektronen-Oxidation

Ruthenocen selbst unterläuft eine irreversible ‚single-step‘ Zwei-Elektronen-Oxidation [133]. Die Liganden **Rcmac** und **RcDET** ergaben keine interpretierbaren CV-Spektren. Die korrespondierenden Komplexe zeigen für das Redoxpaar Rc/Rc⁺ teilweise ebenfalls eine irreversible Ein-Elektronen-Oxidation. Abb. 3.4.1.2 zeigt exemplarisch das CV-Spektrum von **[Cu(Rcmac)](BF₄)₂**.

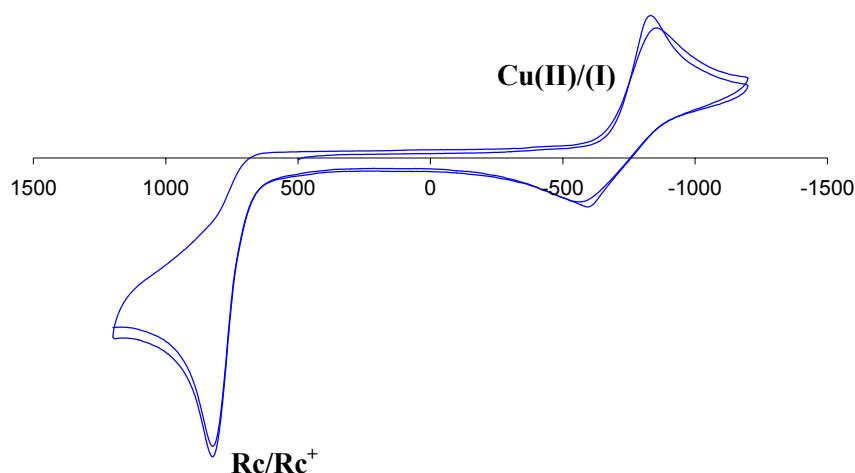


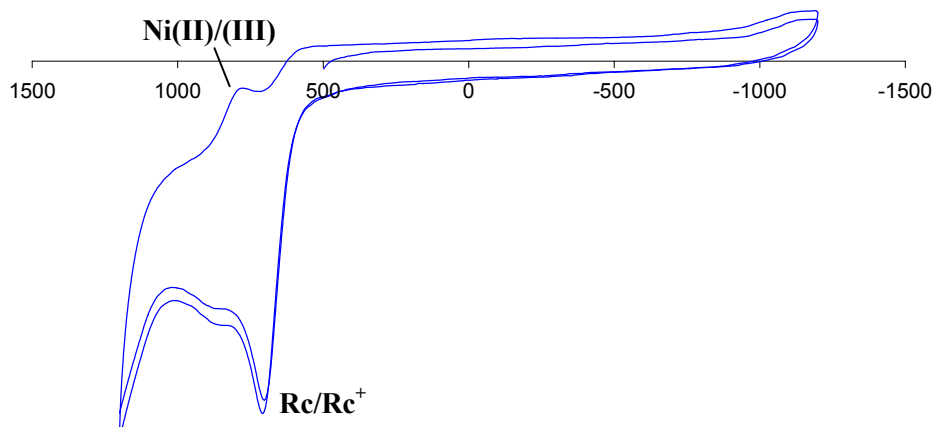
Abb. 3.4.1.2 CV-Spektrum von $[Cu(\mathbf{Rcmac})](BF_4)_2$.

Bei $E_{1/2} = 834$ mV sieht man den Peak für die irreversible Ein-Elektronen-Oxidation für das Redoxpaar Rc/Rc^+ , bei $E_{1/2} = -706$ mV ist gut das Cu^+/Cu^{2+} -Redoxpaar zu sehen.

$[Cu(\mathbf{Rcmac})](BF_4)_2$ und $[Ni(\mathbf{Rcmac})](BF_4)_2$ zeigen für den Prozess Rc/Rc^+ eine irreversible Ein-Elektronen-Oxidation, währenddessen $[Cu(\mathbf{RcDET})](BF_4)_2$ hier einen quasi-reversiblen Prozess zeigt. Durch die Koordination des Metalls in \mathbf{RcDET} wird das Ruthenocenium-Kation also erheblich stabilisiert, währenddessen dies im Liganden \mathbf{Rcmac} nicht der Fall ist. Interessant ist die Lage des Potentials für das Redoxpaar Cu^+/Cu^{2+} in den Komplexen $[Cu(\mathbf{Rcmac})](BF_4)_2$ und $[Cu(\mathbf{RcDET})](BF_4)_2$ bei -706 mV bzw. -331 mV für den kleineren Makrocyclus. D. h. \mathbf{Rcmac} stabilisiert $Cu(II)$ sehr stark, währenddessen \mathbf{RcDET} $Cu(II)$ eher destabilisiert. Dies hängt wohl damit zusammen, dass in dem kleineren Makrocyclus \mathbf{RcDET} das komplexierte Metall näher am $Ru(II)$ positioniert ist und deshalb die elektrostatischen Abstossungen bei Komplexierung durch das positive $Cu(II)$ -Ion noch größer sind.

Noch deutlicher zeigt sich dieser Unterschied in den CV-Spektren der Nickel(II)komplexe von \mathbf{Rcmac} und \mathbf{RcDET} (siehe Abb. 3.4.1.3).

a) $[\text{Ni}(\text{Rcmac})](\text{BF}_4)_2$



b) $[\text{Ni}(\text{RcDET})](\text{NO}_3)_2$

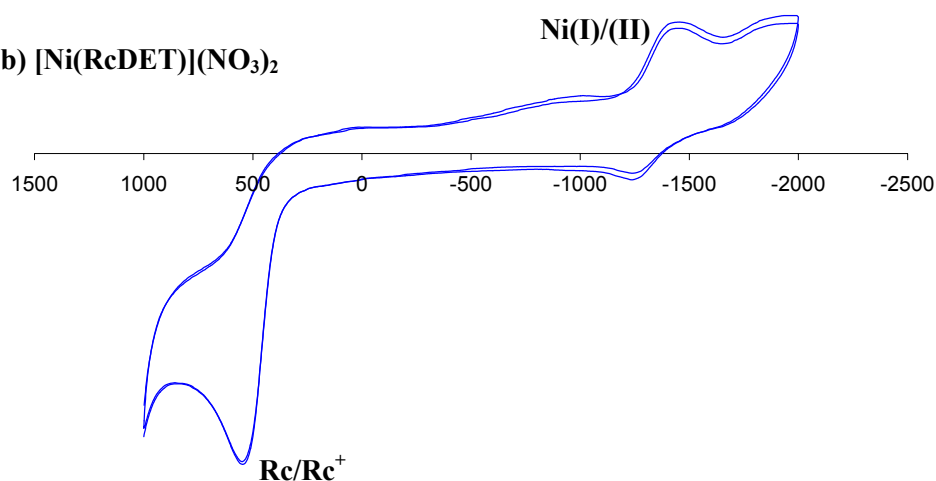


Abb.3.4.1.3 CV-Spektren von a) $[\text{Ni}(\text{Rcmac})](\text{BF}_4)_2$ und b) $[\text{Ni}(\text{RcDET})](\text{NO}_3)_2$.

Beide zeigen eine irreversible Ein-Elektronen-Oxidation für die Ruthenoceneinheit, $[\text{Ni}(\text{Rcmac})](\text{BF}_4)_2$ bei 716 mV, $[\text{Ni}(\text{RcDET})](\text{NO}_3)_2$ bei 566 mV. Das Spektrum von $[\text{Ni}(\text{Rcmac})](\text{BF}_4)_2$ weist einen Peak bei 824 mV auf, der dem $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ -Redoxpaar zuzuordnen ist. Im Spektrum von $[\text{Ni}(\text{RcDET})](\text{NO}_3)_2$ jedoch ist in diesem Bereich kein weiteres Signal für einen Redoxprozess zu finden. Vielmehr findet man einen Peak bei -1336 mV, der den Redoxvorgang $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^+$ zeigt. Man findet also hier den gleichen Trend wie bei den Kupferkomplexen: Der grössere Makrocyclus **Rcmac** stabilisiert die Oxidationsstufe +2 der koordinierten Metalle, während **RcDET**, in dem das komplexierte Metall

vermutlich näher am Ru(II)-Zentrum positioniert ist, die Oxidationsstufe +2 eher destabilisiert.

3.4.2 IR-Spektroskopie

Wie schon in Kapitel 3.1.2 erklärt, kann durch die Lage der ‚out-of-plane-Schwingung auf den Oxidationszustand des Eisens in der Ferroceneinheit und so auf eine mögliche Wechselwirkung zwischen den Metallzentren geschlossen werden.

In Tabelle 3.4.2.1 sind die entsprechenden Daten der Komplexe von **Fcmac** und **Rcmac** sowie des oxidierten Liganden **Fcmac_{ox}** zusammengefasst:

Tabelle 3.4.2.1 ‚out-of-plane‘-Schwingungen der Komplexe von **Fcmac**, **Rcmac** und **FcN_{im}(OH)₄**

Verbindung	‚out-of-plane‘-Schwingung [cm ⁻¹]
Ferrocen	815
[Cu(Fcmac)(FBF ₃)]BF ₄	820
[Ni(Fcmac)(NCCH ₃) ₂](BF ₄) ₂	816
[Fe(Fcmac)]Fe(SO ₄) ₂	809
[Fe(Fcmac)]Cl ₃	809
[Fe(Fcmac)](SCN) ₃	809
Fc ⁺ PF ₆	842
Fcmac _{ox}	840
Ruthenocen	816
[Cu(Rcmac)](BF ₄) ₂	812
[Ni(Rcmac)](BF ₄) ₂	819
[Fe(FcN _{im} (OH) ₄)]Cl ₃	831

In den Komplexen sowohl von **Fcmac** und **Rcmac** liegt diese Schwingung in dem für Fe(II) erwarteten Bereich. Die Kupfer- und Nickelkomplexe zeigen Werte zwischen 812 und 820 cm⁻¹. In allen Eisenkomplexen von **Fcmac**, sowohl bei Fe(II)SO₄ als auch bei Fe(III)(SCN)₃ und Fe(III)Cl₃ liegt diese Schwingung bei 809 cm⁻¹.

Für **Fcmac_{ox}** findet man die Schwingung erwartungsgemäß bei 840 cm⁻¹.

Der Eisenkomplex von **FcN_{im}(OH)₄** zeigt die ‚out-of-plane‘-Schwingung im Zwischenbereich bei 831 cm⁻¹. Die elektronische Kommunikation sollte hier besonders leicht vonstatten gehen, da die beiden Eisenzentren zusätzlich über konjugierte Bindungen miteinander wechselwirken können.

3.4.3 ESR-Spektroskopie

Von den Kupfer(II)-komplexen von **Fcmac** und **Rcmac** wurden ESR-Spektren in DMF/H₂O 1:1 aufgenommen. Diese zeigen ein Spektrum, wie es für Kupfer(II)komplexe von Tetraazamakrocyclen üblich ist [134, 135]. Die g- und A-Werte für [Cu**Fcmac**(FBF₃)]BF₄ sowie zum Vergleich die Daten für die Kupfer(II)komplexe der unsubstituierten 13-, 14- (Cyclam) und 15-gliedrigen Tetraazamakrocyclen sind in Tabelle 3.4.3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.4.3.1 g- und A-Werte für [Cu**Fcmac**(FBF₃)]BF₄ und die Kupfer(II)komplexe der unsubstituierten 13-, 14- und 15-gliedrigen Tetraazamakrocyclen.

Verbindung	g ₁	g ₂	g ₃	A ₁	A ₂	A ₃
[Cu Fcmac (FBF ₃)]BF ₄	2.06	2.06	2.20	18	18	197
[Cu[13]aneN ₄] ^{2+ a)}	2.04	2.04	2.14	27	32	212
[Cu[14]aneN ₄] ^{2+ a)}	2.04	2.04	2.16	26	30	205
[Cu[15]aneN ₄] ^{2+ a)}	2.05	2.05	2.19	24	28	194

a) [135]

Eine Wechselwirkung mit dem benachbarten Eisenzentrum bzw. ein Elektronenübergang zwischen den beiden Metallen, der zu einem im ESR sichtbaren Fe(III) führen würde, ist nicht zu beobachten. Dieser Befund steht im Einklang mit den Aussagen, die aufgrund der IR- und Mössbauer-Spektroskopie gemacht werden konnten.

Abb. 3.4.3.1 zeigt exemplarisch das ESR-Spektrum von [Cu**Fcmac**(FBF₃)]BF₄.

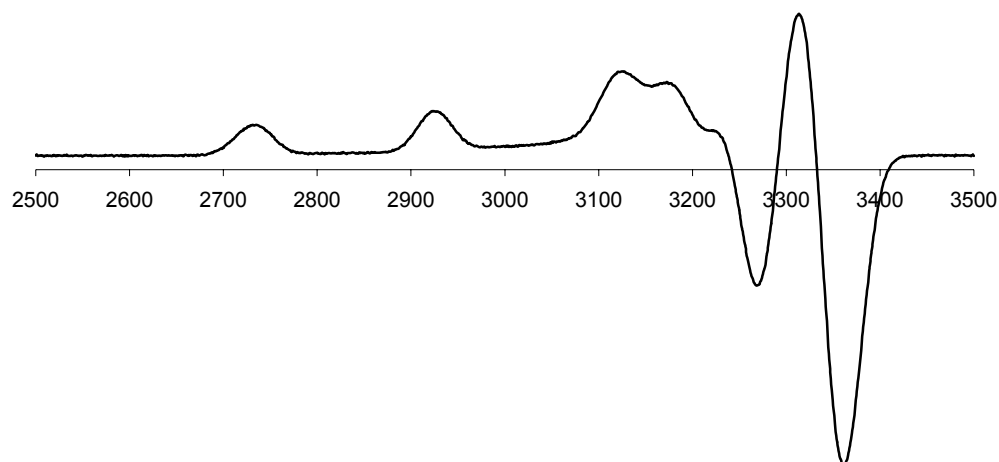


Abb. 3.4.3.1 ESR-Spektrum von $[\text{CuFcmac}(\text{FBF}_3)]\text{BF}_4$ in DMF/H₂O 1:1.

3.4.4 UV-Vis Spektroskopie

Durch die Wechselwirkung mit einem weiteren Metallion können die d-d Übergänge des Ferrocens bei 324 nm und 440 nm eine bathochrome Verschiebung erfahren [136-138]. Tabelle 3.4.4.1 fasst die Absorptionsmaxima der CT bzw. d-d Übergänge der Ferroceneinheit von **Fcmac**, **Fcmac_{ox}** und den korrespondierenden Komplexen zusammen.

Tabelle 3.4.4.1 Absorptionsmaxima der CT bzw. d-d Übergänge von **Fcmac**, **Fcmac_{ox}** und deren Komplexen

Verbindung	Wellenlänge [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$])	
Fcmac	309 (733)	436 (251)
Fcmac_{ox}	317 (353)	440 (197)
$[\text{Cu}(\text{Fcmac})(\text{FBF}_3)]\text{BF}_4$	---	411 (302)
$[\text{Ni}(\text{Fcmac})(\text{NCCH}_3)_2](\text{BF}_4)_2$	310 (223)	436 (84)
$[\text{Cu}(\text{Fcmac}_{\text{ox}})](\text{BF}_4)_2\text{PF}_6$	353 (1243)	485 (376)

Das Absorptionsmaximum des Kupfer(II)-komplexes ist gegenüber dem Liganden **Fcmac** um 25 nm verschoben, jedoch hypsochrom. Der Nickel(II)komplex zeigt keine Verschiebung der d-d-Banden. Dagegen ist bei dem oxidierten Liganden **Fcmac_{ox}** und dessen korrespondierendem Kupfer(II)komplex eine bathochrome Verschiebung um 45 nm zu beobachten.

Mittels UV-Vis Spektroskopie kann zudem die Stärke der Ligandenfeldaufspaltung, die die unterschiedlichen Liganden erzeugen, bestimmt werden. Tabelle 3.4.4.2 zeigt die Absorptionsmaxima der d-d Übergänge der Kupfer(II)-komplexe der Liganden **Fcmac**, **Fcmac_{ox}**, **Rcmac**, **RcDET** und **Rc(ED)Rc**.

Tabelle 3.4.4.2 Absorptionsmaxima der d-d Übergänge der Cu(II)-Komplexe

Verbindung	Wellenlänge [nm] (ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$])
[Cu(Fcmac)(FBF ₃)]BF ₄	557 (150)
[Cu[13]aneN ₄] ²⁺	490 ^{a)}
[Cu[14]aneN ₄] ²⁺ (Cu-Cyclam ²⁺)	480 ^{a)}
[Cu[15]aneN ₄] ²⁺	582 ^{a)}
[Cu(Fcmac_{ox})](BF ₄) ₂ PF ₆	609 (191)
[Cu(Rcmac)](BF ₄) ₂	532 (120)
[Cu(RcDET)](BF ₄) ₂	622 (116)
[Cu(Rc(ED)Rc)]Cl ₂	645 (83)

^{a)} [135, 139]

Man sieht deutlich, dass die grösseren Makrocyclen **Fcmac** und **Rcmac** im Vergleich zu den übrigen synthetisierten Liganden **RcDET** und **Rc(ED)Rc** ein stärkeres Ligandenfeld erzeugen. Die Absorptionsmaxima liegen bei 557 nm für [Cu(**Fcmac**)(FBF₃)]BF₄ und 532 nm für [Cu(**Rcmac**)](BF₄)₂. Sie erzeugen jedoch im Vergleich mit den unsubstituierten 13- und 14-gliedrigen Tetraazamakrocyclen [135], erwartungsgemäss ein schwächeres Ligandenfeld. Dies ist auf die in **Fcmac** und **Rcmac** in den Ring eingebauten Metalloceneinheiten zurückzuführen, die die Flexibilität der Makrocyclen beeinträchtigen und eine veränderte Geometrie hervorrufen. Dieser Trend wurde auch durch die Titrations bestätigt, die für [CuCyclam]²⁺ eine höhere Stabilität zeigten als für [Cu(**Fcmac**)]²⁺ (siehe Kapitel 3.5.2).

Natürlich können in diesem Zusammenhang lediglich qualitative vergleichende Aussagen gemacht werden. Das Absorptionsmaximum für den Kupfer(II)komplex des 15-gliedrigen Tetraazamakrocyclus liegt etwas höher als bei **Fcmac** und **Rcmac**, d. h. dieser erzeugt ein schwächeres Ligandenfeld.

Der kleinere Makrocyclus **RcDET** besitzt nur 3 N-Donoren und kann daher Cu(II) weniger stabilisieren. Dies macht sich durch ein um 90 nm höheres Absorptionsmaximum von $[\text{Cu}(\text{RcDET})](\text{BF}_4)_2$ gegenüber dem entsprechenden Komplex von **Rcmac** bemerkbar.

Auch der Ligand **Rc(ED)Rc** erzeugt ein schwächeres Ligandenfeld. Er besitzt zwar wie auch **Fcmac** und **Rcmac** vier Stickstoff-Donoren, weist aber keine für die Koordination von Cu(II) optimale Geometrie auf, während in **Fcmac** und **Rcmac** diese bereits vorhanden ist. Daher ist dessen Absorptionsmaximum gegenüber **Rcmac** um 113 nm nach 645 nm verschoben. Diese Ergebnisse decken sich auch mit den durch potentiometrische Titration ermittelten Stabilitätskonstanten für die jeweiligen Kupfer(II)komplexe, die in Kapitel 3.5 diskutiert werden.

Durch die Oxidation des Liganden **Fcmac** wird dessen Ligandenfeldstärke schwächer. Der Komplex $[\text{Cu}(\text{Fcmac}_{\text{ox}})](\text{BF}_4)_2\text{PF}_6$ weist ein um 52 nm höheres Absorptionsmaximum als $[\text{Cu}(\text{Fcmac})(\text{FBF}_3)]\text{BF}_4$ auf. Er besitzt zwar auch die gleiche optimale Geometrie für die Koordination von Cu(II) und besitzt vier Stickstoff-Donoren, aber durch die in Kapitel 3.4.1 bereits diskutierten elektrostatischen Abstossungen zwischen dem Fe(III) und dem positiven Cu(II) werden diese Effekte wieder etwas abgeschwächt.

3.4.5 ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie

Wie schon eingangs erwähnt (siehe Kapitel 3.1.2) lassen sich sowohl durch die Isomerieverschiebung δ_{IS} als auch die Quadrupolaufspaltung ΔE_{Q} , die sich aus den Mössbauer-Spektren ergeben, Rückschlüsse auf den Oxidationszustand des Eisenatoms bzw. auf eine Fe-M-Wechselwirkung ziehen.

Daher wurden die Mössbauer-Spektren von **Fcmac**-Hydrochlorid sowie der Kupfer(II)-, Nickel(II), Zn(II)-, Fe(II) und Fe(III)-Komplexe des Liganden **Fcmac** aufgenommen. Dafür wurde eine ^{57}Co -Quelle verwendet, die gemessenen Isomerieverschiebungen sind relativ zu Cobalt in Rhodium. Es wurden zusätzlich Spektren aller Proben unter Anregung mit einem Argonlaser aufgenommen. Alle Werte sind in Tabelle 3.4.5.1 zusammengefasst.

Das Mössbauer-Spektrum des Hydrochlorids des Ferrocen-funktionalisierten Makrozyclus **Fcmac**-Hydrochlorid zeigt ein Dublett mit einer Isomerieverschiebung δ_{IS} von $0.392 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$

und einer Quadrupolaufspaltung ΔE_Q von $2.350 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, die charakteristisch für Eisen(II) im $1s$ -Zustand in einer Metallocen-Koordinationsosphäre ist. Im Vergleich dazu weist das unsubstituierte Ferrocen mit $\delta_{1s} = 0.416 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ eine höhere Elektronendichte und mit $\Delta E_Q = 2.37 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ eine niedrigere Verzerrung der Koordinationsgeometrie auf.

Das Mössbauer-Spektrum von $[\text{Cu}(\mathbf{Fcmac})(\text{FBF}_3)]\text{BF}_4$ zeigt bei 10 K ein Dublett mit einer Isomerieverschiebung von $0.423 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ und einer Quadrupolaufspaltung von $2.410 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, die um $0.112 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgeweitet ist. Dieses Spektrum ist charakteristisch für Fe(II) im low spin Zustand und typisch für Ferrocenverbindungen. Während der Lichtanregung zeigt das Spektrum ebenfalls ein Dublett, welches in Abb.3.4.5.1 dargestellt ist.

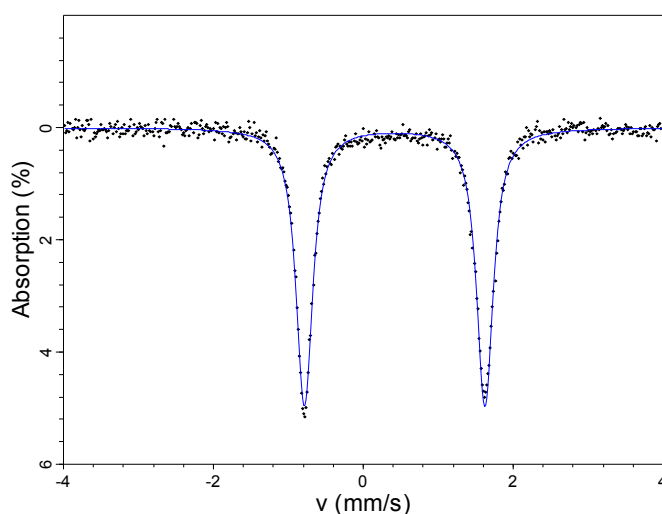


Abb.3.4.5.1 Mössbauer-Spektrum von $[\text{Cu}(\mathbf{Fcmac})(\text{FBF}_3)]\text{BF}_4$ bei 10 K während Lichtanregung.

Dies besitzt eine Isomerieverschiebung δ_{1s} von $0.418 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ und eine Quadrupolaufspaltung ΔE_Q von $2.407 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. ΔE_Q ist jedoch während Bestrahlung nur noch um $0.067 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgeweitet. Die kleinere Aufweitung kann als eine Relaxation zwischen dem Grundzustand und einem angeregten Zustand wie z. B. Fe(III)-Cu(I) erklärt werden. Da aber kein charakteristisches Signal für einen solchen angeregten Zustand im Spektrum zu sehen ist, muss seine Lebensdauer kürzer als die Mössbauer-Zeitskala von 143 ns sein. Die unterschiedliche Aufweitung während der Bestrahlung kommt durch eine Änderung der Relaxationsrate zustande; die Bestrahlung kann z. B. die Population des angeregten Zustands beeinflussen.

Abb. 3.4.5.2 zeigt das Spektrum von $[\text{Ni}(\mathbf{Fcmac})](\text{BF}_4)_2$ bei 10 K während der Lichtanregung.

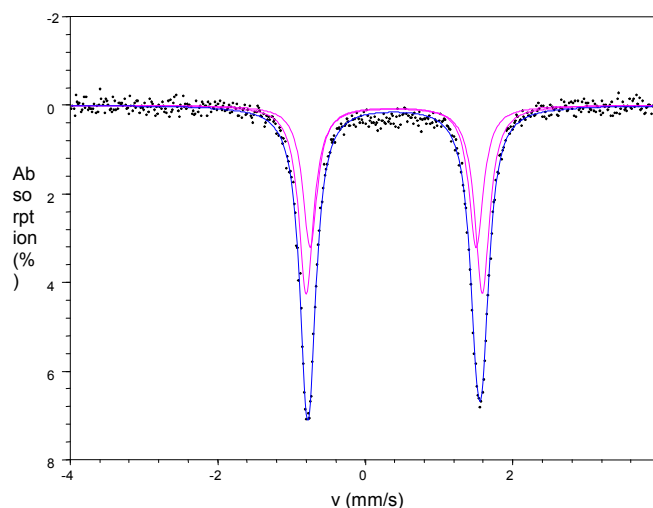


Abb. 3.4.5.2 Mössbauer-Spektrum von $[\text{Ni}(\text{Fcmac})](\text{BF}_4)_2$ bei 10 K während Lichtanregung.

Der Fe(II)-Cp Zustand ist asymmetrisch, was durch zwei Dubletts mit $\delta_1 = 0.3920 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ und $\Delta E_{Q1} = 2.388 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ sowie $\delta_2 = 0.3767 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ und $\Delta E_{Q2} = 2.251 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ beschrieben werden kann. Es handelt sich dabei um zwei leicht unterschiedliche Positionen, wobei beide im Fe(II)-ls-Zustand sind. Der Komplex zeigt eine Temperaturempfindlichkeit der Quadrupolaufspaltung. Lichtanregung ändert allerdings die Population der beiden Zustände nicht.

Ähnlich verhält es sich beim Komplex $[\text{Zn}(\text{Fcmac})](\text{ClO}_4)_2$ (siehe Abb. 3.4.5.3). Auch hier zeigt das Spektrum zwei Dubletts mit $\delta_1 = 0.4116 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ und $\Delta E_{Q1} = 2.391 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, sowie $\delta_2 = 0.3814 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ und $\Delta E_{Q2} = 2.306 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, was zwei Positionen im Fe(II)-ls-Zustand entspricht. Neben der deutlichen Temperaturempfindlichkeit der Quadrupolaufspaltung ändert sich in diesem Fall bei Bestrahlung die Population drastisch.

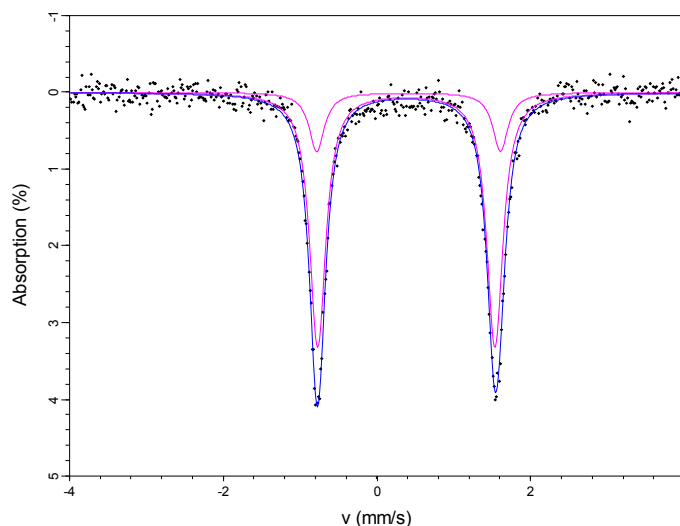


Abb. 3.4.5.3 Mössbauer-Spektrum von $[\text{Zn}(\text{Fcmac})](\text{ClO}_4)_2$ bei 10 K während Lichtanregung.

Es ist möglich, die Redoxpotentiale der Komplexe mit den Isomerieverschiebungen zu korrelieren, denn beide Werte sagen etwas über den Oxidationszustand der Ferroceneinheit aus. Bei linearer Korrelation hat hauptsächlich das koordinierte Metall Einfluss auf den Oxidationszustand. Zusätzlich zeigt es, dass die Daten konsistent sind und ein Zusammenhang besteht. Ergibt sich keine lineare Korrelation, haben die koordinierten Metalle keinen nennenswerten Einfluss auf den Ferrocen-Rezeptor. In Abb. 3.4.5.4 sind die entsprechenden Redoxpotentiale gegen die Isomerieverschiebungen aufgetragen.

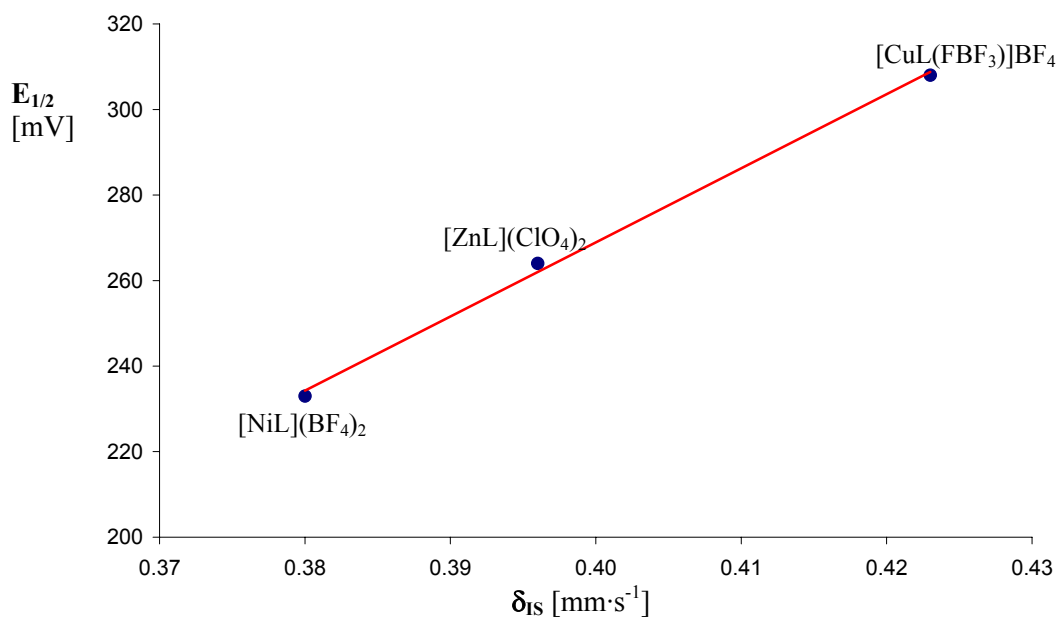


Abb. 3.4.5.4 Korrelationsdiagramm $E_{1/2}$ versus δ_{IS} der Kupfer(II)-, Nickel(II)- und Zink(II)-komplexe von **Fcmac**.

Es ergibt sich eine Gerade, d. h. die koordinierten Metalle üben den entscheidenden Einfluss aus.

Hochinteressante Eigenschaften zeigten vor allem die Eisenkomplexe von **Fcmac**.

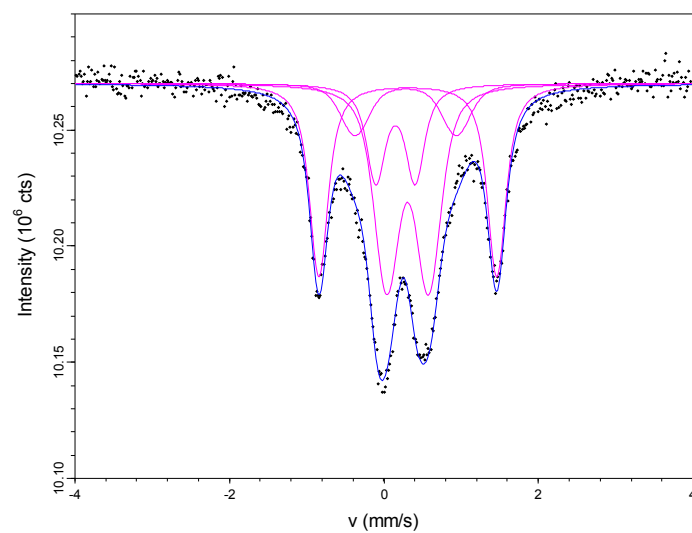
Der Komplex $[\text{Fe}(\mathbf{Fcmac})](\text{SCN})_3$ stellt einen effizienten molekularen Schalter dar.

Abb. 3.4.5.5 zeigt die Spektren bei 300 K vor der Lichtanregung (a), bei 10 K vor Lichtanregung (b) und bei 10 K während Lichtanregung (c).

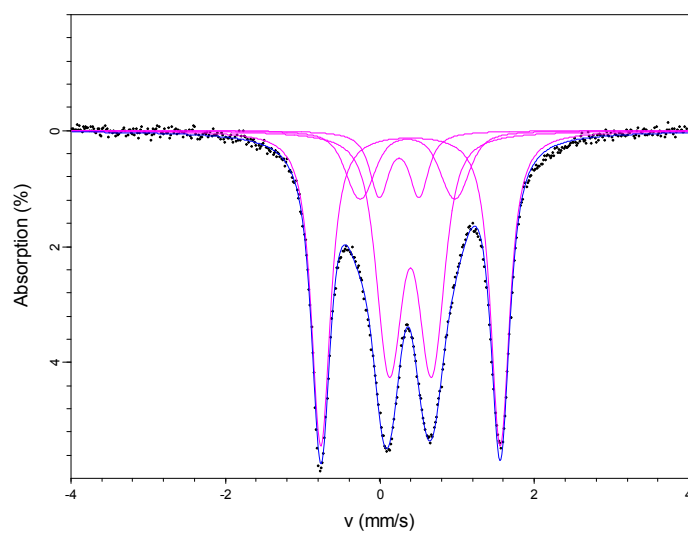
Spektrum a) lässt sich mit vier Dubletts fitten: Zum ersten ist die bekannte Ferrocenverbindung zu beobachten. Zusätzlich ist ein weiteres Dublett mit einer Isomeriewerschiebung $\delta_{\text{IS}} = 0.250 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ und einer Quadrupolaufspaltung $\Delta E_{\text{Q}} = 0.515 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ zu sehen. Diese Werte sind charakteristisch für Fe(III) im ls-Zustand in einer Metallocen-Koordinationsphäre sind. Im Vergleich dazu weist z. B. unsubstituiertes Ferrocenylbromid mit $\delta_{\text{IS}} = 0.20 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ eine höhere Elektronendichte am Kern und mit $\Delta E_{\text{Q}} = 0.43 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ eine niedrigere Verzerrung der Koordinationsgeometrie auf. Im Makrocyclus liegt die dritte Komponente mit $\delta_{\text{IS}} = 0.396 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ und $\Delta E_{\text{Q}} = 0.549 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, was typisch für Fe(III) im hs-Zustand in verzerrt oktaedrischer Geometrie ist. Die vierte Komponente mit $\delta_{\text{IS}} = 0.357 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ und $\Delta E_{\text{Q}} = 1.226 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ist charakteristisch für Fe(II) im verzerrt oktaedrischen ls-Zustand.

Abb. 3.4.5.6 zeigt die erhaltenen Spektren bei 10 K vor und während der Lichtanregung. Deutlich sieht man, wie sich die Anteile des Fe(II)- und des Fe(III)-Zustandes durch die Bestrahlung ändern. Etwa $2/3$ des Fe(II)-Grundzustandes sind zum Fe(III)-Zustand konvertiert.

a) 300 K, vor
Lichtanregung



b) 10K, vor
Lichtanregung



c) 10 K, während
Lichtanregung

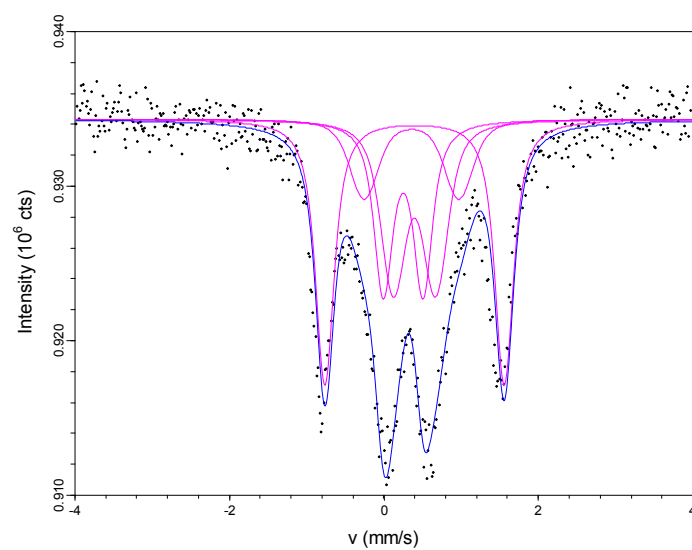
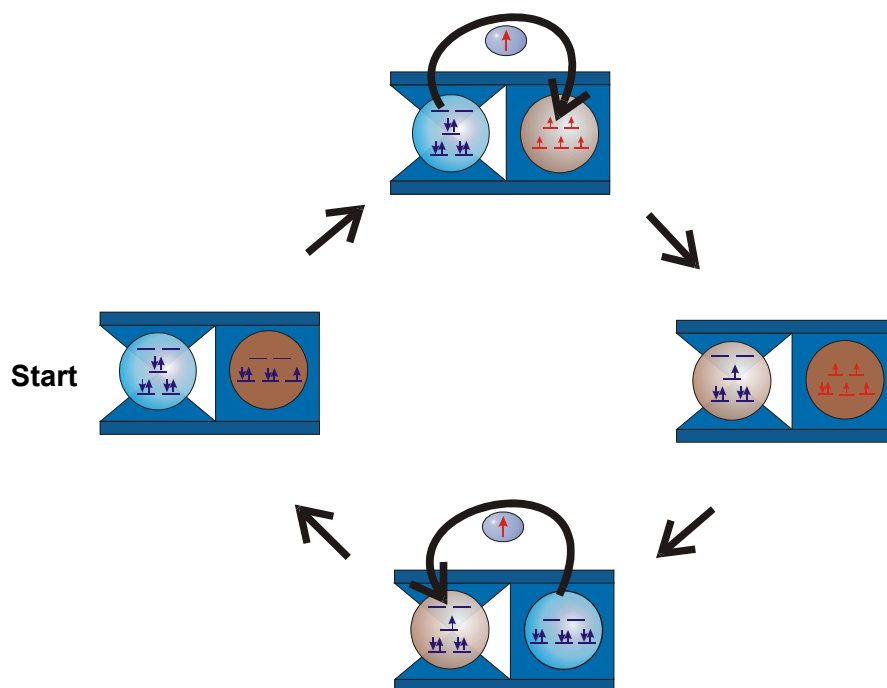


Abb. 3.4.5.5 Mössbauer-Spektren von $[\text{Fe}(\text{Fcmac})](\text{SCN})_3$ bei 300 K vor Lichtanregung **a)**, bei 10 K ebenfalls vor Lichtanregung **b)** und bei 10 K während Lichtanregung **c)**.

Vergleicht man das bei 10 K aufgenommene Spektrum b) in Abb. 3.4.5.6 mit dem bei 300 K aufgenommenen Spektrum b), so erkennt man, dass sich auch durch thermischen Einfluss die Populationen der unterschiedlichen Zustände ändern.

Die Spektren zeigen folglich, dass ein Elektronentransfer vom Ferrocen zum im Makrocyclus koordinierten Fe(III) erfolgt (siehe Schema 3.4.5.1).



Schema 3.4.5.1 Elektronentransfer zwischen Ferrocen und koordiniertem Fe(III).

Fe(III) wird zu Fe(II) reduziert, während Ferrocen zum Ferrocenyl-Kation oxidiert wird. Während Ferrocen und das Ferrocenyl-Kation jeweils im *ls*-Zustand vorliegen, ändert sich dagegen der Spinzustand am Fe(III)-Zentrum nach der Reduktion. Unmittelbar nach dem Elektronentransfer geht das dabei entstandene Fe(II) in den *ls*-Zustand über. Dieser Prozess ist völlig umkehrbar. In der Folge kommt es zum Elektronentransfer vom Fe(II)-*ls* zum Fe(III)-*hs* und das Ferrocenyl-Kation wird wieder zu Ferrocen reduziert.

Es liegt folglich in $[\text{Fe}(\mathbf{Fcmac})](\text{SCN})_3$ ein reversibler, sowohl thermische als auch optisch populärer, intramolekularer Elektronentransfer zwischen einem CpFe(II)/ CpFe(III) und einem Fe(III-*hs*)L(NCS)/Fe(II-*ls*)L(NCS) vor. Der Komplex $[\text{Fe}(\mathbf{Fcmac})](\text{SCN})_3$ stellt somit einen durch Licht *und* Wärme induzierbaren molekularen Schalter dar. Wichtig ist, dass die beiden Zustände voneinander isoliert sind, was einen kontrollierten Elektronenaustausch ermöglicht.

3. Heterodinukleare Ferrocen- und Ruthenocensysteme

Eine weitere schaltbare Verbindung ist $[\text{Fe}(\text{Fc}^{\text{mac}})]\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. Abb. 3.4.5.6 zeigt das Spektrum von $[\text{Fe}(\text{Fc}^{\text{mac}})]\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ bei 10 K vor der Lichtanregung.

Die Hauptfraktion des FeCp ist bei 10K im Grundzustand ein $\text{Fe}(\text{II})$ - $1s$ -Zustand. Ein Problem war zunächst, dass die molaren Anteile, d. h. die Integrale unter den Kurven nicht stimmig waren. Es ergab sich jedoch, dass der Komplex noch eine weitere Fe -Komponente im $\text{Fe}(\text{III})$ - $1s$ -Zustand enthält. Auch die Elementaranalyse war im Einklang mit diesem Ergebnis.

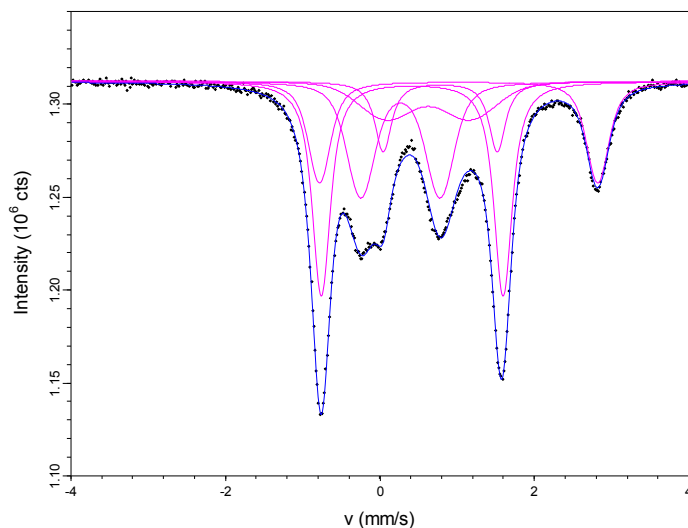


Abb. 3.4.5.6 Mössbauer-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{Fc}^{\text{mac}})]\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ bei 10 K vor Lichtanregung.

Bei 300 K sind gut $2/3$ des $\text{Fe}(\text{II})$ - $1s$ -Grundzustandes durch Elektronentransfer zum koordinierten $\text{Fe}(\text{III})$ zu einem $\text{Fe}(\text{III})$ konvertiert, welches wiederum dadurch zu $\text{Fe}(\text{II})$ reduziert wird (siehe Abb. 3.4.5.7).

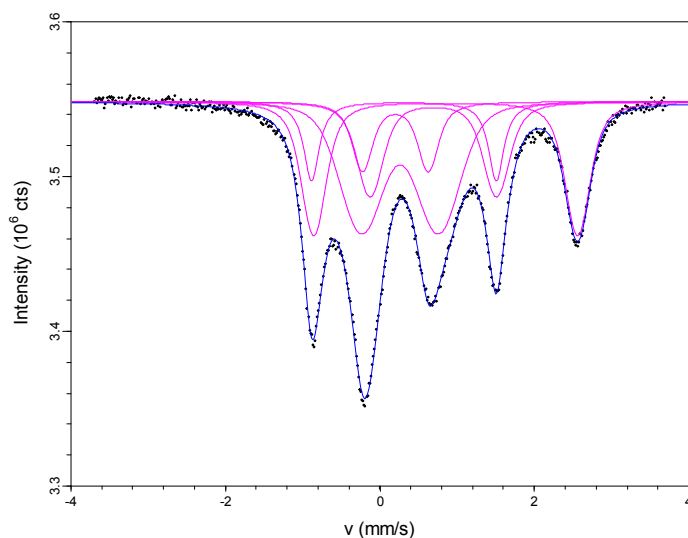


Abb. 3.4.5.7 Mössbauer-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{Fc}^{\text{mac}})]\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ bei 300 K vor Lichtanregung.

Durch Lichtanregung bei 10 K konnte dieser Effekt jedoch nicht beobachtet werden. Erst als die Probe nach der Bestrahlung auf 200 K aufgetaut wurde, konnte man wiederum Elektronentransfer und damit die Konvertierung des Fe(II)-Grundzustandes zu Fe(III) beobachten (siehe Abb. 3.4.5.8).

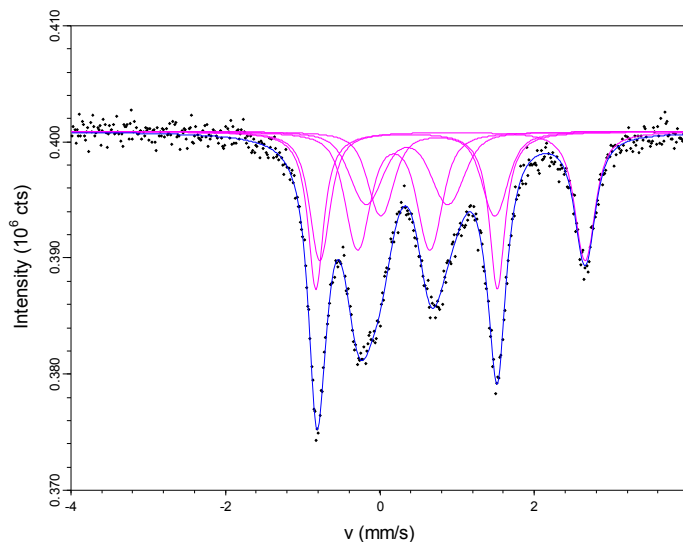


Abb. 3.4.5.8 Mössbauer-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{Fcmac})]\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ bei 200 K nach Lichtanregung.

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{Fcmac})]\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ stellt also ebenfalls einen molekularen Schalter dar, der allerdings durch Temperatur und nicht durch Lichtanregung schaltet. Auch hier liegen die beiden Zustände – Fe(II)-ls-Grundzustand und Fe(III) hs-Zustand - voneinander isoliert vor, d. h. man beobachtet beide Extrema in den Spektren, jedoch kein Signal, das einem Zwischenzustand entsprechen würde und einen ständigen und unkontrollierbaren Elektronenaustausch anzeigen würde. Dies ist für einen effizienten molekularen Schalter von großer Bedeutung, da nur so kontrolliert durch Einwirkung von außen geschaltet werden kann.

Tabelle 3.4.5.1 fasst die Daten der Mössbauer-Analyse zusammen.

Tabelle 3.4.5.1 Isomerieverschiebungen δ_{IS} und Quadrupolaufspaltungen ΔE_Q der untersuchten Verbindungen.

Verbindung	Fcmac-Position			Fe(Fcmac)-Position		
	δ_{IS} mm/s	ΔE_Q mm/s	Anteil %	δ_{IS} mm/s	ΔE_Q mm/s	Anteil %
FcmacH ⁺ Cl ⁻ (20K)	0,392	2.350	-	-	-	-
(Cp) ₂ Fe(II)	0.416	2,370	-	-	-	-
(Cp) ₂ Fe(III)Br	0,316	0.200	-	-	-	-
[Cu(Fcmac)(FBF ₃)](BF ₄) (10K)	0.423	2.410	-	-	-	-
[Co(Fcmac)](BF ₄) ₂ (300K)	0.301	2.165	34.4	-	-	-
	0.313	2.432	65.6	-	-	-
	0.387	2.201	38.4	-	-	-
	0.404	2.374	61.6	-	-	-
(514,5 nm bei 10K)	0.383	2.247	57.0	-	-	-
	0.397	2.387	43.0	-	-	-
[Ni(Fcmac)](BF ₄) ₂ (300K)	0.326	2.262	60.0	-	-	-
	0.318	2.381	40.0	-	-	-
	0.403	2.390	57.0	-	-	-
	0.384	2.254	43.0	-	-	-
(514,5 nm bei 10K)	0.392	2.388	57.0	-	-	-
	0.376	2.250	43.0	-	-	-
[Zn(Fcmac)](ClO ₄) ₂ (10K)	0.386	2.231	32.0	-	-	-
	0.407	2.368	68.0	-	-	-
(514,5 nm bei 10K)	0.412	2.390	18.0	-	-	-
	0.381	2.305	82.0	-	-	-
[Fe(Fcmac)](NCS) ₃ (300K)	0.309	2.302	32.0	0.282	1.311	11.7
	0.150	0.510	16.0	0,307	0,544	40.4
(100K)	0.396	2.322	40.3	0.357	1.226	12.1
	0.250	0.515	11.2	0.396	0,549	36.4
(10K)	0.397	2.323	41.7	0.357	1.226	12.2
	0.250	0.515	8.4	0.396	0,549	37.7
(514,5 nm bei 10K)	0.397	2.323	35.4	0.357	1.226	14.4
	0.250	0.515	22.7	0.396	0,549	27.5
[Cu(fcmac)(PF ₆)](BF ₄) ₂ (10K)	0.394	2.250	64.5	-	-	-
	0.405	0.435	35.5	-	-	-

3.5 Potentiometrische Titrationsen

Da weder die Ferrocen- und Ruthenocenliganden noch deren Komplexe in Wasser löslich sind, wurden die Titrationsen in 1,4-Dioxan / Wasser 3:7 (KCl, 0.1 mol · L⁻¹) Mischungen durchgeführt. Diese Methode wurde von Calvin und Wilson etabliert [140]. Der Ligand **Rc(ED)Rc** sowie dessen Komplexe wurden in THF / H₂O 7:3 titriert. Die Glasselektrode wurde mittels Pufferlösungen mit pH-Werten von 3, 7 und 9 kalibriert. Es wurden 0.05 mmolare Lösungen der Liganden **Fcmac**, **Rcmac**, **Fc(ED)₂**, **RcDET** und **Rc(ED)Rc** verwendet. Die Titrationsen wurden bei 25.0 ± 0.1 °C und unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Titrationskurven wurden mit dem Programm HYPERQUAD ausgewertet, die Verteilungsdiagramme wurden mit dem Programm HYSS erstellt [141, 142].

3.5.1 Protonierungskonstanten

Tabelle 3.5.1.1 fasst die Protonierungskonstanten log K von **Fcmac** und **Rcmac** zusammen. Zum Vergleich sind die Daten von Cyclam, welches unter den gleichen Bedingungen titriert wurde, hinzugefügt. Abb. 3.5.1.1 zeigt am Beispiel von **Fcmac** die Verteilung der einzelnen Spezies.

Tabelle 3.5.1.1 Protonierungskonstanten (logK) für **Fcmac**, **Rcmac** und Cyclam in Dioxan/H₂O 3:7.

Reaktion	Fcmac	Rcmac	Cyclam
$L + H^+ \rightleftharpoons [LH]^+$	9.77	10.05	11.10
$L + 2H^+ \rightleftharpoons [LH_2]^{2+}$	17.75	18.10	21.80
$L + 3H^+ \rightleftharpoons [LH_3]^{3+}$	23.35	23.20	24.70
$L + 4H^+ \rightleftharpoons [LH_4]^{4+}$	27.40	26.00	26.00
$[LH]^+ + H^+ \rightleftharpoons [LH_2]^{2+}$	7.98	8.05	10.70
$[LH_2]^{2+} + H^+ \rightleftharpoons [LH_3]^{3+}$	5.60	5.10	2.90
$[LH_3]^{3+} + H^+ \rightleftharpoons [LH_4]^{4+}$	4.05	2.80	1.30

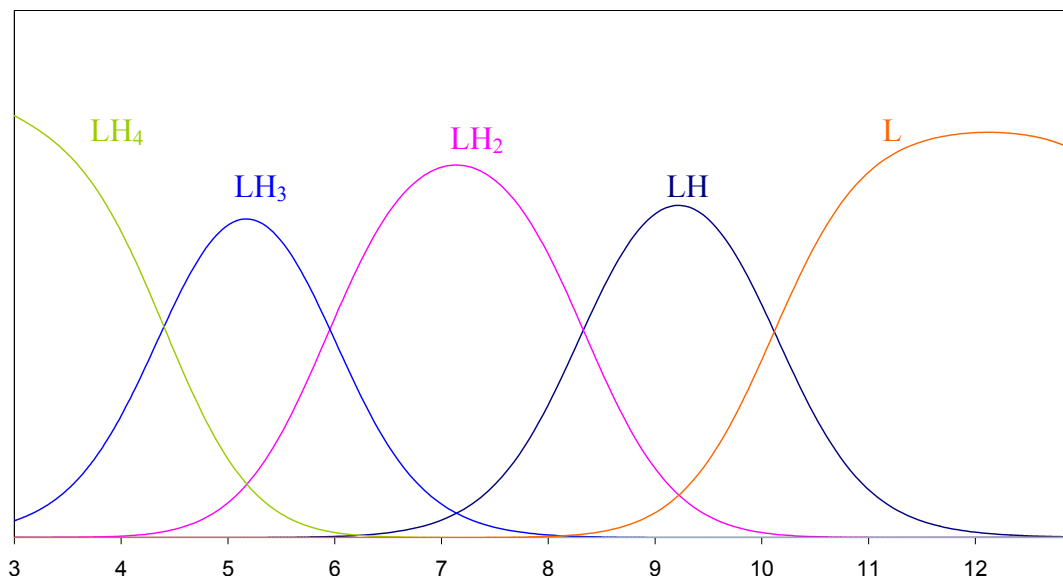


Abb. 3.5.1.1 Verteilungsdiagramm für das System **Fcmac-H⁺**.

Wie das obige Verteilungsdiagramm zeigt, liegt bei $\text{pH} > 12$ allein die nicht-protonierte Spezies **Fcmac** vor. Bis $\text{pH} = 10$ coexistieren **Fcmac** und die monoprotonierte Spezies $[\text{FcmacH}]^+$. Bei neutralem pH-Wert liegt fast ausschliesslich der diprotonierte Ligand neben wenig monoprotonierter Spezies und dreifach protoniertem Ligand, der sich ab $\text{pH} = 8$ zu bilden beginnt, vor. Ab $\text{pH} = 2.6$ existiert nur noch die vollständig protonierte Spezies $[\text{FcmacH}_4]^{4+}$.

Erwartungsgemäß zeigen die beiden Liganden **Fcmac** und **Rcmac** sehr ähnliche Basizität. Der Logarithmus für den ersten Protonierungsschritt ($\log K_{\text{Fcmac}} = 9.77$, $\log K_{\text{Rcmac}} = 10.05$) steht im Einklang mit den für analoge funktionalisierte Polyazacycloalkane in demselben Medium gefundenen Werten [104, 143]. Die unter diesen Bedingungen gemessenen Werte für Cyclam zeigen eine etwas höhere Basizität. Auch die Werte für den zweiten und dritten Protonierungsschritt sind den Literaturwerten [143] ähnlich, wobei die Werte im Vergleich zu Cyclam weniger absinken. Im Gegensatz dazu ist für **Fcmac** und **Rcmac** auch der vierte Protonierungsschritt messbar. Es ist bekannt, dass die letzten Protonierungsschritte in kleinen cyclischen Polyazacycloalkanen durch große elektrostatische Abstoßungen zwischen den Polyammoniumgruppen viel weniger basisch sind [144] und damit zu acide, um unter den Messbedingungen beobachtet werden zu können. Dies ist jedoch bei **Fcmac** und **Rcmac** nicht der Fall. Vermutlich nehmen sie durch die in den Cyclus eingebaute Metalloceneinheit eine für die zunehmende Protonierung günstigere räumliche Anordnung ein als Cyclam selbst.

3. Heterodinukleare Ferrocen- und Ruthenocensysteme

Als Vergleich zu den makrocyclischen Ferrocenrezeptoren wurden die Protonierungskonstanten des offenen Liganden **Fc(ED)₂** ermittelt, die in Tabelle 3.5.1.2 zusammengefasst sind. Abb. 3.5.1.2 zeigt das Verteilungsdiagramm für **Fc(ED)₂**.

Tabelle 3.5.1.2 Protonierungskonstanten (logK) von **Fc(ED)₂**.

Reaktion	Fc(ED)₂
$L+H^+ \rightleftharpoons [LH]^+$	10.20
$L+2H^+ \rightleftharpoons [LH_2]^{2+}$	19.50
$L+3H^+ \rightleftharpoons [LH_3]^{3+}$	26.70
$L+4H^+ \rightleftharpoons [LH_4]^{4+}$	32.80
$[LH]^+ + H^+ \rightleftharpoons [LH_2]^{2+}$	9.30
$[LH_2]^{2+} + H^+ \rightleftharpoons [LH_3]^{3+}$	7.20
$[LH_3]^{3+} + H^+ \rightleftharpoons [LH_4]^{4+}$	6.10

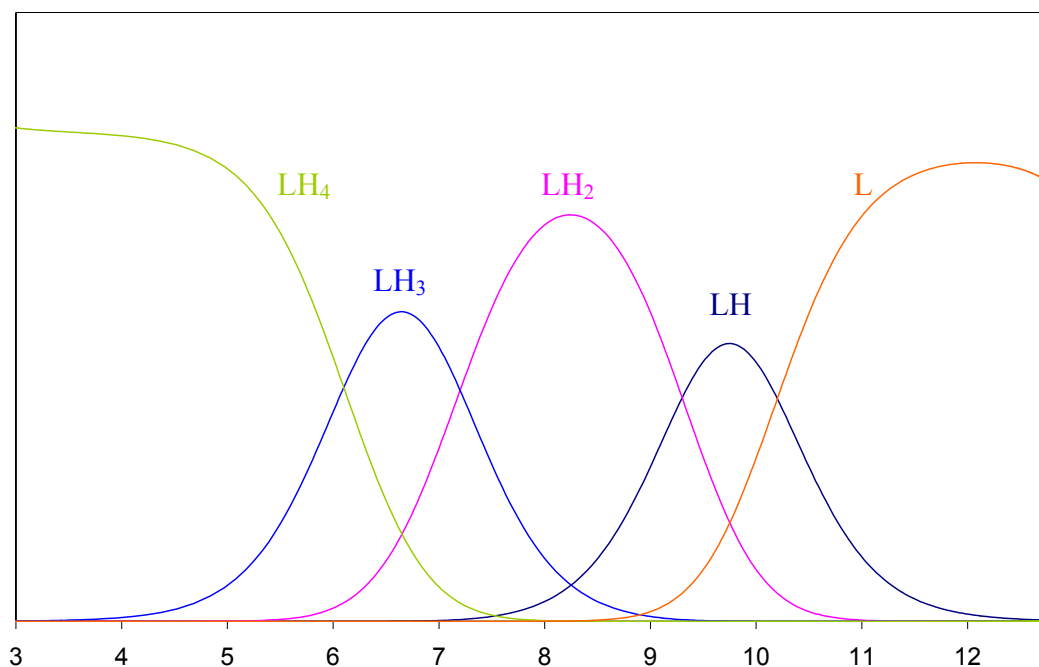


Abb. 3.5.1.2 Verteilungsdiagramm des Systems **Fc(ED)₂-H⁺**.

Für **Fc(ED)₂** sind ebenfalls alle vier Protonierungsschritte beobachtbar. Man sieht deutliche Unterschiede zum Verteilungsdiagramm von **Fcmac**. Zwar liegen ab pH = 12.0 ebenfalls der

freie Ligand **Fc(ED)₂** und die monoprotionierte Spezies **[Fc(ED)₂H]⁺** vor. Die weiteren Protonierungsschritte erfolgen jedoch sehr viel rascher und bei höheren pH-Werten aufeinander. So bildet sich die diprotionierte Spezies ab pH = 10.5, der dreifach protonierte Ligand ab pH = 9. Bei neutralem pH-Wert liegt hauptsächlich **[Fc(ED)₂H₃]³⁺** vor, jedoch ist auch schon der vollständig protonierte Ligand in der Bildung begriffen. Bereits ab pH = 4 liegt nur noch die vollständig Spezies **[Fc(ED)₂H₄]⁴⁺** vor.

Der Wert für den ersten Protonierungsschritt liegt mit $\log K_{\text{Fc(ED)}_2} = 10.20$ im Bereich der makrocyclischen Systeme. Allerdings ist zu beobachten, dass mit $\log K_{\text{Fc(ED)}_2} = 9.30, 7.20$ und 6.10 die Werte für die folgenden drei Protonierungsschritte weniger stark acide sind, als dies bei **Fcmac**, **Rcmac** und Cyclam zu beobachten ist. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass sich die Substituenten an der Metalloceneinheit auf entgegengerichteten Seiten ausrichten und so Abstoßungen zwischen den bei der zunehmenden Protonierung entstehenden Ammoniumgruppen nicht auftreten.

Für den kleineren Ruthenocen-Makrocyclus **RcDET** sowie den symmetrischen Liganden **Rc(ED)Rc** wurden ebenfalls Protonierungskonstanten ermittelt. **RcDET** wurde analog in Dioxan/Wasser 3:7 titriert. Da **Rc(ED)Rc** allerdings in Dioxan / Wasser-Gemischen unlöslich ist, wurden die Titrations bei diesem System in THF / Wasser 7:3 ebenfalls mit KCl als Leitsalz (0.1 molL^{-1}) durchgeführt. Tabelle 3.5.1.3 fasst die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 3.5.1.3 Protonierungskonstanten (logK) von **RcDET** und **Rc(ED)Rc**.

Reaktion	RcDET ^{a)}	Rc(ED)Rc ^{b)}
$L + H^+ \rightleftharpoons [LH]^+$	10.60	8.4
$L + 2H^+ \rightleftharpoons [LH_2]^{2+}$	17.80	16.05
$L + 3H^+ \rightleftharpoons [LH_3]^{3+}$	21.10	22.13
$L + 4H^+ \rightleftharpoons [LH_4]^{4+}$	---	27.45
$[LH]^+ + H^+ \rightleftharpoons [LH_2]^{2+}$	7.20	7.65
$[LH_2]^{2+} + H^+ \rightleftharpoons [LH_3]^{3+}$	3.30	6.08
$[LH_3]^{3+} + H^+ \rightleftharpoons [LH_4]^{4+}$	---	5.32

^{a)} Dioxan / H₂O 3:7

^{b)} THF / H₂O 7:3

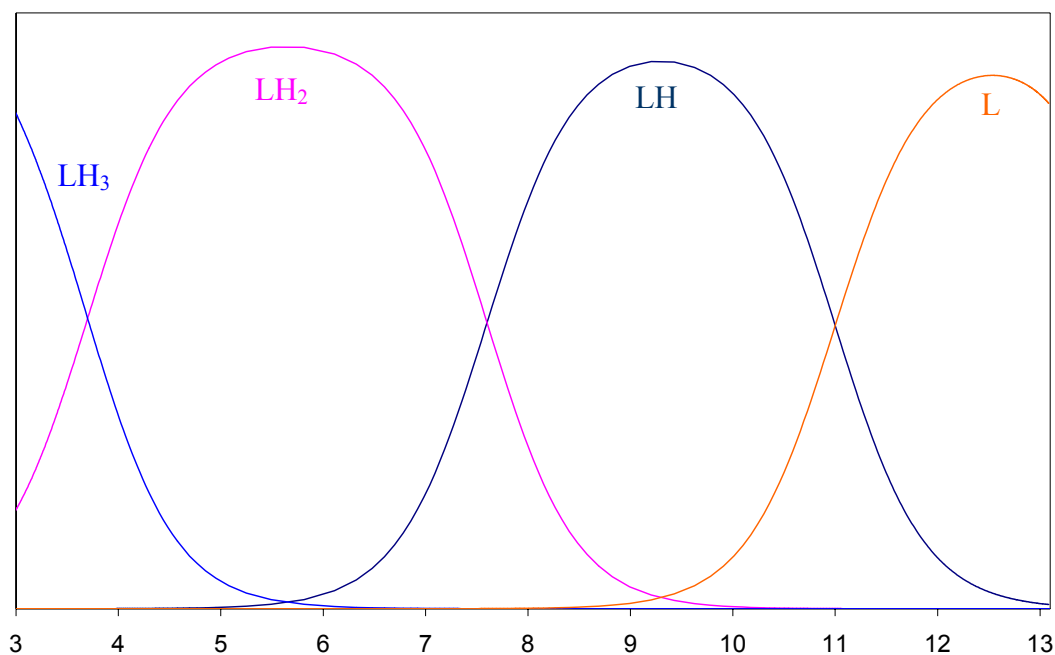


Abb. 3.5.1.3 Verteilungsdiagramm für das System **Rcdet-H⁺**.

Der Ligand **Rcdet** verhält sich durch seine drei N-Donoren als dreiprotonige Base (siehe Verteilungsdiagramm Abb. 3.5.1.3). Zwischen $\text{pH} = 13$ und $\text{pH} = 10$ coexistieren der freie Ligand und bereits die monoprotonierte Spezies $[\mathbf{Rcdeth}]^+$. Bei neutralem pH-Wert liegt nur noch wenig des monoprotonierten Liganden und hauptsächlich der zweifach protonierte Ligand vor. Ab $\text{pH} = 5.5$ beginnt sich auch der vollständig protonierte Ligand $[\mathbf{Rcdeth}_3]^{3+}$ zu bilden, der aber praktisch nicht allein vorliegt. Besonders in diesem kleineren Cylcus kommen die Abstossungen zwischen den bei der zunehmenden Protonierung gebildeten Ammoniumionen zum Tragen.

Die Werte für **Rcdet** liegen mit $\log K = 10.60$ für den ersten Protonierungsschritt und $\log K = 7.20$ für den zweiten Protonierungsschritt ungefähr im selben Bereich wie auch die Makrocyclen **Fcmac** und **Rcmac**. Der Wert für den dritten Protonierungsschritt liegt mit $\log K = 3.30$ erwartungsgemäss niedriger als die entsprechenden Werte für **Fcmac** und **Rcmac**, da dieser durch den kleineren Ring weniger Platz bietet und die elektrostatischen Abstossungen zwischen den Ammoniumgruppen entsprechend grösser ist.

Abb. 3.5.1.4 zeigt das Verteilungsdiagramm für das System **Rc(ED)Rc-H⁺**.

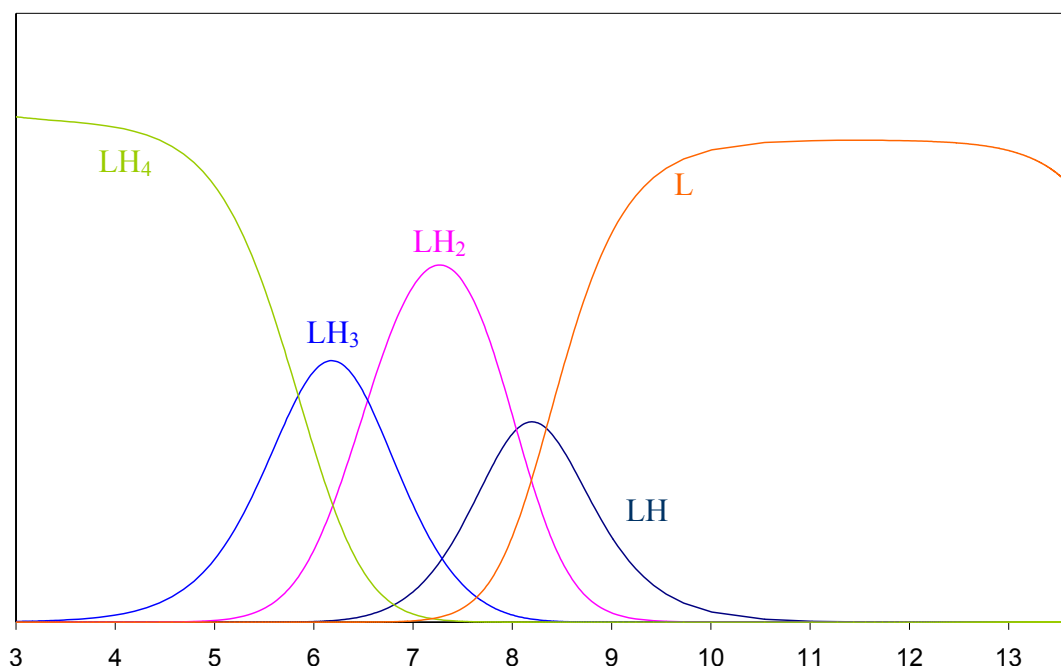


Abb. 3.5.1.4 Verteilungsdiagramm für das System **Rc(ED)Rc-H⁺**.

Alle vier Protonierungsschritte sind beobachtbar. Bis pH = 10.5 liegt ausschliesslich der freie Ligand **RcEDRc** vor. Die vier Protonierungsschritte folgen dicht aufeinander. Ab pH = 10.5 bildet sich die monoprotониerte Spezies [**RcEDRcH**]⁺, ab pH = 9.5 der diprotониerte Ligand [**RcEDRcH₂**]²⁺ und ab pH = 8 die dreifach protonierte Spezies [**RcEDRcH₃**]³⁺. Bei neutralem pH-Wert beginnt bereits der vierte Protonierungsschritt, wobei hier hauptsächlich die zweifach und dreifach protonierten Liganden vorliegen. Ab pH < 3.5 liegt nur noch der vollständig protonierte Ligand [**RcEDRcH₄**]⁴⁺ vor.

Vor allem der erste Protonierungsschritt liegt mit logK = 8.4 deutlich unter den Werten für die anderen Liganden. Der Wert für den zweiten Protonierungsschritt hingegen liegt mit logK = 7.65 bereits im Bereich der übrigen Verbindungen. Die Werte für die vier Protonierungsschritte fallen jedoch noch weniger ab als dies bereits bei dem Liganden **Fc(ED)₂** der Fall ist, da durch die räumliche Anordnung des Liganden (siehe Struktur Kapitel 3.2) die Amine hinreichend weit voneinander entfernt liegen, so dass Abstossungen zwischen gebildeten Ammoniumionen keine Rolle spielen.

3.5.2 Komplexstabilitäten

Es wurden potentiometrische Messungen in Gegenwart verschiedener Metallsalze (0.8 eq) durchgeführt (Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II)), um die entsprechenden Stabilitäten zu ermitteln. Tabelle 3.5.2.1 fasst die Stabilitätskonstanten der Kupferkomplexe von **Fcmac**, **Rcmac** und Cyclam (gemessen unter den gleichen Bedingungen) zusammen; Abb. 3.5.2.1 zeigt das Verteilungsdiagramm für das **Fcmac**-H⁺-Cu²⁺-System.

Tabelle 3.5.2.1 Stabilitätskonstanten für die Kupfer(II)komplexe der Liganden **Fcmac**, **Rcmac** und Cyclam.

Reaktion / Ligand =	Fcmac	Rcmac	Cyclam
$\text{Cu}^{2+} + \text{L} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{CuLH}_2]^{4+}$	26.50	26.00	---
$\text{Cu}^{2+} + \text{L} + \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{CuLH}]^{3+}$	24.00	23.00	29.0
$\text{Cu}^{2+} + \text{L} \rightleftharpoons [\text{CuL}]^{2+}$	20.40	20.50	23.5
$\text{Cu}^{2+} + \text{L} + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{CuLOH}]^+$	6.80	7.30	9.5

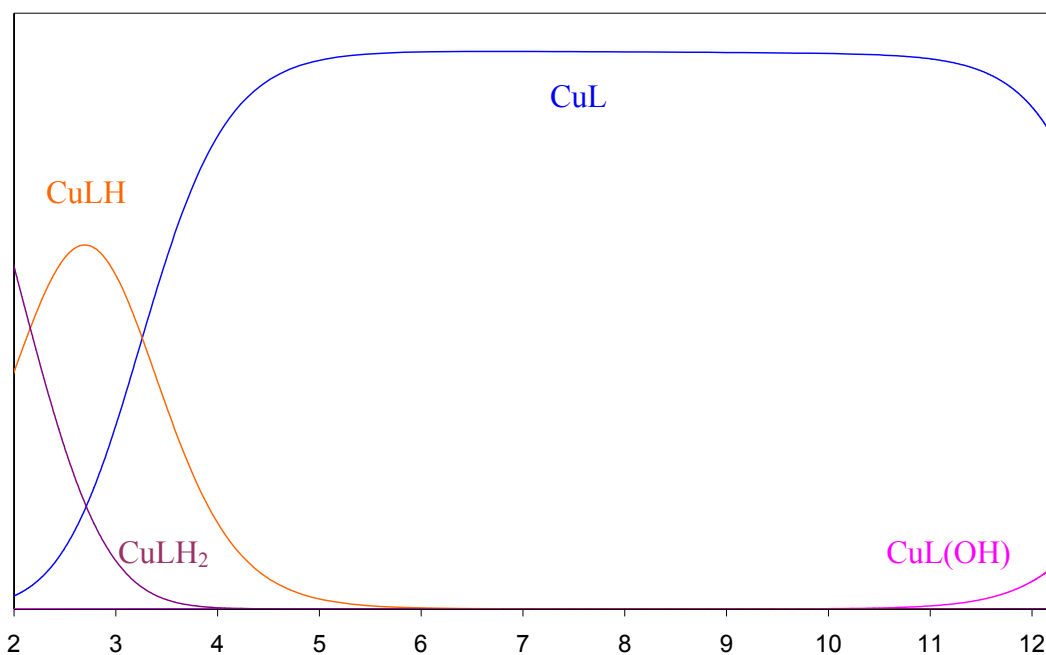


Abb. 3.5.2.1 Verteilungsdiagramm des **Fcmac**-H⁺-Cu²⁺-Systems.

Fcmac und **Rcmac** bilden die Komplexe $[\text{CuLH}_2]^{4+}$, $[\text{CuLH}]^{3+}$, $[\text{CuL}]^{2+}$ und $[\text{CuLOH}]^+$. Die Stabilitätskonstanten für die Kupferkomplexe $[\text{CuL}]^{2+}$ betragen $\log K_{\text{Fcmac}} = 20.4$ und $\log K_{\text{Rcmac}} = 20.5$.

Diese ist damit lediglich 10^3 mal kleiner als die Stabilitätskonstante von $[\text{Cu}(\text{Cyclam})]^{2+}$ (zum Vergleich: Stabilitätskonstante von $[\text{Cu}(\text{Cyclam})]^{2+}$ in Wasser beträgt $\log K = 27.2$ [145], für $[\text{Cu}(\text{Me}_4\text{cyclam})]^{2+}$ in Wasser ist $\log K = 18.3$ [146], $\text{Me}_4\text{cyclam} = 1,4,8,11$ -Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan). Der Kupfer(II)komplex des von Plenio veröffentlichten Liganden **FcCyclam** (siehe Abb. 3.1.3.3) zeigt in 1,4-Dioxan / H_2O 7:3 eine Stabilitätskonstante $\log K = 9.26$ [104], diese ist 10^{11} mal kleiner. Die Stabilitätskonstante des von Martínez-Mánez et al. synthetisierten Liganden 1,4,7,10,13,16-hexa(ferrocenylmethyl)-1,4,7,10,13,16 hexaazacyclooctadecan beträgt 13.46(1,4-Dioxan / H_2O 7:3), für den 1,4,8,11-Tetra(ferrocenylmethyl)-substituierten Cyclamliganden 19.06 (THF / H_2O 7:3) [143]. Lediglich dieser Ligand zeigt einen ähnlich hohen Wert. Die Kupferkomplexe der makrocyclischen Liganden **Fcmac** und **Rcmac** sind also äußerst stabil.

Dies spiegelt auch das oben gezeigte Verteilungsdiagramm wieder. Zwischen $\text{pH} = 2$ und $\text{pH} = 5.5$ liegen die Spezies $[\text{CuLH}_2]^{4+}$, $[\text{CuLH}]^{3+}$ und $[\text{CuL}]^{2+}$ nebeneinander vor. In einem Bereich von $\text{pH} = 5.5$ bis $\text{pH} = 11$ liegt *ausschliesslich* der Kupferkomplex $[\text{CuL}]^{2+}$ vor, bevor sich bei pH -Werten > 11 zusätzlich $[\text{CuL}(\text{OH})]^+$ bildet. Dies spricht deutlich für die erhebliche Stabilität der Kupferkomplexe von **Fcmac** und **Rcmac**.

Dagegen liegt die Stabilität des offenkettigen Ligandsystemes **Fc(ED)₂** mit $\log K = 14.9$ deutlich niedriger, wie Tabelle 3.5.2.2 zeigt.

Tabelle 3.5.2.2 Stabilitätskonstanten des Kupfer(II)komplexes des Liganden **Fc(ED)₂**.

Reaktion / Ligand =	Fc(ED)₂
$\text{Cu}^{2+} + \text{L} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{CuLH}_2]^{4+}$	30.80
$\text{Cu}^{2+} + \text{L} + \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{CuLH}]^{3+}$	24.00
$\text{Cu}^{2+} + \text{L} \rightleftharpoons [\text{CuL}]^{2+}$	14.90
$\text{Cu}^{2+} + \text{L} + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{CuLOH}]^+$	4.70

Dies rührt daher, dass zur Komplexbildung zunächst Energie aufgebracht werden muss, um beiden Substituentenarme in der richtigen Koordinationsgeometrie ‚auf einer Seite‘ zu positionieren. Sie sind nicht wie die Makrocyclen präorganisiert [147]. Zudem haben die

Makrocyclen eine für Cu(II) optimale vorgegebene Struktur, sie sind komplementär für Cu(II). Abb. 3.5.2.2 zeigt das Verteilungsdiagramm für das System $\text{Fc(ED)}_2\text{-H}^+\text{-Cu}^{2+}$, das die Unterschiede in den Stabilitäten verdeutlicht.

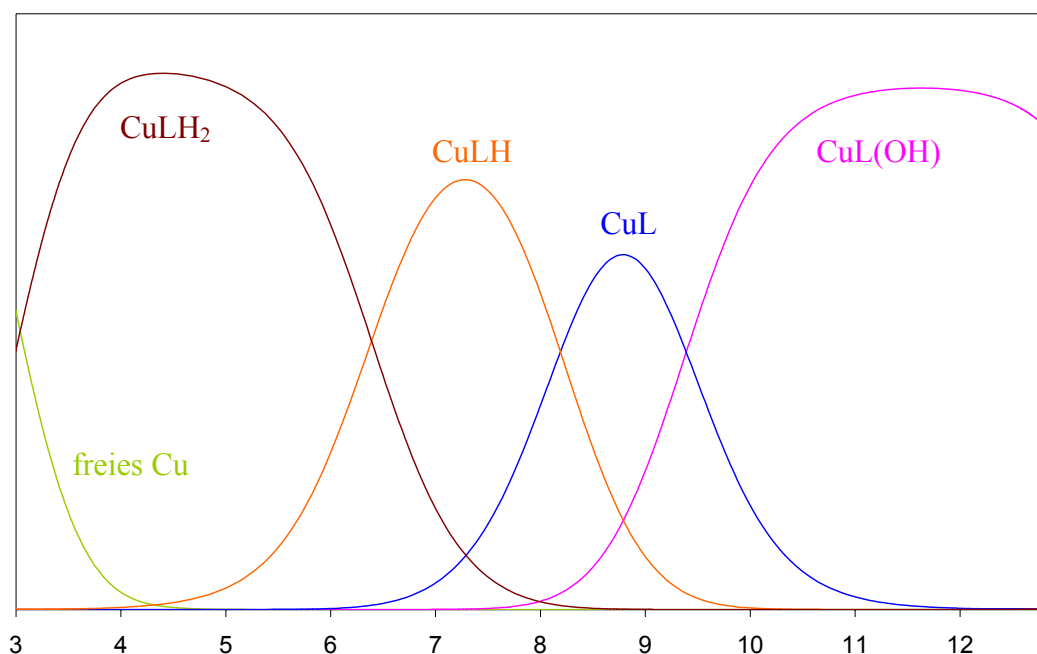


Abb. 3.5.2.2 Verteilungsdiagramm für das System $\text{Fc(ED)}_2\text{-Cu}^{2+}\text{-H}^+$.

Bei pH-Werten < 4.3 liegen die zweifach protonierte Spezies $[\text{CuFc(ED)}_2\text{H}_2]^{4+}$ sowie freies Cu^{2+} vor. Bei neutralem pH-Wert durchläuft der monoprotionierte Komplex $[\text{CuFc(ED)}_2\text{H}]^{3+}$ ungefähr sein Maximum und liegt neben $[\text{CuFc(ED)}_2]^{2+}$ vor, der sich ab $\text{pH} = 6.5$ zu bilden beginnt. Er erreicht sein Maximum bei $\text{pH} = 8.7$. Bei $\text{pH} > 11.5$ liegt nur noch der Hydroxy-Komplex $[\text{CuFc(ED)}_2(\text{OH})]^+$ vor. Der Kupferkomplex des offenen Liganden Fc(ED)_2 ist demnach bei weitem nicht über einen solch ausgedehnten pH-Bereich wie $[\text{CuFemac}]^{2+}$ stabil; zudem liegt er nie ausschließlich, sondern immer neben anderen Spezies vor.

Tabelle 3.5.2.3 fasst die Werte für die Kupferkomplexe der Liganden **RcDET** und **Rc(ED)Rc** zusammen.

Tabelle 3.5.2.3 Stabilitäten der Kupfer(II)komplexe von **RcDET** und **Rc(ED)Rc**.

Reaktion / Ligand =	RcDET ^{a)}	Rc(ED)Rc ^{b)}
$\text{Cu}^{2+} + \text{L} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{CuLH}_2]^{4+}$	---	---
$\text{Cu}^{2+} + \text{L} + \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{CuLH}]^{3+}$	23.00	17.30
$\text{Cu}^{2+} + \text{L} \rightleftharpoons [\text{CuL}]^{2+}$	19.50	12.20
$\text{Cu}^{2+} + \text{L} + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{CuLOH}]^+$	6.0	1.00

^{a)} Dioxan /H₂O 3:7

^{b)} THF /H₂O 7:3

Der Ligand **RcDET** bildet die Spezies $[\text{CuLH}]^{3+}$, $[\text{CuL}]^{2+}$ und $[\text{CuL(OH)}]^+$. Die Stabilität für den Kupferkomplex liegt mit $\log K = 19.50$ zwischen den makrocyclischen und den offenen Systemen. Durch das Vorhandensein des Cyclus muss das Cu^{2+} -Ion nicht erst die notwendige Koordinationsgeometrie erzwingen. Der Ring in diesem Liganden ist kleiner und besitzt drei N-Donoren. Er besitzt aber eine ähnlich für Cu^{2+} ideale Passform wie es bei den makrocyclischen Liganden **Fcmac** und **Rcmac** mit $\log K$ -Werten von 20.4 und 20.5 der Fall ist.

Abb. 3.5.2.3 zeigt das Verteilungsdiagramm für das System **Rc(ED)Rc-Cu²⁺-H⁺**.

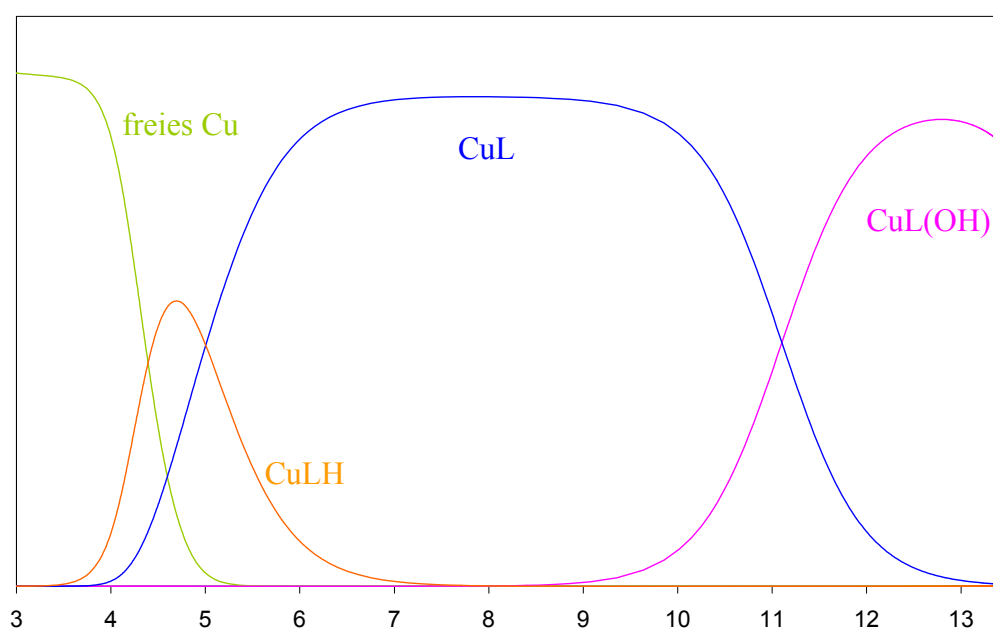


Abb. 3.5.2.3 Verteilungsdiagramm für das System **Rc(ED)Rc-Cu²⁺-H⁺**.

Der Komplex $[\text{CuRc(ED)Rc}]^{2+}$ beginnt sich ab $\text{pH} = 4$ zu bilden und erreicht sein Maximum bei $\text{pH} = 7$. Im Bereich von $\text{pH} = 7$ bis $\text{pH} = 9$ liegt er ausschliesslich vor, ab $\text{pH} > 9$ beginnt sich daneben auch der Hydroxy-Komplex $[\text{CuRc(ED)Rc(OH)}]^+$ zu bilden. Der symmetrische Ligand **Rc(ED)Rc** kann aber Cu(II) bei weitem nicht in der Weise stabilisieren, wie dies bei den Makrocyclen **Fcmac** und **Rcmac** geschieht. Grund hierfür ist wohl die für die Koordination eines Metalls zunächst ungünstige räumliche Anordnung der vier N-Donoren in diesem Liganden (siehe Struktur Kap.3.2) und die Energie, die dafür aufgebracht werden muss, die Stickstoffe in geeigneter Weise für die Bindung eines Metalls zu positionieren.

Die Komplexstabilitäten der Nickelkomplexe der makrocyclischen Liganden **Fcmac** und **Rcmac**, die wie aus den Röntgenstrukturanalysen ermittelt eine oktaedrische Geometrie am Metallzentrum einnehmen, sind dagegen (mit $\log K_{\text{Fcmac}} = \log K_{\text{Rcmac}} = 9.6$) 10^{15} mal (!) kleiner als die der Kupferkomplexe. Tabelle 3.5.2.4 fasst die ermittelten Werte zusammen.

Tabelle 3.5.2.4 Stabilitätskonstanten der Nickel(II)komplexe von **Fcmac** und **Rcmac**.

Reaktion / Ligand =	Fcmac	Rcmac
$\text{Ni}^{2+} + \text{L} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{NiLH}_2]^{4+}$	21.3	---
$\text{Ni}^{2+} + \text{L} + \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{NiLH}]^{3+}$	15.8	15.5
$\text{Ni}^{2+} + \text{L} \rightleftharpoons [\text{NiL}]^{2+}$	9.6	9.6
$\text{Ni}^{2+} + \text{L} + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{NiLOH}]^+$	0.7	1.8

Abb. 2.4.2.4 zeigt exemplarisch das Verteilungsdiagramm für das System **Fcmac**- Ni^{2+} - H^+ . Es zeigt deutlich die geringere Stabilität des Nickelkomplexes $[\text{NiFcmac}]^{2+}$. Er beginnt sich ab $\text{pH} = 5.3$ zu bilden und erreicht sein Maximum bei $\text{pH} = 7.8$. Er liegt jedoch nie ausschliesslich vor, immer sind andere Spezies wie der monoprotonierte Komplex $[\text{NiFcmacH}]^{3+}$ oder der Hydroxykomplex $[\text{NiFcmac(OH)}]^+$ zugegen. Schon ab $\text{pH} = 11$ ist er, im Gegensatz zum Kupferkomplex, praktisch nicht mehr in der Reaktionsmischung vorhanden.

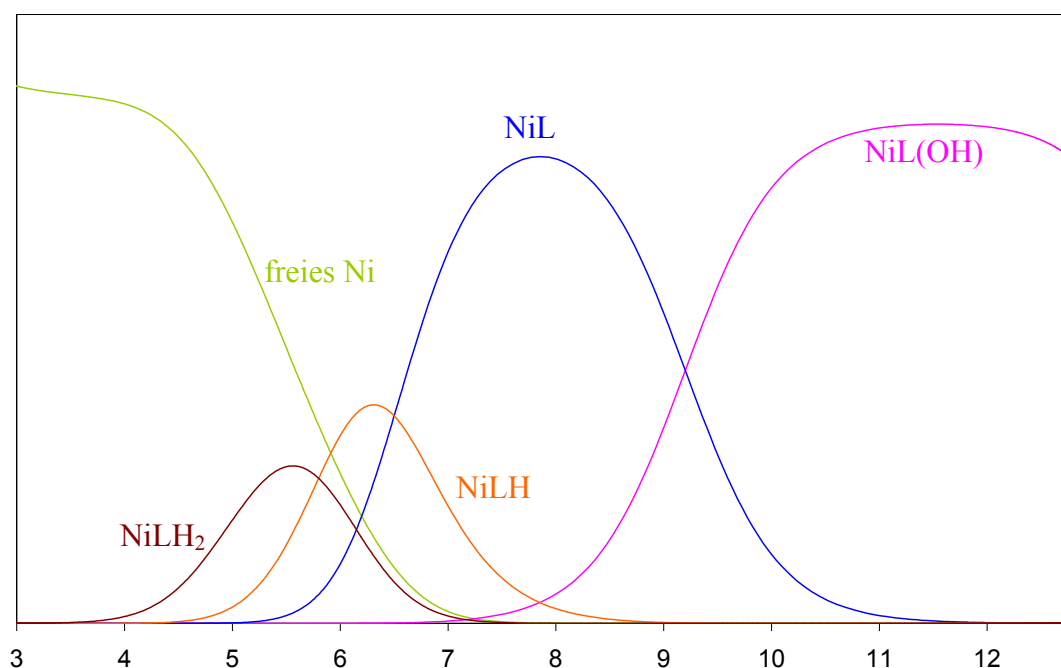


Abb. 3.5.2.4 Verteilungsdiagramm für das System **Fcmac**-Ni²⁺-H⁺.

Aufgrund der Irving-Williams Reihe [148] und der unterschiedlichen Metallionengröße würde man diesen Trend erwarten, jedoch nicht so ausgeprägt. Offensichtlich wirkt sich zudem die bei Koordination von Ni(II) notwendige, vergleichsweise geringe Änderung der Geometrie (die Nickelzentren liegen 0.05 Å über der N₄-Ebene, die Kupferzentren 0.12 Å) und die damit etwas erhöhte Spannung im System in erheblichem Maß auf die Komplexbildung aus. **Fcmac** und **Rcmac** stellen also äußerst effektive Sensoren für Cu(II) in Gegenwart von Ni(II) dar. Die Stabilitätskonstante des Nickelkomplexes von **Fc(ED)**₂ unterscheidet sich nur in geringem Maß von der Stabilität des entsprechenden Kupferkomplexes, wie Tabelle 3.5.2.5 zeigt.

Tabelle 3.5.2.5 Stabilitätskonstanten des Nickel(II)komplexes von **Fc(ED)**₂.

Reaktion	Fc(ED) ₂
$\text{Ni}^{2+} + \text{L} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{NiLH}_2]^{4+}$	30.30
$\text{Ni}^{2+} + \text{L} + \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{NiLH}]^{3+}$	24.10
$\text{Ni}^{2+} + \text{L} \rightleftharpoons [\text{NiL}]^{2+}$	16.1
$\text{Ni}^{2+} + \text{L} + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{NiLOH}]^+$	6.9

Die Stabilitätskonstante ist mit $\log K_{\text{Fc(ED)}_2} = 16.1$ sogar ein wenig höher als im Kupferkomplex. Dies ist wahrscheinlich darin begründet, dass sich die Substituenten, die hier nicht in ein cyclisches System eingebunden sind, durch ihre größere Bewegungsfreiheit besser in einer für Ni(II) geeigneten räumlichen Anordnung positionieren können. Die Unterschiede in den Stabilitäten sind aber bei weitem nicht so frappierend wie dies bei den makrocyclischen Systemen der Fall ist ($\log K [\text{CuFc(ED)}_2]^{2+} = 14.9$, $\log K [\text{NiFc(ED)}_2]^{2+} = 16.1$, währenddessen $\log K [\text{CuFcmac}]^{2+} = 24.4$, $\log K [\text{NiFcmac}]^{2+} = 9.6$).

Tabelle 3.5.2.6 zeigt die ermittelten Werte für **RcDET** und für den symmetrischen Liganden **Rc(ED)Rc**.

Tabelle 3.5.2.6 Stabilitätskonstanten der Nickel(II)komplexe von **RcDET** und **Rc(ED)Rc**.

Reaktion / Ligand =	RcDET ^{a)}	Rc(ED)Rc ^{b)}
$\text{Ni}^{2+} + \text{L} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{NiLH}_2]^{4+}$	22.60	---
$\text{Ni}^{2+} + \text{L} + \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{NiLH}]^{3+}$	16.60	14.10
$\text{Ni}^{2+} + \text{L} \rightleftharpoons [\text{NiL}]^{2+}$	9.00	7.90
$\text{Ni}^{2+} + \text{L} + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{NiLOH}]^+$	1.00	1.10
$\text{Ni}^{2+} + \text{L} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{NiL(OH)}_2]$	-8.10	-10.00

^{a)} Dioxan / H₂O 3:7

^{b)} THF / H₂O 7:3

Bei dem kleineren Makrocyclus **RcDET** findet man wiederum -wie auch bei **Fcmac** und **Rcmac**- eine große Differenz der Stabilität des Nickel- und der des entsprechenden Kupferkomplexes.

Die Stabilitätskonstante für $[\text{NiRcDET}]^{2+}$ beträgt $\log K = 9.0$, während sie für den Kupferkomplex mit $\log K = 19.5$ etwa 10^{10} mal höher liegt. Offensichtlich sind die makrocyclischen Systeme **Fcmac**, **Rcmac** und **RcDET** in der Lage, aufgrund ihrer für Cu(II) idealen Konformation dieses zu stabilisieren, währenddessen sie Ni(II), welches eine quadratisch-planare Geometrie bevorzugt, destabilisieren.

Der Nickelkomplex des symmetrischen Liganden **Rc(ED)Rc** zeigt von den hier untersuchten Systemen mit $\log K = 7.9$ die kleinste Stabilitätskonstante. Offensichtlich erzeugt die

3. Heterodinukleare Ferrocen- und Ruthenocensysteme

Einnahme einer für die Koordination von Ni(II) optimalen Geometrie Spannung in diesem Liganden. Daher kann Ni(II) nicht optimal koordiniert werden.

Für **Fcmac** und **Rcmac** wurden zusätzlich die Stabilitäten der Kobalt- und Zinkkomplexe bestimmt.

Die Werte für die Kobaltkomplexe liegen mit $\log K_{\text{Fcmac}} = \log k_{\text{Rcmac}} = 18.0$ um 10^2 unter den Stabilitäten der entsprechenden Kupferkomplexe, aber 10^9 mal höher als die Nickelkomplexe, wie aus Tabelle 3.5.2.7 hervorgeht. Abb. 3.5.2.5 zeigt das Verteilungsdiagramm für dieses System.

Tabelle 3.5.2.7 Stabilitätskonstanten der Kobalt(II)komplexe von **Fcmac** und **Rcmac**.

Reaktion / Ligand =	Fcmac	Rcmac
$\text{Co}^{2+} + \text{L} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{CoLH}_2]^{4+}$	26.0	26.0
$\text{Co}^{2+} + \text{L} + \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{CoLH}]^{3+}$	23.0	23.0
$\text{Co}^{2+} + \text{L} \rightleftharpoons [\text{CoL}]^{2+}$	18.0	18.0
$\text{Co}^{2+} + \text{L} + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{CoLOH}]^+$	12.0	12.0
$\text{Co}^{2+} + \text{L} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{CoL(OH)}_2]$	4.1	6.3

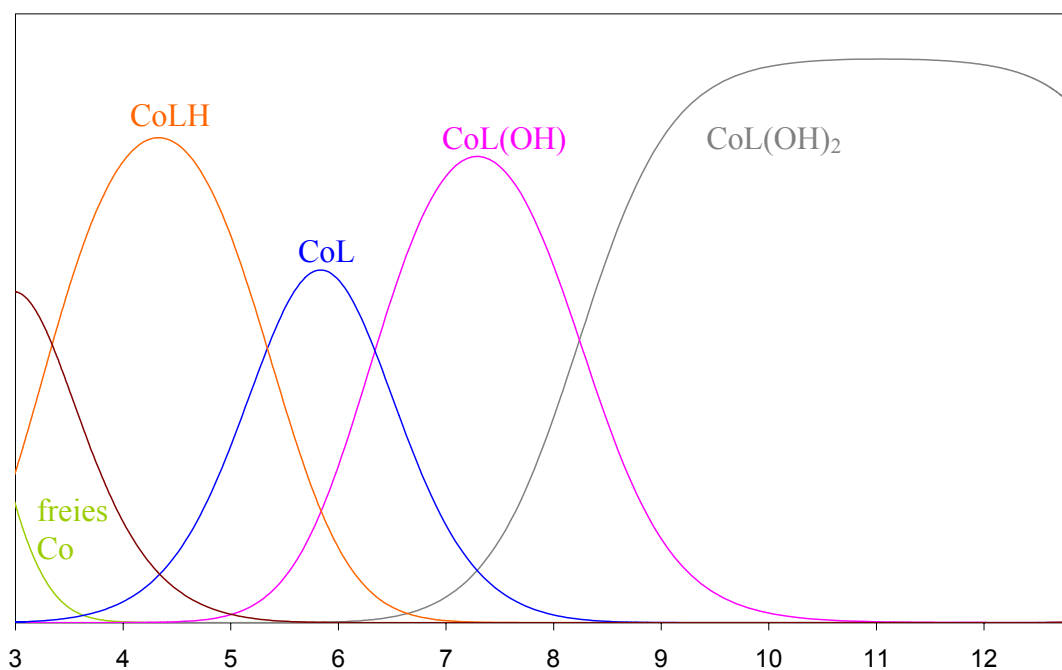


Abb. 3.5.2.5 Verteilungsdiagramm für das System **Fcmac-Co²⁺-H⁺**.

Fcmac und **Rcmac** bilden mit Co(II) die Spezies $[\text{CoLH}_2]^{4+}$, $[\text{CoLH}]^{3+}$, $[\text{CoL}]^{2+}$, $[\text{CoL}(\text{OH})]^+$ und $[\text{CoL}(\text{OH})_2]$. Der Komplex $[\text{CoFcmac}]^{2+}$ erreicht sein Maximum bei einem vergleichsweise niedrigen pH-Wert von 5.8, liegt aber nie ausschliesslich, sondern immer neben $[\text{CoFcmacH}]^{3+}$ bzw. $[\text{CoFcmac}(\text{OH})]^+$ vor. Bei neutralem pH-Wert herrscht bereits der Hydroxy-Komplex vor. Ab $\text{pH} = 6.5$ beginnt sich der Komplex $[\text{CoFcmac}(\text{OH})_2]$ zu bilden, der ab $\text{pH} = 10.5$ ausschliesslich existiert.

Ebenso niedrig wie die Stabilitäten der Nickelkomplexe liegen die der Zinkkomplexe von **Fcmac** und **Rcmac**, wobei hier der Zink(II)-komplex von **Rcmac** mit $\log K = 10.2$ etwas stabiler als die entsprechende **Fcmac**-Verbindung ($\log K = 8.5$) ist (siehe Tabelle 3.5.2.8).

Tabelle 3.5.2.8 Stabilitätskonstanten der Zinkkomplexe von **Fcmac** und **Rcmac**.

Reaktion / Ligand =	Fcmac	Rcmac
$\text{Zn}^{2+} + \text{L} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{ZnLH}_2]^{4+}$	20.50	20.00
$\text{Zn}^{2+} + \text{L} + \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{ZnLH}]^{3+}$	15.60	15.10
$\text{Zn}^{2+} + \text{L} \rightleftharpoons [\text{ZnL}]^{2+}$	8.50	10.20
$\text{Zn}^{2+} + \text{L} + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{ZnLOH}]^+$	0.20	2.10

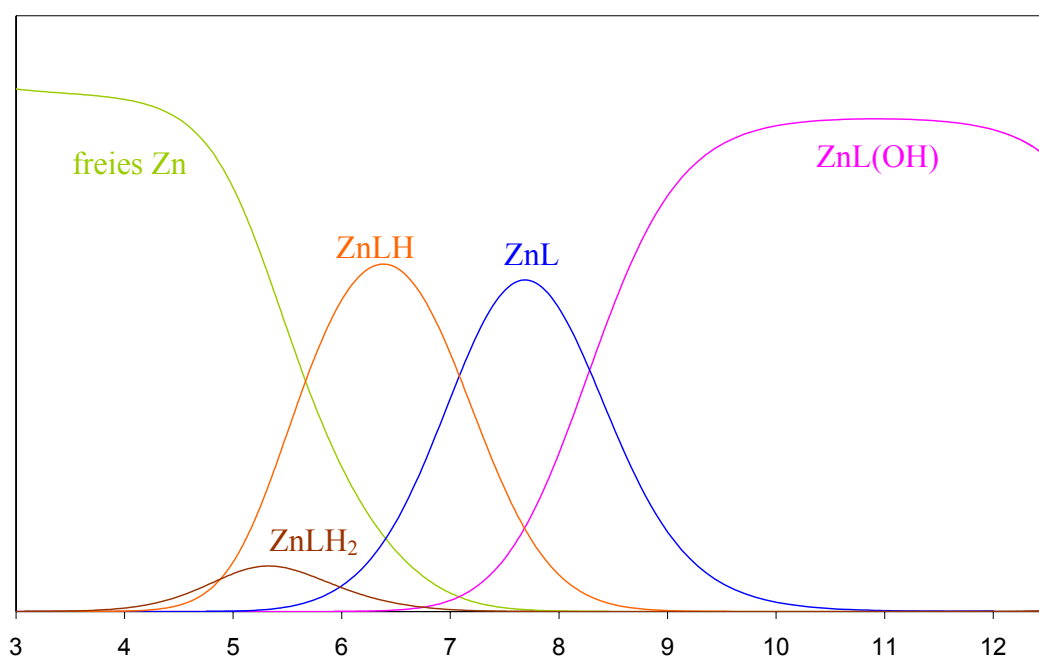


Abb. 3.5.2.6 Verteilungsdiagramm für das System **Fcmac**- Zn^{2+} - H^+ .

3. Heterodinukleare Ferrocen- und Ruthenocensysteme

Bei $\text{pH} < 5.4$ liegen nur freies Zn^{2+} sowie die protonierten Spezies $[\text{ZnFcmacH}_2]^{4+}$ und $[\text{ZnFcmacH}]^{3+}$ vor, ab $\text{pH} = 5.4$ beginnt sich der Komplex $[\text{ZnFcmac}]^{2+}$ zu bilden. Er erreicht sein Maximum bei $\text{pH} = 7.7$, liegt aber ebenfalls nie ausschliesslich vor. Bei pH -Werten > 10.4 ist nur noch der Hydroxokomplex $[\text{ZnFcmac}(\text{OH})]^+$ in der Reaktionsmischung vorhanden.

Tabelle 3.5.2.9 fasst die ermittelten Stabilitätskonstanten der Komplexe $[\text{ML}]^{2+}$ der Liganden **Fcmac**, **Rcmac**, **Cyclam**, **Fc(ED)₂**, **RcDET** und **Rc(ED)Rc** zusammen.

Tabelle 3.5.2.9 Zusammenfassung der Stabilitätskonstanten der Komplexe $[\text{ML}]^{2+}$.

Ligand	$[\text{CuL}]^{2+}$	$[\text{NiL}]^{2+}$	$[\text{CoL}]^{2+}$	$[\text{ZnL}]^{2+}$
Fcmac	20.4	9.6	18.0	8.5
Rcmac	20.5	9.6	18.0	10.2
Cyclam	23.5	---	---	---
Fc(ED)₂	14.9	16.1	---	---
RcDET	19.5	9.0	---	---
Rc(ED)Rc	12.2	7.9	---	---

Es ergibt sich für die Systeme **Fcmac** und **Rcmac** folgende Reihenfolge der Stabilitäten, die in Abb. 3.5.2.7 graphisch dargestellt ist.

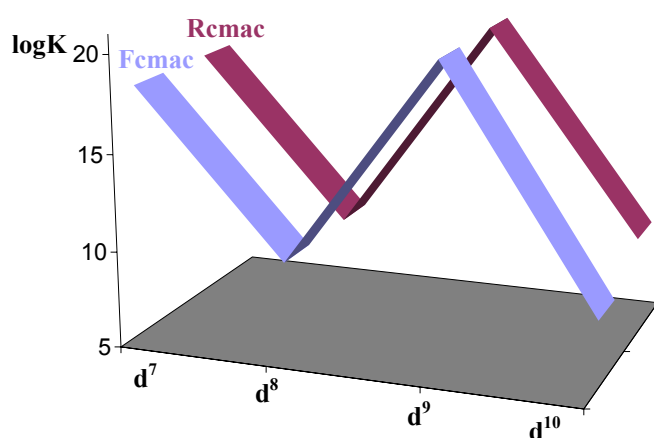
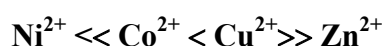


Abb. 3.5.2.7 Graphische Darstellung der Stabilitäten für $[\text{ML}]^{2+}$ -Komplexe von **Fcmac** und **Rcmac**.

Es zeigt sich, dass **Fcmac** und **Rcmac** besonders Kupfer(II) stabilisieren, Kobalt(II) und Zink(II) zeigen etwas niedrigere Stabilitätskonstanten als erwartet und Nickel(II) wird destabilisiert. Verglichen mit der Irving-Williams-Reihe haben Nickel und Cobalt die Plätze getauscht. Die Reihenfolge der Stabilitäten ist hier eine Folge der trans-II-Konfiguration der Makrocyclen: Ni(II), das eine quadratisch-planare, und Zn(II), das eine tetraedrische Geometrie bevorzugt, die beide in dem makrocyclischen Gerüst von **Fcmac** und **Rcmac** Spannung erzeugen, zeigen sehr niedrige Werte, währenddessen Cu(II) und Co(II), die sowohl verzerrt oktaedrische als auch quadratisch-pyramidale Geometrien einnehmen können, höhere Stabilitäten zeigen. Diese Abfolge beobachtet man ebenso bei den Stabilitäten verwandter Systeme wie Cyclam (Cu^{2+} , $\log K = 27.2$, $> \text{Ni}^{2+}$, $\log K = 19.4$, $> \text{Zn}^{2+}$, $\log K = 15.5$) und 2,3,2-tet (Cu^{2+} , $\log K = 23.2$ $> \text{Ni}^{2+}$, $\log K = 15.9$ $> \text{Zn}^{2+}$, $\log K = 12.6$; alle Werte in Wasser gemessen). In diesen Systemen sind die Unterschiede zwischen den Kupferkomplexen einerseits und den Nickel- und Zinkkomplexen andererseits jedoch nicht so extrem wie in den hier synthetisierten Makrocyclen. Dies ist wahrscheinlich auf die in **Fcmac** und **Rcmac** eingebauten Metalloceneinheiten zurückzuführen, die die Einnahme einer für Nickel(II) optimalen Geometrie deutlich erschweren. Die Makrocyclen **Fcmac** und **Rcmac** zeigen eine große Selektivität gegenüber Kupfer(II).

Bei dem kleineren Makrocyclus **RcDET** ist die Stabilitätskonstante des Kupfer(II)komplexes 10^{10} mal höher als die für Nickel(II), so dass man auch diesen als effektiven Sensor für Kupfer(II) gegenüber Nickel(II) bezeichnen kann. Der Grund für diese Selektivität wird hier ebenfalls in der Konformation des Makrocyclus liegen

Der Kupfer(II)komplex des symmetrischen Liganden **Rc(ED)Rc** ist stabiler als der entsprechende Nickel(II)komplex, jedoch ist der Unterschied bei diesem System bei weitem nicht so gravierend wie bei den anderen makrocyclischen Liganden. Zudem liegen die Stabilitäten für die Komplexe mit $\log K [\text{CuL}]^{2+} = 12.2$ und $\log K [\text{NiL}]^{2+} = 7.9$ niedriger als bei den anderen Ligandsystemen.

Lediglich bei dem offenen Ligandsystem **Fc(ED)₂** ist die Situation umgekehrt und entgegen den Erwartungen der Irving-Williams-Reihe, die Stabilitätskonstante des Nickel(II)komplexes ist aber lediglich 10^2 mal höher als die des Kupfer(II)komplexes. Der Ligand kann vermutlich leichter eine für die Koordination von Nickel(II) optimale Geometrie einnehmen.

4 ZUSAMMENFASSUNG

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neue Ligandensysteme für den Aufbau von heterodinuklearen Komplexen zu synthetisieren und diese mittels spektroskopischen und elektrochemischen Methoden auf eine elektronischen Kommunikation und / oder einen kooperativen Effekt zwischen den beiden Metallzentren zu untersuchen. Hierbei wurden sowohl Ferrocen bzw. Ruthenocen basierte Systeme als auch Verbindungen, die eine 3,3'-substituierte 2,2'-Bipyridineinheit enthalten, synthetisiert.

2,2'-Bipyridin ist insbesondere für die Koordination von Ruthenium(II) geeignet, während zusätzlich eingeführten N-Donoren zur Komplexierung von einem weiteren Übergangsmetall wie Kupfer(II), Nickel(II) oder Kobalt(II) dienen sollten.

Die Darstellung eines offenkettigen Liganden wurde realisiert, indem man 3,3'-Diamino-2,2'-bipyridin in einer Mannich-Kondensation mit Pyridin-2-carbaldehyd reagieren liess (Kapitel 2.2.2). Anschliessende Reduktion mit NaBH₄ lieferte den Liganden **bipyNPy**₂. Dieser wurde durch zwei Ruthenium(II)(bipy)₂-Einheiten koordiniert, wie die erhaltene Röntgenstruktur beweist (Abb. 4.1).

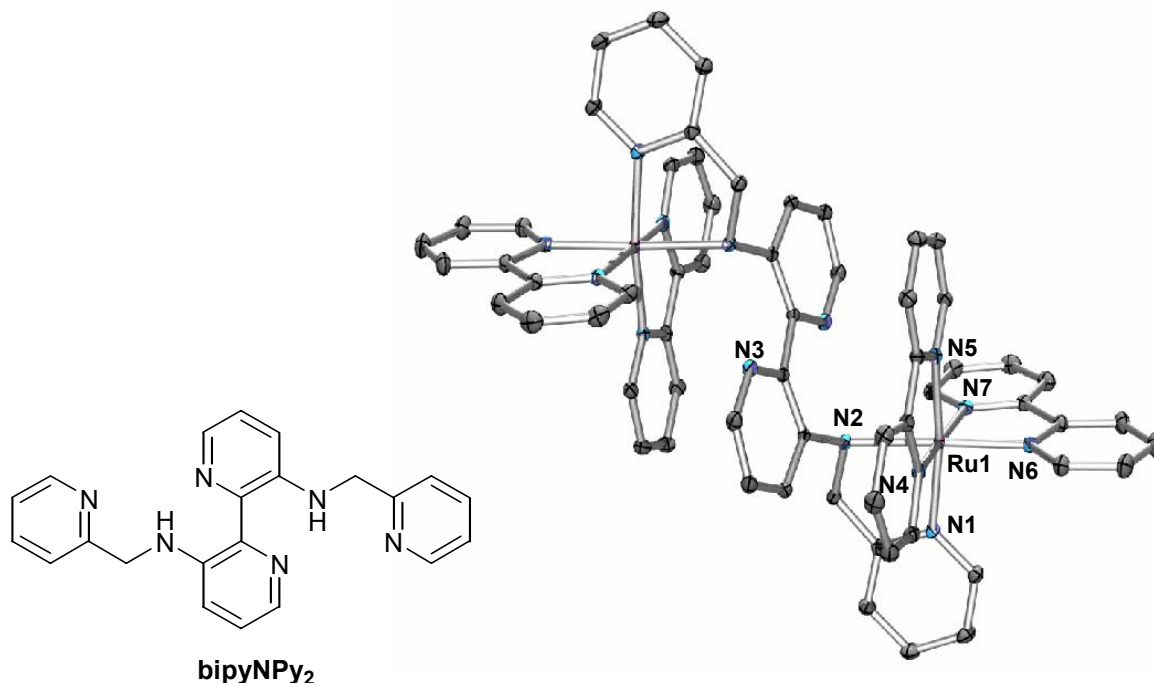
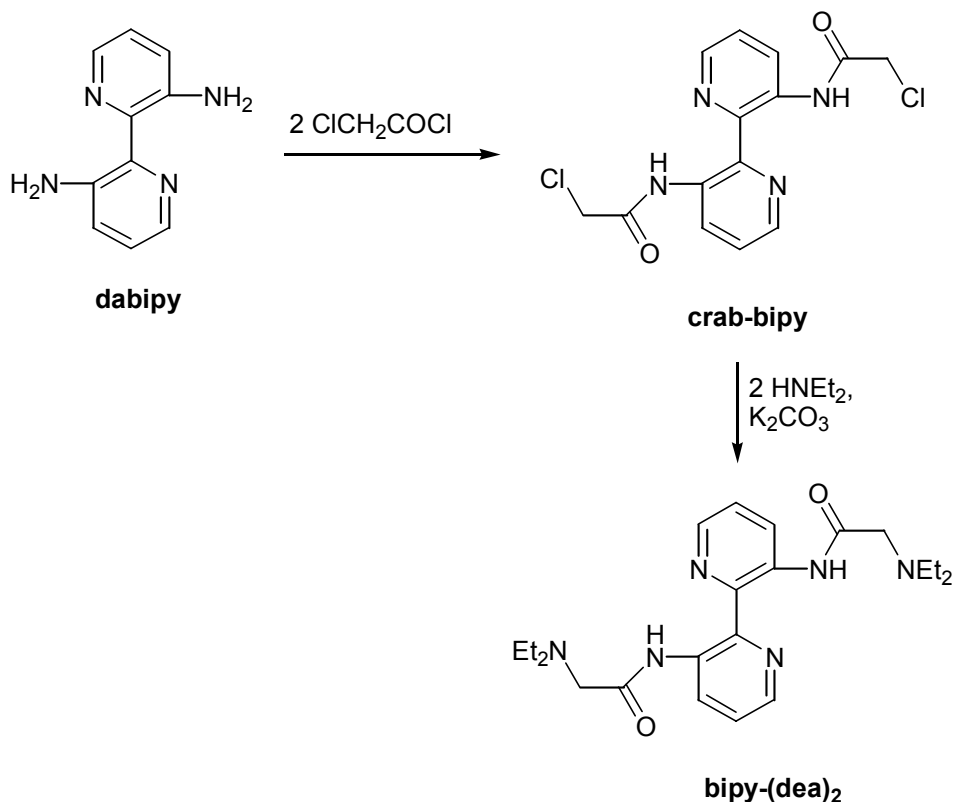


Abb. 4.1 Der Ligand **bipyNPy**₂ und die Struktur seines Komplexes [Ru₂(**bipyNPy**₂)(bipy)₄](PF₆)₄.

Durch die Umsetzung des Liganden **crab-bipy**, der durch Reaktion von 3,3'-Diamino-2,2'-bipyridin mit Chloracetylchlorid erhalten wurde, mit Diethylamin konnten die Pyridine durch Amine ersetzt werden (siehe Schema 4.1).



Schema 4.1 Umsetzung von **crab-bipy** mit Diethylamin.

Die anschließende Reduktion der Amidfunktionen konnte sowohl mit Boran als auch mit DIBAL-H nicht realisiert werden, da unter den Reaktionsbedingungen auch die Pyridine der Bipyridineinheit angegriffen wurden.

Die cyclischen Systeme konnten nicht erhalten werden, da es nicht möglich war, die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aminofunktionen und den Iminen des Bipyridins zu überwinden um so die notwendige *cis*-coplanare Anordnung der Bipyridineinheit zu erzwingen.

Desweiteren wurden sowohl makrocyclische als auch offenkettige Liganden, die Ferrocen- bzw. Ruthenoceneinheiten enthalten, synthetisiert (siehe Abb. 4.2).

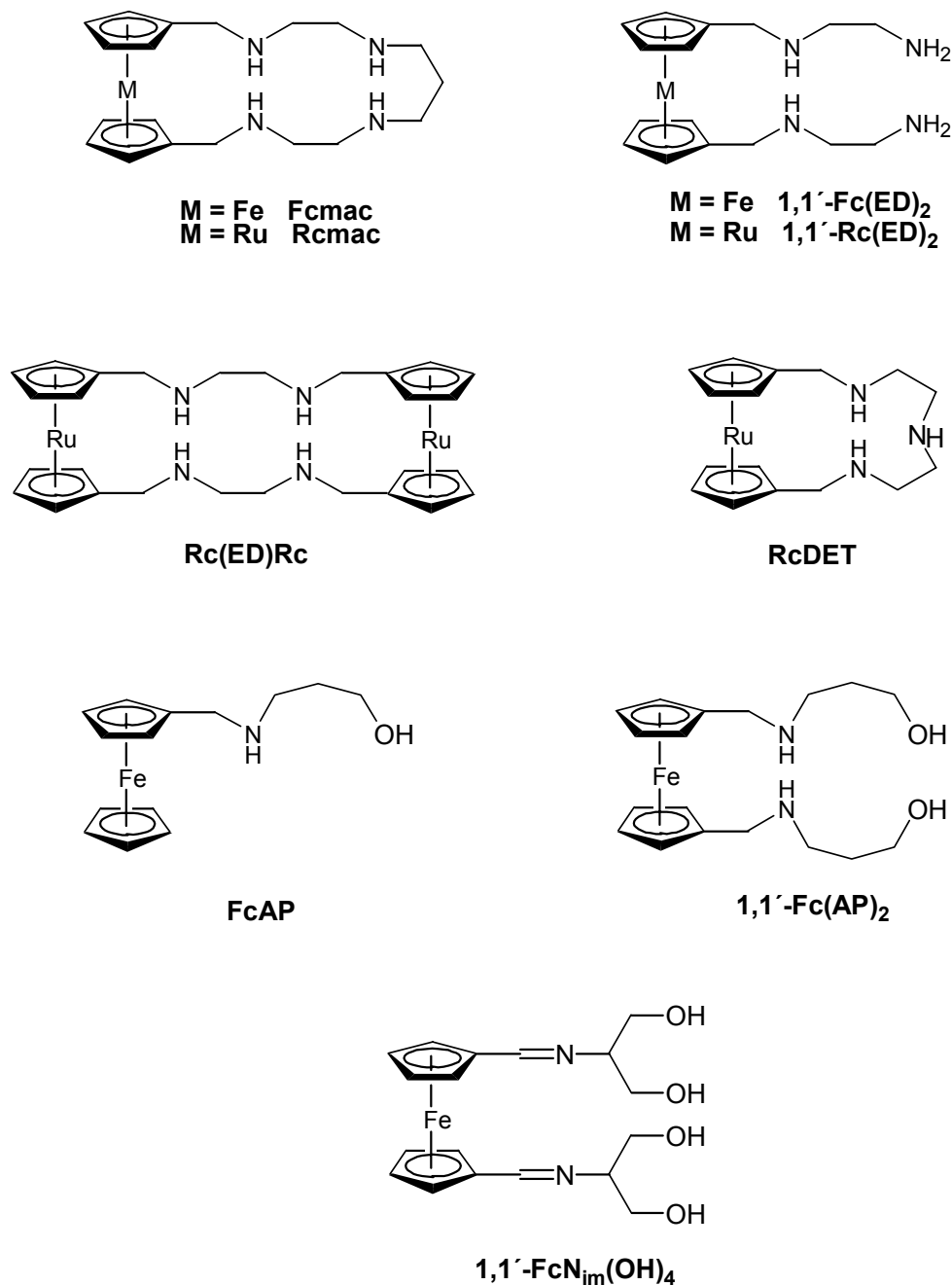


Abb. 4.2 Synthetisierte Ferrocen- und Ruthenocenliganden.

Diese wurden mit Metallen der ersten Übergangsreihe wie Kupfer(II), Nickel(II), Fe(II)/(III), Kobalt(II) und Zink(II) komplexiert. Die erhaltenen Komplexverbindungen wurden mittels UV-Vis-, IR-, ESR- und ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie, sowie Cyclovoltammetrie

untersucht, um festzustellen, ob eine elektronische Kommunikation zwischen den beiden Metallen vorliegt (Kapitel 3.4). Zusätzlich wurden potentiometrische Titrations durchgeführt, um die Stabilitäten der entsprechenden Komplexe zu bestimmen (Kapitel 3.5). Einige Verbindungen konnten mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden (Kapitel 3.3.1). Abb. 4.3 zeigt exemplarisch die Struktur des $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ -Komplexes von **Fcmac**.

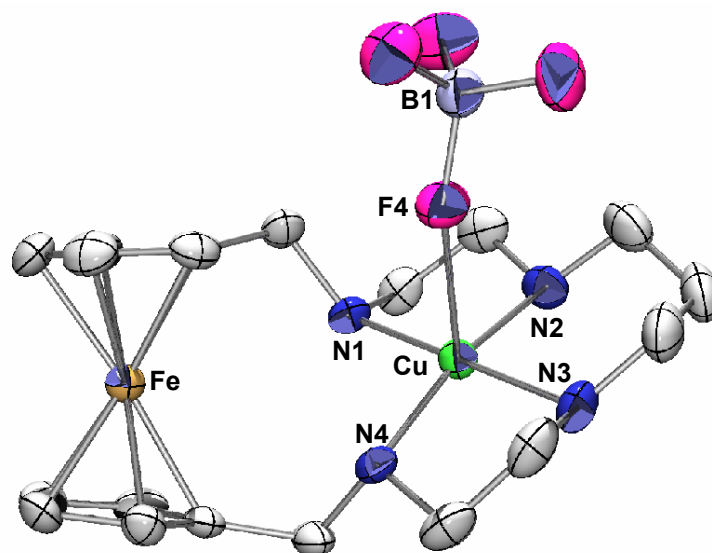


Abb.4.3 Struktur von $[\text{Cu}(\text{Fcmac})(\text{FBF}_3)]\text{BF}_4$.

Diese zeigt, dass das Kupfer-Zentrum quadratisch-pyramidal koordiniert ist, wobei ein Tetrafluoroborat-Anion die Spitze der Pyramide bildet. Die wichtigste Information über eine mögliche Kommunikation zwischen den Metallzentren, die aus dieser Struktur gewonnen werden konnte, war der Fe-Cu- Abstand. Dieser liegt für den Kupferkomplex bei 4.54 Å, also in einem Bereich, der eine ‚through space‘-Kommunikation zwischen den beiden Metallen durchaus zulässt.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen zeigten, dass die makrocyclischen Liganden **Fcmac**, **Rcmac** und **RcDET** *effektive redoxaktive Rezeptoren* darstellen (Kapitel 3.4.1). D. h. die Redoxpotentiale der Metalloceneinheiten erfahren durch die Koordination eines Metalles eine signifikante Verschiebung, die zudem abhängig vom komplexierten Metall ist. Dieses Ergebnis zeigt, dass die beiden Metallzentren in den heterodinuklearen Komplexen dieser Liganden in der Lage sind, miteinander zu kommunizieren.

Die Liganden **Fcmac**, **Rcmac**, **1,1'-Fc(ED)₂**, **RcDET** und **Rc(ED)Rc** wurden zudem mit verschiedenen Übergangsmetallen titriert, um die Stabilitäten der entsprechenden Komplexe zu ermitteln. Dabei stellten sich besonders die Makrocyclen **Fcmac** und **Rcmac** als effektive *Kupfer(II)-Sensoren* heraus. Die Stabilitäten der Kupfer(II)komplexe liegen mit $\log K_{\text{Fcmac}} = 20.4$ und $\log K_{\text{Rcmac}} = 20.5$ sehr hoch, die der Nickelkomplexe sind dagegen (mit $\log K_{\text{Fcmac}} = \log K_{\text{Rcmac}} = 9.6$) 10^{15} mal (!) kleiner. Ein Grund dafür dürfte die durch die Metalloceneinheiten induzierte trans(II)-(S,S,R,S)-Konformation der Makrocyclen sein, die für die Koordinationsgeometrie von Kupfer(II) ideal, für Nickel(II) jedoch ungünstig ist.

Interessante Eigenschaften zeigten die Fe(II)SO₄- und Fe(III)(SCN)₃-Komplexe von **Fcmac** in den ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektren.

Abb. 4.4 zeigt die Mössbauer-Spektren von [Fe(**Fcmac**)]Fe(SO₄)₂ bei 10 K und 300 K.

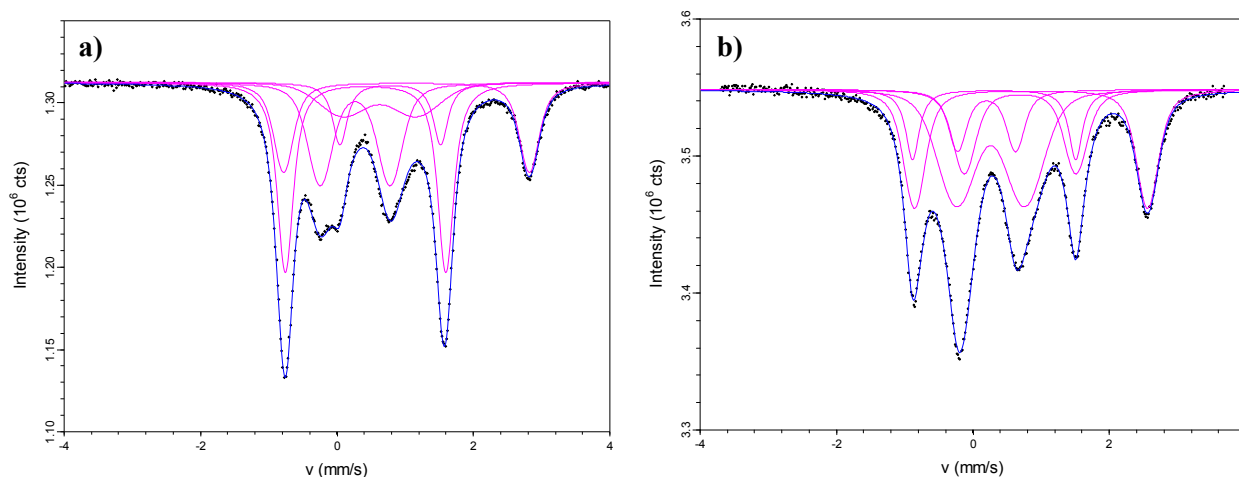


Abb. 4.4 Mössbauer-Spektren von [Fe(**Fcmac**)]Fe(SO₄)₂ bei **a)** 10 K und **b)** 300 K.

Die Hauptfraktion des FeCp ist bei 10K im Grundzustand ein Fe(II)-ls-Zustand. Bei 300 K sind gut 2/3 des Fe(II)-ls-Grundzustandes durch Elektronentransfer zum koordinierten Fe(III) zu einem Fe(III) konvertiert, welches wiederum dadurch zu Fe(II) reduziert wird. Durch Lichtanregung bei 10 K konnte dieser Effekt nicht beobachtet werden. Der Komplex [Fe(**Fcmac**)]Fe(SO₄)₂ stellt also einen *molekularen Schalter* da, der allerdings durch Temperatur und nicht durch Lichtanregung schaltet. Die beiden Zustände – Fe(II)-ls-Grundzustand und Fe(III)-Zustand - liegen voneinander isoliert vor, d. h. man beobachtet beide Extrema in den Spektren, jedoch kein Signal, dass einem Zwischenzustand entsprechen

4. Zusammenfassung

würde und einen ständigen und unkontrollierbaren Elektronenaustausch anzeigen würde. Dies ist für einen effizienten molekularen Schalter von großer Bedeutung, da nur so kontrolliert durch Einwirkung von außen geschaltet werden kann.

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{Fcmac})](\text{SCN})_3$ stellt einen *noch effizienteren molekularen Schalter* dar. Abb. 4.5 zeigt die erhaltenen Spektren bei 10 K, während der Lichtanregung bei 10 K und bei 300 K.

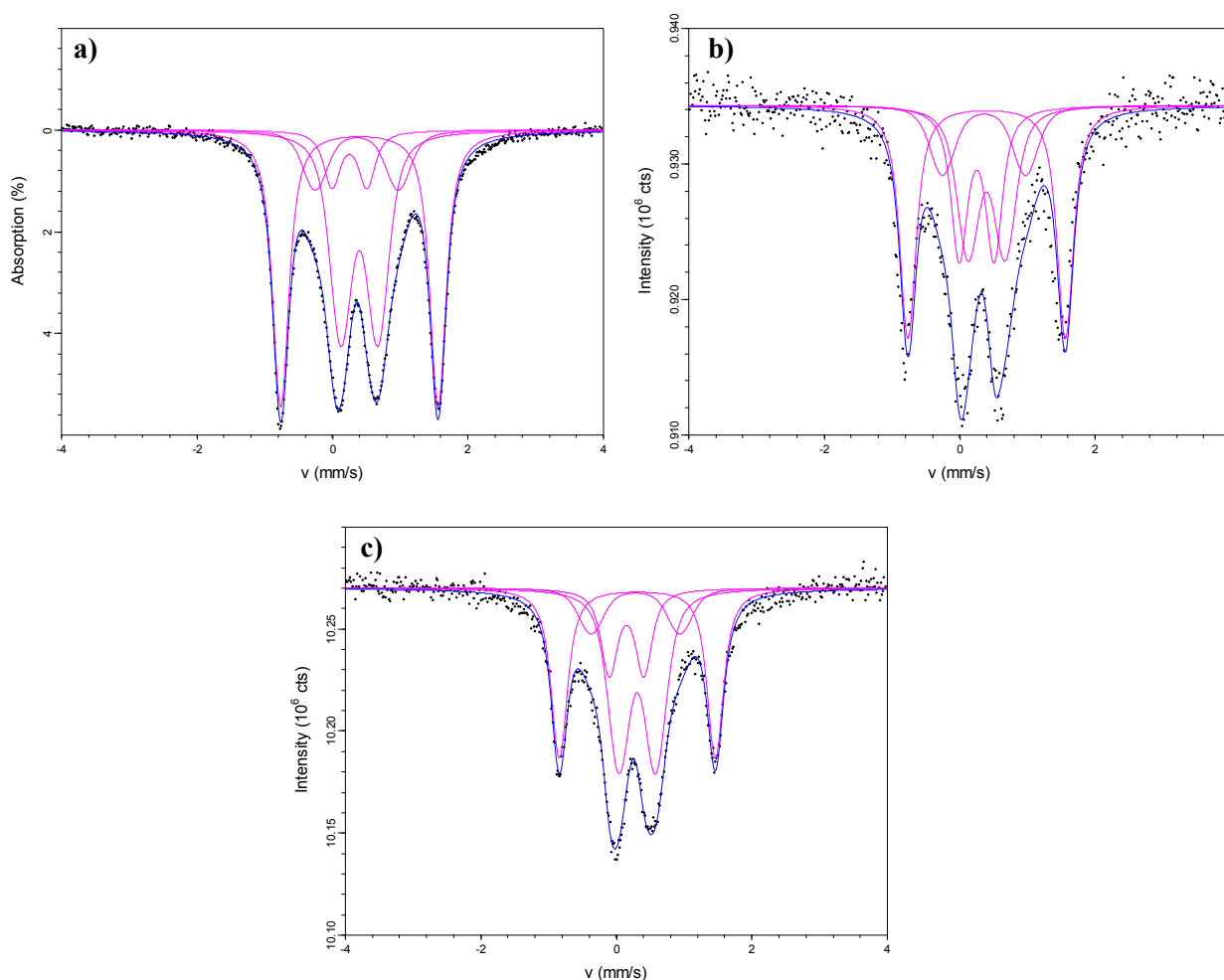


Abb. 4.5 Mössbauer-Spektren von $[\text{Fe}(\text{Fcmac})](\text{SCN})_3$ bei **a)** 10 K, **b)** 10 K bei Lichtanregung und **c)** 300 K.

Deutlich sieht man, wie sich die Anteile des Fe(II)- und des Fe(III)-Zustandes sowohl durch die Bestrahlung als auch durch die Temperaturerhöhung ändern. Etwa 2/3 des Fe(II)-Grundzustandes sind zum Fe(III)-Zustand konvertiert.

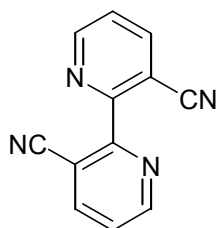
Die Mössbauer Spektren lassen demnach den Schluss zu, dass ein reversibler, sowohl thermisch als auch optisch populierbarer, intramolekularer Elektronenaustausch zwischen

einem CpFe(II)/ CpFe(III) und einem Fe(III-hs)L(NCS)/Fe(II-ls)L(NCS) vorliegt. Der Komplex [Fe(**Fcmac**)](SCN)₃ stellt also einen durch Licht *und* Wärme induzierbaren molekularen Schalter dar. Auch in diesem Fall sind die beiden Zustände voneinander isoliert, was einen kontrollierten Elektronenaustausch ermöglicht.

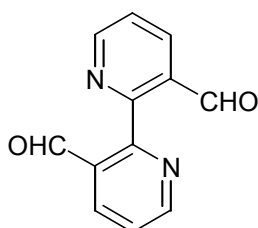
5 AUSBLICK

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die Syntheseroute über die Bishalogenamide für den Aufbau der 3,3'-substituierten Bipyridinsysteme äusserst problematisch ist.

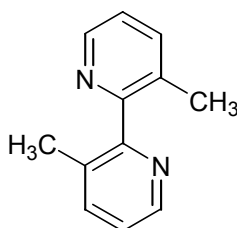
Es müssen daher in zukünftigen Arbeiten andere Bipyridin-Derivate als Edukte (siehe Abb. 5.1) und folglich andere Syntheserouten zur Einführung von Substituenten gefunden werden.



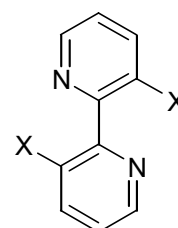
3,3'-Dicyano-2,2'-bipyridin



3,3'-Bisformyl-2,2'-bipyridin



3,3'-Dimethyl-2,2'-bipyridin



X = Cl, Br

3,3'-Dihalogen-2,2'-bipyridin

Abb. 5.1 Mögliche 3,3'-substituierte Bipyridin-Derivate als Edukte.

Literaturbekannt sind 2,2'-Bipyridin-3,3'-dicarbonsäure [63, 64] und 3,3'-Dicyano-2,2'-bipyridin [65]. Die Dicarbonsäure, die durch Oxidation von Phenanthrolin mit KMnO_4 erhalten wird, eignet sich zum Aufbau der gewünschten Systeme nicht, da hier wiederum Amide Zwischenprodukte sind, deren Reduktion wie oben diskutiert problematisch ist. Das in Abb. 2.2.2.5 gezeigte Dicyanoderivat könnte ein aussichtsreicheres Edukt für zukünftige Synthesen sein, wenn z. B. die Umwandlung der Cyano- in Aldehydfunktionen mit DIBAL-H gelänge, ohne dabei die Pyridine anzugreifen.

Die Bisformyl-, Dimethyl und Dihalogenderivate sind bisher noch nicht isoliert (im Fall der Bisformylverbindung) bzw. beschrieben worden, bieten aber eine Vielzahl neuer Reaktionswege zum Aufbau der gewünschten Systeme. Die Methylgruppen könnten beispielsweise radikalisch bromiert und anschliessend weiter substituiert werden. Die

Formylgruppen könnten in einer Mannich-Reaktion mit einer Vielzahl von Aminokomponenten umgesetzt werden.

Aufgrund der Eigenschaften der Eisenkomplexe von **Fcmac** wird eine wichtige Aufgabe für die Zukunft die Entwicklung von Fe(III)-stabilisierenden Ferrocenliganden sein. Erste Ansätze dazu wurden in der vorliegenden Arbeit bereits diskutiert (Kapitel 3.2, 3.3.2, 3.3.3). Dabei ist ein wichtiges Ziel, dass *sowohl* die Liganden *als auch* die entsprechenden Komplexe –im Gegensatz zu den Eisen-**Fcmac**-Komplexen- löslich sind und so vergleichende strukturelle, elektrochemische und spektrochemische Untersuchungen angestellt werden können.

Zudem könnten Titrationsexperimente insbesondere der makrocyclischen Liganden mit verschiedenen Anionen zeigen, ob diese für die Molekülgeometrie bestimmter anionischer Spezies – seien es kugelförmige wie Cl^- oder Br^- , lineare wie SCN^- oder tetraedrische wie PO_4^{3-} oder SO_4^{2-} - besonders geeignet sind und auch hier als Sensoren fungieren können.

Durch Variation der Grösse des makrocyclischen Gerüsts könnte die Lochgrösse modifiziert und dadurch möglicherweise die Selektivität der Makrocyclen umgekehrt werden. Dies könnte beispielsweise auch durch Versteifung der Liganden oder Variation der Donoren realisiert werden.

6 EXPERIMENTELLER TEIL

6.1 ALLGEMEINES

REAGENZIEN UND LÖSUNGSMITTEL

Alle käuflichen Chemikalien wurden ohne zusätzliche Reinigung verwendet. Technische Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert. Absolute Lösungsmittel wurden nach den üblichen Standardmethoden getrocknet [149].

Deuteriertes Chloroform und Dichlormethan wurden direkt vor dem Gebrauch über wenig basisches Aluminiumoxid filtriert.

Elementaranalysen

Quantitative Analysen wurden im Mikroanalytischen Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg durchgeführt. Die entsprechende Analysennummer wird in Klammern hinter den experimentell bestimmten Werten angegeben.

Massenspektrometrie

Die Aufnahmen erfolgten auf einem Finnigan 8400 Massenspektrometer mit Vorrichtung zur Ionisation durch Beschuss mit schnellen Atomen (FAB). FAB-Spektren wurden mit Nitrobenzylalkohol (NBA) als Matrix gemessen.

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden als KBr-Presslinge mit einem FT-IR-Gerät der Firma Perkin Elmer vom Typ 16C gemessen.

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden auf folgenden Geräten aufgenommen:

200 MHz: Bruker AS 200, 300 MHz: Bruker WH 300. Die Werte der chemischen Verschiebung in ppm beziehen sich auf den verwendeten Standard TMS oder das deuterierte Lösungsmittel. Für die Bezeichnung der Kopplungsmuster (Multiplizitäten) werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett vom Dublett, t = Triplett, dt = Dublett vom Triplett, m = Multiplett. Die Bearbeitung der Spektren erfolgte unter Verwendung des Programmes Win-NMR der Firma Bruker.

Röntgenstrukturanalyse

Die Kristallstrukturen wurden auf einem Siemens P4 Diffraktometer ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, ω -scan) von Dr. H. Pritzkow und auf einem Stoe IPDS image plate ($\text{MoK}\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) von Prof. Dr. G. Linti aufgenommen.

UV-Vis-Spektroskopie

Die UV-Vis-Spektren wurden auf einem Varian Cary 1E-Spektrometer aufgenommen. Die Messungen erfolgten in Quarzküvetten mit einem Durchgang von 1 cm.

Schmelzpunkte

Schmelzpunkte wurden mit einem Gallenkamp MPA 3A bestimmt und sind nicht korrigiert.

Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammetrische Messungen wurden mit einer BAS100B Electrochemical Analyse Apparatur unter Verwendung des Programms BAS100W durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente eine Glassy Carbon Elektrode, als Hilfelektrode ein Platin-Draht. Als Leitsalz wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (0.1 M) verwendet. Die Potentiale wurden gegen eine Ag/AgNO_3 -Referenzelektrode (0.01 M AgNO_3) gemessen. Die Konzentration der Komplexlösung betrug $2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, die Scangeschwindigkeit wurde von 10 mV/s bis 500 mV/s variiert.

ESR

Die ESR-Spektren wurden auf einem Bruker Elexsys E 500 ESR-Spektrometer aufgenommen.

Mössbauer-Spektroskopie

Die Mössbauer-Spektren wurden auf einem Transmission Mössbauer-Spektrometer aufgenommen. Die ^{57}Co -Quelle wurde bei Raumtemperatur gehalten. Die Isomerieverschiebungen sind relativ zu Co in Rhodium angegeben. Für die Lichtanregung bei 514.5 nm und 35 mW/cm^2 wurde ein Argonlaser verwendet. Die Spektren wurden mit den Programmen MOSFUN und RECOIL bearbeitet.

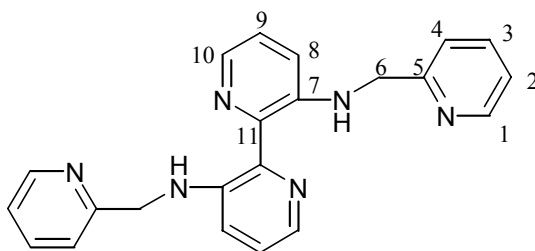
Potentiometrische Titrationsen

Es wurde eine Titrationsapparatur der Firma Metrohm verwendet (713 pH-Meter, 665 Dosimat). Die potentiometrischen Titrationsen wurden in 1,4-Dioxan / H₂O 3:7 (für **Fcmac**, **Rcmac**, Cyclam, **Fc(ED)**₂ und **RcDET**) bzw. in THF / H₂O 7:3 (für **Rc(ED)Rc**) bei 25.0 ± 0.1 °C unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Als Leitsalz wurde KCl (0.1 mol · L⁻¹) verwendet. Die Konzentrationen der Liganden betrug 0.05 mmol · L⁻¹, die Konzentration der Metallsalze 0.04 mmol · L⁻¹ (0.8 eq). Die Titrationskurven wurden mit dem Programm HYPERQUAD ausgewertet, die Verteilungsdiagramme wurden mit dem Programm HYSS erstellt.

Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literatur dargestellt:

1,1'-Bisformylferrocen [118], 3,3'-Diamino-2,2'-bipyridin [56, 57] und 1,4-Bis-(2-chloracetyl)-1,4-diaminobutan [150].

6.2 RUTHENIUM(II)-BIPYRIDIN-SYSTEME*bipy-NPy*₂

Eine Lösung von 0.73 g (3.90 mmol) 3,3'-Diamino-2,2'-bipyridin und 0.92 g (8.58 mmol, 2.2 eq) Pyridin-2-carbaldehyd in 45 mL entgastem Ethanol wurde 4 h refluxiert. Nach dem Abkühlen wurde eine Lösung von 0.44 g (11.71 mmol, 3 eq) NaBH₄ in 15 mL entgastem H₂O zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Über Nacht hatte sich ein gelber Niederschlag gebildet, der abfiltriert wurde. Durch Suspendieren des Produktes in MeCN (2 mal) konnte das Edukt abgetrennt werden, da es im Gegensatz zum Produkt in MeCN löslich ist. Man erhielt 0.86 g (2.30 mmol, 43 %) des Produktes als gelbes Pulver. Durch Abdampfen einer Chloroform-Lösung konnten Kristalle erhalten werden.

6. Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300,13 MHz)

$\delta = 8,61$ (d; $^3J_{H,H} = 4.1$, 2H; 1,1'); 7,94 (dd; $^3J_{H,H} = 4.4$, $^2J_{H,H} = 1.1$, 2H; 10,10'); 7,61 (td; $^3J_{H,H} = 7.7$, $^2J_{H,H} = 1.8$, 2H; 3,3'); 7,16 (m; 2H; 4,4'); 7,05 (m; 2H; 2,2'); 6,95 (m; 2H; 9,9'); 6,92 (m; 2H; 8,8'), 4,66 (d, 4H, $^3J_{H,H} = 5,5$ Hz; 6,6').

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75,47 MHz)

$\delta = 48,8$ (2C, 6,6'); 118,1 (2C, 8,8'); 120,9 (2C, 4,4'); 121,9 (2C, 2,2'); 123,0 (2C, 9,9'); 133,2 (2C, 10,10'); 136,70 (2C, 3,3'); 140,5 (2C, C_q , 7,7'); 149,3 (2C, 1,1'); 156,2 (2C, C_q , 11,11'); 159,2 (2C, C_q , 5,5').

Elementaranalyse ($\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_6 \cdot 0.04 \text{CHCl}_3$, $M = 368.44$)

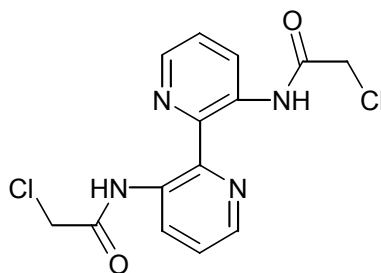
(12881)	ber	C 70.80	H 5.40	N 22.52	Cl 1.14
	gef	C 70.60	H 5.46	N 22.26	Cl 0.97

MS-FAB (NBA): $m/z = 369.2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda = 322$ nm ($\epsilon = 10971$ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Kristallographische Daten

Triclinic, P-1 ; $a = 5.7631(9)$ Å, $b = 9.2294(14)$ Å, $c = 9.5414(15)$ Å, $\alpha = 61.160(3)^\circ$, $\beta = 86.146(3)^\circ$, $\gamma = 86.797(3)^\circ$, $Z = 1$, $V = 443.401(12)$ Å³; $R_1 = 0.0471$, $wR_2 = 0.1360$. Die Messung erfolgte bei 106(2) K, Wellenlänge 0.71073 Å, gemessener θ -Bereich von 2.44 bis 32.01°, Absorptionskoeffizient 0.086 mm^{-1} . Kristalldimensionen: 0.32 x 0.16 x 0.05 mm^3 .

3,3-Bis-(2-chloroacetyl)-3,3'-diamino-2,2'-bipyridin (crab-bipy)

Zu einer Lösung von 1.00 g (5.40 mmol) 3,3'-Diamino-2,2'-bipyridin in 12 mL CHCl_3 wurden unter Eiskühlung innerhalb von 4 h synchron eine Lösung von 1.83 g (16.20 mmol, 3 eq) Chloroacetylchlorid und eine Lösung von 1.83 g (20.5 mmol, 3.8 eq) K_2CO_3 in 7 mL H_2O zugetropft. Man liess die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur auftauen und rührte über Nacht nach. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und mehrmals mit CHCl_3 gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt und dreimal mit je 10 mL dest. H_2O gewaschen, um darin gelöstes K_2CO_3 zu entfernen. Es wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt 1.13 g (3.33 mmol, 62 %) des Produktes als gelbes Pulver.

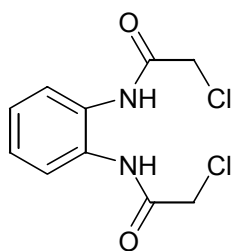
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300,13 MHz)

δ = 4.24 (s; 4H; COCH_2Cl); 7.38 (m; 2H; Ar-H); 8.38 (dd; $^3J_{\text{H,H}} = 4.2$, $^2J_{\text{H,H}} = 1.1$, 2H; Ar-H); 9.12 (dd; $^3J_{\text{H,H}} = 4.3$, $^2J_{\text{H,H}} = 1.0$, 2H; Ar-H); 14.37 (s; 2H; NH).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75,47 MHz)

δ = 43.4 (2C, COCH_2Cl); 124.1 (2C, Ar-C); 129.9 (2C, C_q , Ar-C); 135.8 (2C, Ar-C); 141.4 (2C, Ar-C); 142.3 (2C, C_q , Ar-C); 166.0 (2C, C=O).

MS-FAB (NBA): $m/z = 339.1$ $[\text{M}]^+$.

1,2-Bis-(2-chloracetyl)-1,2-phenylendiamin

In einer Mischung aus 150 mL Ethylacetat und 150 mL H₂O wurden bei Raumtemperatur 2.44 g (22.60 mmol) *o*-Phenylendiamin und 14.50 g (104.90 mmol) K₂CO₃ vorgelegt. Innerhalb von 45 min wurde bei dieser Temperatur eine Lösung von 7.57 g (67.03 mmol) Chloracetylchlorid in 20 mL Ethylacetat zugetropft, wobei ein weisser Niederschlag entstand. Es wurde 5 h nachgerührt. Anschliessend wurde der Niederschlag abfiltriert, zweimal mit je 30 mL kaltem Ethylacetat gewaschen und im HV getrocknet. Man erhielt 5.57 g (21.33 mmol, 97 %) eines farblosen Produktes von watteartiger Konsistenz.

¹H-NMR (300.13 MHz, d⁶-DMSO)

δ = 4.34 (s, 4H, COCH₂Cl), 7.21 (m, 2H, Ar-H), 7.55 (m, 2H, Ar-H), 9.81 (s, 2H, NH).

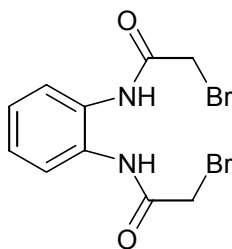
¹³C-NMR (75.47 MHz, d⁶-DMSO)

δ = 43.3 (2C, COCH₂Cl), 125.0, 125.6 (4C, Ar-C), 130.1 (2C, C_q, Ar-C), 165.2 (2C, C=O).

Elementaranalyse (C₁₀H₁₀Cl₂N₂O₂·0.5 H₂O, M = 261.11)

(12268)	ber	C 44.47	H 4.10	N 10.37
	gef	C 44.20	H 4.10	N 10.15

MS-FAB (NBA): m/z = 261.1 [M]⁺.

1,2-Bis-(2-bromacetyl)-1,2-phenylendiamin

Analog der Vorschrift zu 1,2-Bis-(2-chloracetyl)-1,2-phenylendiamin wurden aus 2.44 g (22.60 mmol) *o*-Phenylendiamin, 14.50 g (104.90 mmol) K_2CO_3 und 13.52 g (67.00 mmol) Bromacetyl bromid 7.06 g (20.17 mmol, 89 %) des Produktes als farbloses Pulver vom Schmelzpunkt 143-144 °C erhalten.

1H -NMR (300.13 MHz, d^6 -DMSO)

δ = 4.13 (s, 4H, $COCH_2Br$), 7.21 (m, 2H, Ar-H), 7.53 (m, 2H, Ar-H), 9.75 (s, 2H, NH).

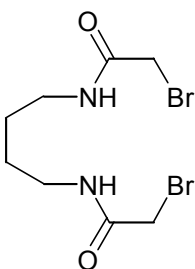
^{13}C -NMR (75.47 MHz, d^6 -DMSO)

δ = 30.2 (2C, $COCH_2Br$), 124.9, 125.5 (4C, Ar-C), 130.2 (2C, C_q , Ar-C), 165.2 (2C, C=O).

Elementaranalyse ($C_{10}H_{10}Br_2N_2O_2 \cdot 0.5 H_2O$, $M = 350.01$)

(12269)	ber	C 33.45	H 3.09	N 7.80
	gef	C 33.19	H 3.06	N 7.66

MS-FAB (NBA): $m/z = 351.0 [M]^+$.

1,4-Bis-(2-bromacetyl)-1,4-diaminobutan

Analog der Vorschrift zu 1,2-Bis-(2-chloracetyl)-1,2-phenylendiamin wurden aus 2.00 g (22.60 mmol) 1,4-Diaminobutan, 10.54 g (67.00 mmol) Bromacetylchlorid und 14.50 g

6. Experimenteller Teil

(104.90 mmol) K_2CO_3 2.16 g (6.55 mmol, 29 %) des Produktes als farbloses Pulver vom Schmelzpunkt 131-133 °C erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, $\text{d}^6\text{-DMSO}$)

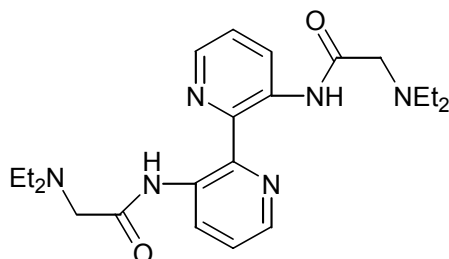
$\delta = 1.40$ (bs, 4H, CH_2), 3.07 (m, 4H, CH_2), 3.83 (s, 4H, CH_2Br), 8.31 (bs, 2H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, $\text{d}^6\text{-DMSO}$)

$\delta = 26.2$ (2C, CH_2), 29.6 (2C, CH_2), 61.4 (2C, CH_2Br), 165.8 (2C, C=O).

MS-FAB (NBA): $m/z = 331.02$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

*bipy-(dea)*₂



Eine Lösung von 193 mg (0.57 mmol) 3,3'-Bis-(2-chloracetyl)-3,3'-diamino-2,2'-bipyridin (**crab-bipy**), 166 mg (2.28 mmol, 4 eq) Diethylamin und 236 mg (1.71 mmol, 3 eq) K_2CO_3 in 20 ml abs. MeCN wurde 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das zurückbleibende braune Öl in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen. Die organische Phase wurde mit H_2O gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und zur Trockene eingengt. Man erhielt 133 mg (0.32 mmol, 56 %) eines gelb-braunen hochviskosen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CD_2Cl_2)

$\delta = 0.97$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$, 12H, CH_3), 2.58 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$, 8H, CH_2CH_3), 3.12 (s, 4H, CH_2NEt_2), 7.35 (m, 2H, Ar-H), 8.36 (m, 2H, Ar-H), 9.06 (m, 2H, Ar-H), 12.82 (bs, 2H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CD_2Cl_2)

$\delta = 12.2$ (4C, CH_3), 49.3 (4C, CH_2CH_3), 58.9 (2C, CH_2NEt_2), 124.1 , 129.8 , 135.7 , 142.1 , 143.9 (10C, Ar-C), 172.6 (2C, $\text{C}=\text{O}$).

MS-FAB (NBA): $m/z = 413.3$ $[\text{M}]^+$.

$\text{Ru}(\text{dabipy})(\text{bipy})_2(\text{PF}_6)_2$

186 mg (1.00 mmol) 3,3'-Diamino-2,2'-bipyridin wurden bei Raumtemperatur in einer entgasten Mischung aus 6 mL EtOH und 1 mL dest. H_2O vorgelegt. Dazu wurden 520 mg (1.00 mmol) *cis*-Dichlororuthenium-(II)-bipyridin-dihydrat gegeben und die Reaktionslösung 16 h unter Rückfluss erhitzt. Das EtOH wird am Rotationsverdampfer entfernt, die wässrige Phase auf ca. 10 mL verdünnt und mit einer Lösung von 500 mg (3.07 mmol) NH_4PF_6 in 1 mL H_2O versetzt. Der daraufhin entstandene orangerote Niederschlag wird zur Vervollständigung der Fällung noch ca. 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde abfiltriert, mit H_2O , wenig EtOH und schliesslich Et_2O gewaschen und im HV getrocknet. Man erhielt 818 mg (0.92 mmol, 92 %) des Produktes als orangerotes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ (d^6 -Aceton, 200.13 MHz)

$\delta = 5.94$ (bs, 4H, NH), 7.11 (m, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 2H, Ar-H), 7.44 (m, 6H, Ar-H), 7.83 (m, 4H, Ar-H), 8.10 (m, 4H, Ar-H), 8.65 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$, $^2J_{\text{H,H}} = 2.8$, 4H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (d^6 -Aceton, 200.13 MHz)

$\delta = 125.1$, 126.4 , 127.5 , 128.3 , 138.5 , 142.2 , 144.1 , 152.3 , 152.6 , 158.2 (10C, Ar-C).

MS-FAB (NBA): $m/z = 745.4$ $[\text{M-PF}_6]^+$, 599.4 $[\text{M-2 PF}_6]^{2+}$.

$[\text{Ru}_2(\text{bipyNPy}_2)(\text{bipy})_4](\text{PF}_6)_4$

Eine Lösung von 215 mg (0.58 mmol) bipyNPy2 und 378 mg (0.73 mmol) *cis*-Dichlororuthenium-(II)-bipyridin in 42 mL einer entgasten Mischung aus EtOH und H_2O (9:1) wurde 16 h refluxiert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und

der tiefrote Rückstand im HV getrocknet. Dieser wurde dann in 2 mL MeOH aufgenommen, mit 100 mL MeCN verdünnt und auf eine Sephadex Säule (LH 20, 25 x 4) aufgetragen. Es wurde zuerst mit 100 mL einer MeCN / MeOH 9:1 Mischung gespült, danach mit 100 mL einer MeCN / MeOH 5:1 Mischung eine kirschrote Bande eluiert. Diese wurde bis zur Trockene eingengt, in wenig H₂O aufgenommen und mit einer Lösung von 0.50 g (0.31 mmol) NH₄PF₆ in 2 mL H₂O versetzt. Der ausfallende orange-rote Niederschlag wurde abfiltriert und im HV getrocknet. Man erhielt 391 mg (0.22 mmol, 38 %) des dinuklearen Ruthenium-Komplexes.

¹H-NMR (300.13 MHz, d⁶-Aceton)

δ = 4.95 (s, 4H, NHCH₂), 7.13-8.88 (m, 48H, Ar-H).

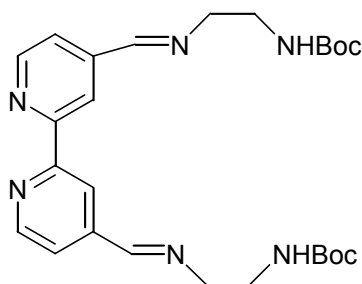
MS-FAB (NBA): m/z = 1628.8 [Ru₂L(bipy)₄-PF₆]⁺, 1340.9 [Ru₂L(bipy)₄-3PF₆]³⁺.

UV-Vis (MeCN): λ = 461 nm (ε = 20881 M⁻¹cm⁻¹), 427 (ε = 21686 M⁻¹cm⁻¹),
289 nm (ε = 106229 M⁻¹cm⁻¹).

Kristallographische Daten

Triclinic, P-1 ; a = 11.4591(6) Å, b = 13.5389(7) Å, c = 14.2591(7) Å, α = 87.1580(10)°, β = 83.8400(10)°, γ = 70.9830(10)°, Z = 1, V = 2079.14(18) Å³; R1 = 0.0291, wR2 = 0.0739. Die Messung erfolgte bei 103(2) K, Wellenlänge 0.71073 Å, gemessener θ-Bereich von 1.59 bis 32.02°, Absorptionskoeffizient 0.555 mm⁻¹. Kristalldimensionen: 0.55 x 0.20 x 0.10 mm³.

4,4'-(EDBoc)₂-2,2'-bipy



Zu einer Suspension von 0.63 g (2.97 mmol) 4,4'-Bisformyl-2,2'-bipyridin in 20 mL abs. MeOH wurden bei Raumtemperatur 1.00 g (6.24 mmol, 2.1 eq) *N*-Boc-ethylendiamin

gegeben, wobei innerhalb von zwei Minuten eine orange Reaktionslösung entstand. Diese wurde über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Hierbei entstand ein weisser Niederschlag, der abfiltriert, mit MeOH nachgewaschen und im HV getrocknet wurde. Man erhielt 1.04 g (2.10 mmol, 70 %) des gewünschten Produktes, das sich oberhalb von 220 °C zersetzte.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 200.13 MHz)

δ = 1.33 (s, 18H, CH₃), 3.43 und 3.68 (m, 8H, NCH₂CH₂NH), 4.97 (bs, 2H, NH), 7.58 (dd, ³J_{H,H} = 5.0, ²J_{H,H} = 1.5, 2H, Ar-H), 8.30 (s, 2H, CH=N), 8.60 (s, 2H, Ar-H), 8.65 (d, ³J_{H,H} = 5.4, 2H, Ar-H).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 50.33 MHz)

δ = 28.9 (6C, CH₃), 41.9 (2C, C_q, C(CH₃)₃), 62.0 (CH₂NHBoc), 79.7 (CH=N-CH₂), 120.4, 122.6, 144.8, 150.6, 156.5 (10C, Ar-C), 157.3 (C=O), 161.6 (CH=N).

Elementaranalyse (C₂₆H₃₆N₆O₄, M = 496.60)

(13309)	ber	C 63.14	H 6.93	N 16.99
	gef	C 62.76	H 7.29	N 16.74

MS-FAB (NBA): m/z = 497.4 [M+H]⁺.

6.3 FERROCEN- UND RUTHENOCENSYSTEME

6.3.1 Ligandsynthese

1,1-Bisformylruthenocen

Die in der Literatur von Müller-Westerhoff beschriebene Synthese [119] wurde in folgender Weise variiert:

2.70 g (11.68 mmol) Ruthenocen wurden in 25 mL abs. Et₂O suspendiert. Unter Eiskühlung wurden dazu innerhalb von 15 min 16.1 mL *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in Hexan, 25.69 mmol, 2.2 eq) getropft. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur

aufgetaut war, wurden über einen Zeitraum von 2 h 3.9 mL (2.98 g, 25.69 mmol, 2.2 eq) TMEDA zugetropft und über Nacht bei dieser Temperatur nachgerührt. Am nächsten Tag wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 3.4 mL (3.24 g, 44.38 mmol, 3.8 eq) abs. DMF innerhalb von 10 min zugetropft und die Reaktionsmischung 2.5 h bei dieser Temperatur gerührt, bevor ebenfalls bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 6.0 mL dest. H_2O innerhalb von 10 min zugetropft wurden. Man ließ über Nacht auf Raumtemperatur auftauen und hydrolysierte am folgenden Tag durch Zugabe von 60 mL H_2O . Der dabei entstandene gelbe Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Die wässrige Phase wurde etwa dreimal mit je 40 mL CH_2Cl_2 extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte über MgSO_4 getrocknet und zur Trockene eingengt. Die beiden Feststoffe, die sowohl den gewünschten Bis- als auch den 1,1',3-Trisaldehyd enthielten, wurden chromatographiert (SiO_2 , CH_2Cl_2 / Et_2O 1:1, R_f (1,1-Bisformylruthenocen) = 0.61). Man erhielt 1.50 g (5.22 mmol, 45 %) des Produktes als zitronengelbes Pulver.

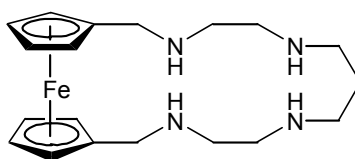
$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CD_2Cl_2)

δ = 4.86 (m, 4H, Cp-H), 5.09 (m, 4H, Cp-H), 9.59 (s, 2H, CHO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.33 MHz, CD_2Cl_2)

δ = 72.8 (4C, Cp-C), 77.2 (4C, Cp-C), 86.1 (2C, C_q, Cp-C), 189.9 (2C, CHO).

Fcmac



Fcmac (Rohprodukt)

1.00 g (4.13 mmol) 1,1'-Bisformylferrocen und 0.66 g (4.13 mmol) 2,3,2-tet wurden in 40 mL abs. Methanol gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 4 h unter Argon refluxiert. Anschließend wurde abgekühlt und eine Lösung von 0.48 g NaBH_4 in 10 mL entgastem H_2O zugegeben. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Das Methanol wurde am Rotationsverdampfer entfernt und die wässrige Phase so lange mit CH_2Cl_2 extrahiert, bis die organische Phase farblos blieb. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Celite gefiltert und zur Trockene eingengt. Man erhielt 1.34 g (3.60 mmol, 86 % d. Th.) eines hochviskosen braunen Öls, das noch verunreinigt war.

Fcmac-Hydrochlorid

1.34 g (3.60 mmol) Fcmac wurden in 40 mL wasserfreiem THF gelöst. Bei Raumtemperatur wurde ca. 10 min HCl-Gas durch die Lösung geleitet, wobei ein hellbrauner Niederschlag entstand. Dieser wurde abfiltriert, mit wenig THF gewaschen und im HV getrocknet. Man erhielt 1.11 g Fcmac-Hydrochlorid als hellbraunes Pulver.

Fcmac

1.11 g Fcmac-Hydrochlorid wurden in 20 mL H₂O gelöst und die Lösung mit ca. 20 mL CH₂Cl₂ unterschichtet. Unter starkem Rühren wurden nun 10 mL einer 3 M wässrigen NaOH-Lösung zugetropft. Hierbei entstand in der wässrigen Phase ein Niederschlag, der sich zum Teil in der organischen Phase löste. Die wässrige Phase wurde noch dreimal mit je 10 mL CH₂Cl₂ extrahiert, bis sie nahezu farblos war. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über MgSO₄ getrocknet und bis zur Trockene eingengt. Man erhielt 0.99 g (2.68 mmol, 65 %) des nun aufgereinigten Liganden **Fcmac** als braunes, hochviskoses Öl.

¹H-NMR (200.13 MHz, CD₂Cl₂)

δ = 1.49 – 1.79 (m, 2H, CH₂); 2.10 (bs, 4H, NH), 2.37 – 2.84 (m, 12H, CH₂); 3.39 (s 4H, Cp-CH₂); 4.00-4.30 (m, 8H, Cp-H).

¹³C-NMR (50.33 MHz, CD₂Cl₂)

δ = 28.1 (1C, CH₂), 48.8 (2C, CH₂), 49.9 (2C, CH₂), 50.2 (2C, CH₂), 50.3 (2C, Cp-CH₂), 68.1 (4C, Cp), 68.6 (4C, Cp), 89.7 (2C, C_q, Cp).

MS-FAB (NBA): m/z = 371.1 [M+H]⁺.

UV-Vis (MeOH): λ = 309 nm (ϵ = 733 M⁻¹cm⁻¹), 436 nm (ϵ = 251 M⁻¹cm⁻¹).

*Fcmac*_{ox}

Eine Lösung von 478 mg (1.29 mmol) **Fcmac** und 427 mg (1.29 mmol) Ferrocenylhexafluorophosphat in 20 mL abs. CH₂Cl₂ wurde 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der resultierende braune Feststoff wurde solange mit Et₂O

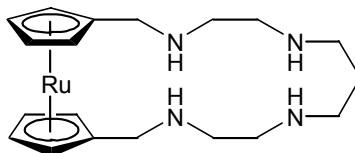
gewaschen (Entfernung des entstandenen Ferrocens), bis dieser sich nicht mehr gelb färbte. Das feine braune Pulver wurde im HV getrocknet.

MS-FAB (NBA): $m/z = 514.3 [M]^+$, $371.3 [M-PF_6]^+$.

IR (KBr): 3235 (w), 3078 (w), 2932 (m), 2833 (m), 2358 (w), 1457 (m), 1106 (w), 1040 (w), 835 (s), 557 (s).

UV-Vis (MeOH): $\lambda = 317 \text{ nm}$ ($\epsilon = 353 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 440 nm ($\epsilon = 197 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Rcmac



Rcmac (Rohprodukt)

Analog zur Synthese von **Fcmac** erhielt man aus 500 mg (1.74 mmol) 1,1'-Bisformylruthenocen und 280 mg (1.74 mmol) 2,3,2-tet in 20 mL abs. Methanol und 234 mg (5.22 mmol, 3 eq) NaBH_4 in 5 mL entgastem H_2O 610 mg (1.48 mmol 85 %) des gewünschten Produktes als gelbliches, hochviskoses Öl.

Rcmac -Hydrochlorid

Analog erhielt man aus 610 mg (1.48 mmol) in 40 mL THF 720 mg **Rcmac**-hydrochlorid als weisses Pulver.

Rcmac

Das Hydrochlorid wurde in analoger Weise freigesetzt. Man erhielt 471 mg (1.13 mmol, 65 %) eines schwach gelben, hochviskosen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CD_2Cl_2)

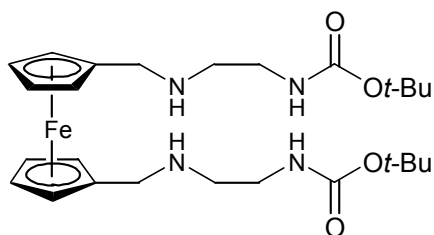
$\delta = 1.42\text{-}1.98$ (m, 6H, CH_2 und NH), $2.49\text{-}2.77$ (m, 12H, CH_2), 3.21 (s, 4H, Cp- CH_2), 4.38 (m, 4H, Cp-H), 4.54 (m, 4H, Cp-H).

^{13}C -NMR (50.33 MHz, CD_2Cl_2)

$\delta = 28.0$ (1C, CH_2), 49.7 (2C, CH_2), 50.2 (4C, CH_2), 50.3 (2C, Cp- CH_2), 70.2 (4C, Cp-C), 71.5 (4C, Cp-C), 94.0 (2C, C_q , Cp-C).

FAB-MS (NBA): $m/z = 417.2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

1,1'-Fc(EDBoc) $_2$



Eine Lösung von 0.72 g (2.97 mmol) 1,1'-Bisformylferrocen und 1.00 g (6.24 mmol, 2.1 eq) *N*-Boc-ethylendiamin in 25 mL abs. MeOH wurde 5 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine Lösung von 0.34 g (8.91 mmol, 3 eq) NaBH_4 in 10 mL entgastem Wasser zugetropft und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Das MeOH wurde am Rotationsverdampfer entfernt und die resultierende wässrige Phase vier mal mit je 20 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Celite gefiltert und zur Trockene eingengt. Man erhielt 1.50 g (2.82 mmol, 95 %) eines dunkelbraunen hochviskosen Öls.

^1H -NMR (200.13 MHz, CD_2Cl_2)

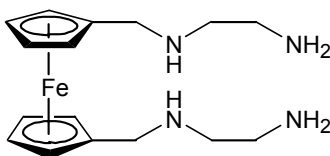
$\delta = 1.34$ (s, 18H, CH_3), 2.63 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$, 4H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 3.08 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5.7$, 4H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 3.38 (s, 4H, Cp- CH_2), 3.98 (s, 4H, Cp-H), 4.03 (s, 4H, Cp-H).

^{13}C -NMR (50.33 MHz, CD_2Cl_2)

$\delta = 28.2$ (6C, CH_3), 40.3 (2C, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 48.3 (2C, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 48.9 (2C, Cp- CH_2), 68.2 , 68.7 (8C, Cp), 78.7 (2C, C_q , CCH_3), 87.5 (2C, C_q , Cp), 156.0 (2C, $\text{C}=\text{O}$).

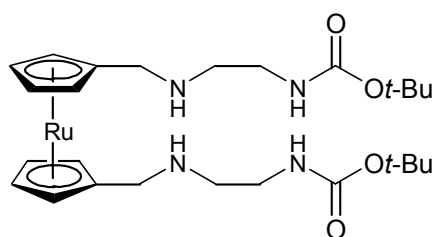
Elementaranalyse (C₂₆H₄₂FeN₄O₄, M = 530.49)

(13096)	ber	C 58.87	H 7.98	N 10.56
	gef	C 58.72	H 7.99	N 10.42

MS-FAB (NBA): $m/z = 531.3 [M+H]^+$.**UV-Vis** (MeOH): $\lambda = 233 \text{ nm } (\epsilon = 2725 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1})$; $322 \text{ nm } (\epsilon = 244 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1})$;
 $419 \text{ nm } (\epsilon = 120 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1})$.*1,1'-Fc(ED)₂*

Zu einer Lösung von 1.60 g (3.02 mmol) 1,1'-Fc(EDBoc)₂ in 8 mL abs. CH₂Cl₂ wurden bei Raumtemperatur 8 mL (104.46 mmol) TFA innerhalb von 10 min zugetropft und 30 min nachgerührt; innerhalb von 5 min wurden ca. 40 mL eine 3 M wässrige KOH-Lösung so zugegeben, dass die Reaktionsmischung sich nur leicht erwärmte. Es wurde mehrmals mit CH₂Cl₂ extrahiert, die organischen Extrakte über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt 0.16 g (0.50 mmol, 16 %) eines braunen, hochviskosen Öls.

¹H-NMR (200.13 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 1.43$ (bs, 6H, NH), 2.53 - 2.69 (m, 8H, CH₂), 3.39 (s, 4H, Cp-CH₂), 3.98 (m, 4H, Cp-H), 4.04 (m, 4H, Cp-H).**¹³C-NMR** (50.33 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 42.4$ (2C, CH₂), 49.4 (2C, CH₂), 53.1 (2C, Cp-CH₂), 68.9 (4C, Cp-C), 69.5 (4C, Cp-C), 88.4 (2C, C_q, Cp-C).**UV-Vis** (MeOH): $\lambda = 392 \text{ nm } (\epsilon = 275 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1})$.

1,1'-Rc(EDBoc)₂

Analog zur Darstellung von **1,1'-Fc(EDBoc)₂** wurden aus 0.85 g (2.97 mmol) 1,1'-Bisformylruthenocen und 1.00 g (6.24 mmol, 2.1 eq) 1.64 g (2.85 mmol, 96 %) des gewünschten Produktes als gelbes hochviskoses Öl erhalten.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 200.13 MHz)

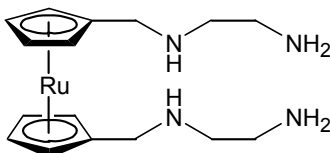
δ = 1.34 (s, 18H, CH₃), 2.64 (t, ³J_{H,H} = 5.7, 4H, NHCH₂CH₂NH), 3.13 (m, 8H, Cp-CH₂ und NHCH₂CH₂NH), 4.40 (m, 4H, Cp-H), 4.55 (m, 4H, Cp-H).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 50.33 MHz)

δ = 28.9 (6C, CH₃), 40.8 (2C, NHCH₂CH₂NH), 48.1 (2C, NHCH₂CH₂NH), 49.9 (2C, Cp-CH₂), 70.7 (4C, Cp), 71.8 (4C, Cp), 79.4 (2C, C_q, C(CH₃)₃), 93.8 (2C, C_q, Cp), 156.7 (2C, C=O).

HR-FAB (NBA):

(C ₂₆ H ₄₂ N ₄ O ₄ Ru)	ber	575.2342
	gef	575.2291

1,1'-Rc(ED)₂

Zu einer Lösung von 1.08 g (1.88 mmol) **1,1'-Rc(EDBoc)₂** in 6 mL abs. CH₂Cl₂ wurden unter Eiskühlung 6 mL (78.35 mmol) TFA innerhalb von 20 min zugetropft. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und 30 min bei dieser Temperatur gerührt.

6. Experimenteller Teil

Anschliessend wurden langsam insgesamt 40 mL einer 3 M wässr. KOH-Lösung zugetropft. Die organische Phase wurde abgetrennt, und die wässrige Phase noch weitere fünfmal mit je 20 mL CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt das Produkt als leicht gelbliches, hochviskoses Öl.

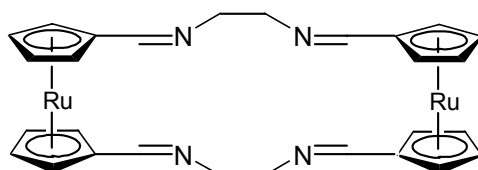
¹H-NMR (300.13 MHz, CD₂Cl₂)

δ = 2.15-3.17 (m, 14H, CH₂ und NH), 3.27 (s, 4H, Cp-CH₂), 4.46-4.72 (m, 8H, Cp-H).

¹³C-NMR (75.47 MHz, CD₂Cl₂)

δ = 31.4 (2C, CH₂), 39.5 (2C, CH₂), 47.7 (2C, Cp-CH₂), 70.7 (4C, Cp-C), 71.5 (4C, Cp-C), 91.8 (2C, C_q, Cp-C).

Rc(ED_{im})Rc



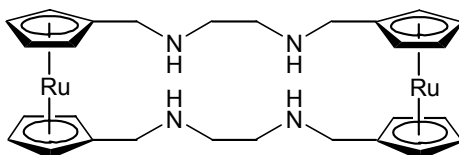
Zu einer Suspension von 1.00 g (3.48 mmol) 1,1'-Bisformylruthenocen in 30 mL abs. MeOH wurden bei Raumtemperatur 0.21 g (3.48 mmol) Ethylendiamin gegeben. Dabei ging 1,1'-Bisformylruthenocen langsam in Lösung. Es wurde 5 h unter Rückfluss erhitzt, wobei ein zitronengelber Niederschlag entstand. Dieser wurde abfiltriert, mit Methanol und CH₂Cl₂ gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt 0.66 g (1.06 mmol, 61 %) des Produktes, das sich oberhalb von 275 °C zersetzte. Dieses ist in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich.

Elementaranalyse (C₂₈H₂₈N₄Ru₂, M = 622.70)

(13105)	ber	C 54.01	H 4.53	N 9.00
	gef	C 53.75	H 4.55	N 8.96

IR (KBr): 3102 (m), 2914 (m), 2822 (m), 1644 (s, C=N), 1450 (w), 1426 (w), 1378 (w), 1243 (m), 1002 (m), 816 (m), 496 (m).

Rc(ED)Rc



Zu einer Suspension von 662 mg (1.06 mmol) **Rc(ED_{im})Rc** in 20 mL abs. THF wurden bei Raumtemperatur 4.3 mL einer 1M LAH-Lösung in THF (4.3 mmol, 4 eq) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt, wobei sich die gelbe Suspension entfärbte. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden zuerst vorsichtig 2 mL abs. MeOH, danach 3 mL H₂O zugetropft. Die weiße Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der feste Rückstand wurde mit ca. 10 mL einer wässrigen NaOH-Lösung vom pH = 9 versetzt und die wässrige Phase 5 mal mit je 15 mL CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über MgSO₄ getrocknet und zur Trockene eingengt. Man erhielt 523 mg (0.83 mmol, 78 %) des Produktes als farbloses Pulver, das sich oberhalb von 290 °C zersetzt. Durch Hexan-Diffusion in eine CH₂Cl₂-Lösung des Produktes erhielt man farblose Kristalle, die röntgenspektrometrisch untersucht werden konnten.

¹H-NMR (200.13 MHz, CD₂Cl₂):

δ = 1.48 (bs, 4H, NH), 2.71 (s, 8H, NHCH₂CH₂NH), 3.21 (s, 8H, Cp-CH₂), 4.39 (s, 8H, Cp-H), 4.62 (s, 8H, Cp-H).

¹³C-NMR (50.33 MHz, CD₂Cl₂):

δ = 54.9 (4C, NHCH₂CH₂NH), 75.3 (4C, Cp-CH₂), 76.0 (8C, Cp-C), 76.6 (8C, Cp-C), 93.6 (4C, C_q, Cp-C).

Elementaranalyse (C₂₈H₃₆N₄Ru₂, M = 630.75)

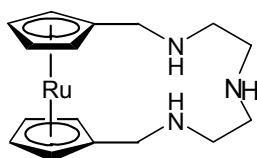
(13274)	ber	C 53.32	H 5.75	N 8.88
	gef	C 53.17	H 5.79	N 8.70

MS-FAB (NBA): $m/z = 632.1 [M+H]^+$.

Kristallographische Daten

Monoclinic, $P2(1)/c$; $a = 13.6139(6) \text{ \AA}$, $b = 7.1707(3) \text{ \AA}$, $c = 15.5186(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 115.5490(10)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $Z = 2$, $V = 1366.81(10) \text{ \AA}^3$; $R1 = 0.0355$, $wR2 = 0.0999$. Die Messung erfolgte bei $103(2) \text{ K}$, Wellenlänge 0.71073 \AA , gemessener θ -Bereich von 1.66 bis 32.03° , Absorptionskoeffizient 1.326 mm^{-1} . Kristalldimensionen: $0.30 \times 0.12 \times 0.06 \text{ mm}^3$.

RcDET



Eine Lösung von 500 mg (1.74 mmol) 1,1'-Bisformylruthenocen und 180 mg (1.74 mmol) Diethyltriamin in 20 mL abs. MeOH wurde 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde eine Lösung von 234 mg (5.22 mmol, 3 eq) NaBH_4 in 7 mL entgastem Wasser zugetropft und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Das MeOH wurde am Rotationsverdampfer entfernt und die wässrige Phase vier mal mit je 20 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurde über MgSO_4 getrocknet und zur Trockene eingengt. Man erhielt 530 mg (1.46 mmol, 84 %) des Produktes als leicht beiges Pulver, das sich oberhalb von 198°C zersetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 200.13 MHz)

$\delta = 1.80$ (bs, 3H, NH), 2.67 (m, 8H, $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 3.28 (s, 4H, Cp- CH_2), 4.36 (m, 4H, Cp-H), 4.57 (m, 4H, Cp-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 50.33 MHz)

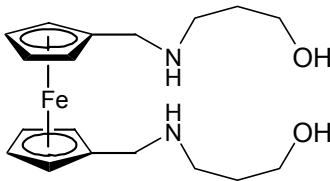
$\delta = 47.6$ (2C, $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 50.2 (4C, $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ und Cp- CH_2), 69.8 (4C, Cp), 70.6 (4C, Cp), 94.1 (2C, C_q, Cp).

HR-FAB (NBA):

(C₁₆H₂₄N₃Ru) ber 359.1034
 gef 359.1028

Kristallographische Daten

Monoclinic, C2/c ; a = 37.855(4) Å, b = 7.5758(7) Å, c = 11.2539(11) Å, α = 90°, β = 96.045(2)°, γ = 90°, Z = 8, V = 3209.5(5) Å³; R1 = 0.0433, wR2 = 0.1135. Die Messung erfolgte bei 103(2) K, Wellenlänge 0.71073 Å, gemessener θ-Bereich von 2.16 bis 32.01°, Absorptionskoeffizient 1.141 mm⁻¹. Kristalldimensionen: 0.04 x 0.09 x 0.17 mm³.

Fc(AP)₂

Eine Lösung von 500 mg (2.07 mmol) 1,1'-Bisformylferrocen und 330 mg (4.30 mmol, 2.1 eq) 1-Aminopropanol in 20 mL abs. MeOH wurde 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine Lösung von 240 mg (6.30 mmol, 3 eq) NaBH₄ in 7 mL entgastem H₂O zugegeben und bei dieser Temperatur über Nacht nachgerührt. MeOH wurde am Rotationsverdampfer entfernt, die wässrige Phase dreimal mit je 20 mL CH₂Cl₂ extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Man erhielt 520 mg (1.44 mmol, 68 %) des Produktes als braunes Pulver vom Schmelzpunkt 114 °C.

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃):

δ = 1.62-1.72 (m, 4H, NHCH₂CH₂CH₂OH), 2.86 (t, ³J_{H,H} = 5.8, 4H CH₂OH), 3.16 (bs, 4H, NH und OH), 3.46 (s, 4H, Cp-CH₂), 3.77 (t, ³J_{H,H} = 5.3, 4H, NHCH₂), 4.03-4.08 (m, 8H, Cp-H).

¹³C-NMR (50.33 MHz, CDCl₃):

6. Experimenteller Teil

δ = 29.6 (2C, NHCH₂CH₂CH₂OH), 47.5 (2C, CH₂OH), 48.4 (2C, NHCH₂), 63.2 (2C, Cp-CH₂), 67.4 und 67.7 (8C, Cp-C), 85.3 (2C, C_q, Cp-C).

Elementaranalyse (C₁₈H₂₈FeN₂O₂, M = 360.28)

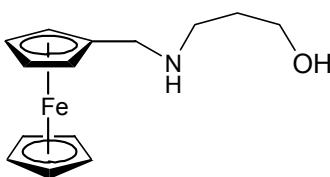
(13710)	ber	C 60.01	H 7.83	N 7.78
	gef	C 59.58	H 7.80	N 7.64

MS-FAB (NBA): m/z = 361.2 [M+H]⁺.

IR [cm⁻¹]: 3438 (s), 3276 (m), 2940 (w), 2816 (w), 1448 (w), 1096 (m), 1028 (m), 912 (w), 870 (w), 822 (w), 530 (w), 474 (w).

UV-Vis (MeOH): λ = 314 nm (ϵ = 261 M⁻¹cm⁻¹), 424 nm (ϵ = 142 M⁻¹cm⁻¹).

Fc(AP)



Eine Lösung von 1.00 g (4.67 mmol) 1,1'-Bisformylferrocen und 0.37 g (4.91 mmol, 1.05 eq) in 20 mL MeOH wurde 6 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine Lösung von 0.53 mg (14.01 mmol, 3 eq) NaBH₄ in 8 mL dest. H₂O zugegeben und über Nacht nachgerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und die wässrige Phase dreimal mit je 20 mL CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über MgSO₄ getrocknet und bis zur Trockene eingeeengt. Man erhielt 1.25 g (4.57 mmol, 98 %) des Produktes als gelbes Pulver vom Schmelzpunkt 122 °C. Durch langsames Abdampfen einer CH₂Cl₂-Lösung konnten Kristalle in Form gelber Nadeln erhalten werden.

¹H-NMR (200.13 MHz, CD₂Cl₂)

6. Experimenteller Teil

$\delta = 1.58$ (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.79 (t, $^3J_{H,H} = 5.7$, 2H, CH_2OH), 3.41 (s, 2H, Cp- CH_2), 3.65 (t, $^3J_{H,H} = 5.3$, 2H, NHCH_2), $4.00\text{-}4.11$ (m, 9H, Cp-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.33 MHz, CD_2Cl_2)

$\delta = 31.6$ (1C, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 49.4 (1C, CH_2OH), 50.1 (1C, NHCH_2), 64.6 (1C, Cp- CH_2), 67.8 (2C, Cp_{subst}), 68.4 (2C, Cp_{subst}), 68.5 (5C, Cp_{unsubst}), 86.4 (1C, C_q, Cp_{subst}).

Elementaranalyse ($\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{FeNO}$, $M = 273.16$)

(13709)	ber	C 61.56	H 7.01	N 5.13
	gef	C 61.16	H 7.05	N 5.39

MS-FAB (NBA): $m/z = 273.14$ $[\text{M}]^+$.

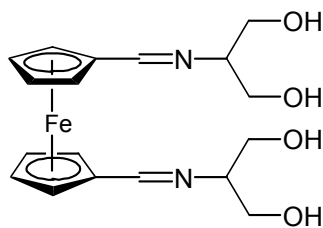
IR [cm^{-1}]: 3426 (s), 3274 (m), 2940 (m), 2812 (m), 1626 (w), 1452 (w), 1090 (m), 1026 (m), 956 (w), 912 (w), 872 (w), 808 (m), 534 (w), 482 (m).

UV-Vis (MeOH): $\lambda = 320$ nm ($\epsilon = 180 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 435 nm ($\epsilon = 86 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Kristallographische Daten

Monoclinic, $\text{P2}(1)/c$; $a = 11.1636(13) \text{ \AA}$, $b = 10.8662(13) \text{ \AA}$, $c = 11.9236(14) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 98.018(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $Z = 4$, $V = 1432.3(3) \text{ \AA}^3$; $R1 = 0.0307$, $wR2 = 0.0846$. Die Messung erfolgte bei $297(2) \text{ K}$, Wellenlänge 0.71073 \AA , gemessener θ -Bereich von 1.84 bis 32.00° , Absorptionskoeffizient 1.227 mm^{-1} . Kristalldimensionen: $0.35 \times 0.30 \times 0.25 \text{ mm}^3$.

1,1-FcN_{im}(OH)₄



Eine Lösung von 500 mg (2.07 mmol) 1,1'-Bisformylferrocen und 395 mg (4.34 mmol, 2.1 eq) 2-Amino-1,3-propandiol in 20 mL abs. MeOH wurde ca. 4 h unter Rückfluss erhitzt, wobei sich ein brauner Niederschlag bildete. Dieser wurde abfiltriert, mit MeOH gewaschen und im HV getrocknet. Man erhielt 609 mg (1.57 mmol, 76 %) eines braunen Pulvers, das sich oberhalb von 350 °C zersetzte.

¹H-NMR (300.13 MHz, d⁶-DMSO)

δ = 3.09-3.72 (m, 8H, CH₂), 4.43 (bs, 2H, CH), 4.63 (bs, 8H, Cp-H), 8.13 (s, 2H, CH=N).

¹³C-NMR (75.47 MHz, d⁶-DMSO)

δ = 61.9 (4C, CH₂), 70.2 und 71.1 (8C, Cp-C), 75.2 (2C, CH), 80.7 (2C, C_q, Cp-C), 162.6 (2C, CH=N).

Elementaranalyse (C₁₈H₂₄FeN₂O₄, M = 388.25)

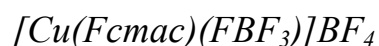
(13585)	ber	C 55.69	H 6.23	N 7.22
	gef	C 55.52	H 6.13	N 7.24

IR [cm⁻¹]: 3304 (s), 2908 (s), 2858 (s), 1641 (s), 1367 (m), 1255 (m), 1071 (s), 1017 (s), 899 (m), 844 (m), 819 (m), 668 (w), 569 (m).

6.3.2 Synthese der Komplexe

AAV 1: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Komplexe von Fcmac und Rcmac

Zu einer Lösung des Liganden in Methanol (0.5 mmol in 5 mL) wird bei Raumtemperatur eine methanolische Lösung des Metallsalzes (0.5 mmol in 2 mL) getropft und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Man erhielt aus 629 mg (1.70 mmol) **Fcmac** und 586 mg (1.70 mmol) $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 478 mg (0.79 mmol, 46 %) eines hellvioletten Pulvers, das sich oberhalb von 350 °C zersetzte. Durch Etherdiffusion in eine Lösung des Komplexes in Acetonitril erhielt man Kristalle in Form von kirschroten Blättchen.

Elementaranalyse ($\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{CuF}_8\text{FeN}_4$, $M = 607.38$)

(11582)	ber	C 37.57	H 4.98	N 9.22
	gef	C 37.67	H 5.19	N 8.95

MS-FAB (NBA) : 607.1 $[\text{Cu}(\text{Fcmac})(\text{BF}_4)_2]^+$, 520.1 $[\text{Cu}(\text{Fcmac})\text{BF}_4]^+$,
433.1 $[\text{Cu}(\text{Fcmac})]^+$.

UV-Vis (MeCN) : $\lambda = 411 \text{ nm}$ ($\epsilon = 302 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 557 nm ($\epsilon = 150 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

IR $[\text{cm}^{-1}]$: 3252 (m), 2922 (w), 2870 (w), 2358 (m), 2336 (w), 1636 (w), 1456 (w), 1420 (w), 1082 (s), 880 (w), 820 (w), 522 (w), 478 (w).

E_{1/2} (MeCN) : 308 (50) mV

Kristallographische Daten

6. Experimenteller Teil

Orthorhombic, $P2_12_12_1$; $a = 8.0936(16) \text{ \AA}$, $b = 14.352(3) \text{ \AA}$, $c = 4.0611(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $Z = 8$, $V = 471.73(16) \text{ \AA}^3$; $R1 = 0.0300$, $wR2 = 0.0713$. Die Messung erfolgte bei $203(2) \text{ K}$, Wellenlänge 0.71073 \AA , gemessener θ -Bereich von 1.74 bis 24.07° , Absorptionskoeffizient 1.569 mm^{-1} . Kristalldimensionen: $0.30 \times 0.30 \times 0.05 \text{ mm}^3$.



Vorsicht, explodiert bei Reibung!

Man erhielt aus 590 mg (1.59 mmol) **Fcmac** und 590 mg (1.59 mmol) $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ 750 mg (1.18 mmol , 74%) eines hellvioletten Pulvers.

Elementaranalyse ($\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{CuFeN}_4\text{O}_8 \cdot 0.5 \text{ MeOH}$, $M = 648.79$)

(11126)	ber	C 36.10	H 4.97	N 8.64	Cl 10.93
	gef	C 36.15	H 4.92	N 8.46	Cl 10.82

UV-Vis (MeCN): $\lambda = 440 \text{ nm}$ ($\epsilon = 301 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

MS-FAB (NBA): $m/z = 532.1$ $[\text{Cu}(\text{Fcmac})\text{ClO}_4]^+$, 433.1 $[\text{Cu}(\text{Fcmac})]^+$.

IR [cm^{-1}]: 3234 (s), 3094 (w), 2940 (m), 2876 (m), 1636 (w), 1454 (m), 1420 (m), 1236 (w), 1086 (s), 958 (w), 920 (w), 882 (w), 820 (m), 626 (s).

$E_{1/2}$ (MeCN) = 324 (114) mV



Aus 1.13 g (3.05 mmol) **Fcmac** und 1.04 g (3.05 mmol) $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ erhielt man 0.42 g (0.69 mmol , 23%) eines braunen Pulvers, das sich oberhalb von $325 \text{ }^\circ\text{C}$ zersetzte. Durch Etherdiffusion in eine Lösung des Komplexes in MeCN erhielt man Kristalle in Form oranger Blättchen. Die Qualität der Kristalle war aber zu schlecht für eine exakte Röntgenstrukturanalyse.

Elementaranalyse ($\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_4\text{Ni}$, $M = 602.62$)

6. Experimenteller Teil

(11555)	ber	C 37.87	H 5.02	N 9.30
	gef	C 38.72	H 5.37	N 8.92

UV-Vis (MeCN): $\lambda = 310$ nm ($\epsilon = 223$ M⁻¹cm⁻¹), 436 nm ($\epsilon = 84$ M⁻¹cm⁻¹).

IR [cm⁻¹]: 3534 (s), 3232 (s), 2942 (m), 2876 (m), 2358 (w), 1636 (m), 1462 (m), 1430 (m), 1058 (s), 816 (m), 764 (w), 520 (m), 484 (w).

$E_{1/2}$ (MeCN) = 233 (87) mV

[Zn(Fcmac)](ClO₄)₂ · x MeOH

Aus 281 mg (0.76 mmol) **Fcmac** und 283 mg (0.76 mmol) Zn(ClO₄)₂ · 6 H₂O erhielt man 263 mg (0.41 mmol, 54 %) eines braunen Pulvers.

Elementaranalyse (C₁₉H₃₀Cl₂FeN₄O₈Zn · MeOH, M = 666.65)

(11820)	ber	C 36.03	H 5.14	N 8.40
	gef	C 36.47	H 5.24	N 8.59

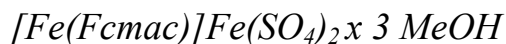
$E_{1/2}$ (MeCN) = 264 (82) mV

[Fe(Fcmac)](SCN)₃

Eine Lösung aus 472 mg (4.86 mmol) KSCN und 324 mg (0.81 mmol) Fe₂(SO₄)₃ in 10 mL MeOH wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde von unlöslichem K₂SO₄ abfiltriert und die tiefdunkelrote Lösung von Fe(SCN)₃ zu einer methanolischen Lösung von 600 mg (1.63 mmol) **Fcmac** gegeben. Es fiel sofort ein Niederschlag aus, der abfiltriert und im HV getrocknet wurde. Man erhielt 456 mg (0.76 mmol, 47 %) eines braunen unlöslichen Pulvers, das sich oberhalb von 355 °C zersetzte.

MS-FAB (NBA): m/z = 542.1 [Fe(**Fcmac**)(SCN)₂]⁺, 484.1 [Fe(**Fcmac**)(SCN)]⁺.

IR [cm^{-1}]: 3391 (m), 3068 (w), 2939 (w), 2042 (s, SCN), 1647 (m), 1443 (w), 1238 (w), 1039 (w), 828 (w), 478 (w).



Aus 630 mg (1.70 mmol) **Fcmac** und 473 mg (1.71 mmol) $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ erhielt man 538 mg (0.87 mmol, 51 %) eines braunen unlöslichen Pulvers, das sich oberhalb von 350 °C zersetzte.

Elementaranalyse ($\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{Fe}_3\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2 \cdot 3 \text{ MeOH}$, $M = 772.27$)

(12047)	ber	C 34.22	H 5.74	N 7.25
	gef	C 34.63	H 5.51	N 6.73

IR [cm^{-1}]: 3386 (s), 3217 (m), 3080 (m), 2923 (m), 2358 (m), 2343 (w), 1635 (m), 1458 (m), 1109 (s, SO_4), 1026 (s), 966 (w), 809 (w), 602 (w), 484 (w).



Aus 817 mg (2.21 mmol) **Fcmac** und 357 mg (2.21 mmol) FeCl_3 erhielt man 369 mg (0.69 mmol, 31 %) eines hellbraunen unlöslichen Pulvers, das sich oberhalb von 350 °C zersetzte.

MS-FAB (NBA): $m/z = 496.1$ $[\text{Fe}(\text{Fcmac})\text{Cl}_2]^+$.

IR [cm^{-1}]: 3367 (s), 3071 (s), 2921 (s), 2815 (s), 1617 (w), 1447 (m), 1040 (s), 821 (w), 483 (s).



Eine Lösung von 116 mg (0.23 mmol) **Fcmac_{ox}** und 78 mg (0.23 mmol) $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ in 7 mL MeOH wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde am

6. Experimenteller Teil

Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit CH_2Cl_2 gewaschen. Man erhielt 98 mg (0.11 mmol, 49 %) eines violetten Feststoffes.

MS-ESI (MeOH): $m/z = 520.6 [\text{Cu}(\text{Fcmac}_{\text{ox}})\text{BF}_4]^+$, $434.6 [\text{Cu}(\text{Fcmac}_{\text{ox}})\text{H}]^+$.

IR [cm^{-1}]: 3419 (w), 3262 (w), 3114 (w), 2949 (w), 2921 (w), 1050 (s), 834 (s), 558 (m).

UV-Vis (MeOH) : $\lambda = 353 \text{ nm } (\epsilon = 1243 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1})$, $489 \text{ nm } (\epsilon = 376 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1})$,
 $609 \text{ nm } (\epsilon = 191 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1})$

[Cu(Rcmac)](BF₄)₂

Aus 507 mg (1.22 mmol) **Rcmac** und 421 mg (1.22 mmol) $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ erhielt man 509 mg (0.78 mmol, 64 %) eines violetten Pulvers, das sich oberhalb von $360 \text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt.

Elementaranalyse ($\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{CuF}_8\text{N}_4\text{Ru}$, $M = 652.69$)

(12968)	ber	C 34.96	H 4.63	N 8.58
	gef	C 35.02	H 4.74	N 8.33

MS-FAB (NBA) : $m/z = 479.4 [\text{Cu}(\text{Rcmac})]^+$.

UV-Vis (MeCN): $\lambda = 532 \text{ nm } (\epsilon = 120 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1})$.

IR [cm^{-1}]: 3251 (m), 3103 (w), 2930 (w), 2886 (w), 1418 (m), 1069 (s), 812 (m), 519 (w), 429 (w).

E_{1/2} (MeCN): Rc / Rc^+ : 834 mV, $\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+}$: -706 (130) mV

$[Ni(Rcmac)](BF_4)_2$

Aus 372 mg (0.90 mmol) **Rcmac** und 304 mg (0.90 mmol) $Ni(BF_4)_2 \cdot 6 H_2O$ erhielt man 303 mg (0.47 mmol, 52 %) eines gelben Pulvers, das sich oberhalb von 330 °C zersetzt.. Durch Etherdiffusion in eine MeCN-Lösung konnten leicht gelbliche Kristalle erhalten werden.

Elementaranalyse ($C_{19}H_{30}B_2F_8N_4NiRu$, M = 647.86)

(13097)	ber	C 35.23	H 4.67	N 8.65
	gef	C 35.29	H 4.73	N 8.65

MS-FAB (NBA) : $m/z = 561.5 [Ni(Rcmac)BF_4]^+$.

UV-Vis (MeCN) : $\lambda = 309 \text{ nm } (\epsilon = 201 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1})$; $414 \text{ nm } (\epsilon = 36 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1})$.

IR [cm^{-1}]: 3262 (m), 2949 (w), 2879 (w), 1460 (m), 1420 (m), 1034 (s), 819 (w), 518 (w).

E_{1/2} (MeCN): Rc/Rc^+ : 716 mV (irr), Ni^{2+} / Ni^{3+} : 824 (56) mV.

 $[Co(Rcmac)](BF_4)_2$

Aus 581 mg (1.40 mmol) **Rcmac** und 476 mg (1.40 mmol) $Co(BF_4)_2 \cdot 6 H_2O$ erhielt man 380 mg (0.59 mmol, 42 %) eines grünen Pulvers, das sich oberhalb von 355 °C zersetzt.

MS-FAB (NBA): $m/z = 475.4 [Co(Rcmac)]^+$.

UV-Vis (MeCN): $\lambda = 432 \text{ nm } (\epsilon = 142 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1})$; $562 \text{ nm } (\epsilon = 47 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1})$.

IR [cm^{-1}]: 3257 (w), 3161 (w), 2930 (w), 2867 (w), 1419 (m), 1033 (s), 811 (w), 548 (w).

E_{1/2} (MeCN): Rc/Rc^+ 630 (64) mV.

[Cu(Rc(ED)Rc)]Cl₂

Eine Lösung von 167 mg (0.26 mmol) **Rc(ED)Rc** in 4 mL THF und eine Lösung von 45 mg (0.26 mmol) CuCl₂ · 2 H₂O in 2 mL H₂O wurden zusammengegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Durch Zugabe von 15 mL THF fiel ein dunkelgrüner Niederschlag aus, der abfiltriert und im HV getrocknet wurde. Man erhielt 171 mg (0.22 mmol, 85 %) des gewünschten Komplexes vom Schmelzpunkt 271-273 °C.

Elementaranalyse (C₂₈H₃₆Cl₂CuN₄Ru₂ · H₂O, M = 765.21)

(13834)	ber	C 42.94	H 4.89	N 7.15
	gef	C 42.61	H 5.00	N 6.81

MS-ESI (H₂O / MeOH): 729.4 [Cu(**Rc(ED)Rc**)Cl]⁺, 694.4 [Cu(**Rc(ED)Rc**)]⁺.

IR [cm⁻¹]: 3372 (s), 3190 (s) 2932 (m), 2866 (m), 1616 (m), 1432 (m), 1226 (w), 1044 (s), 1018 (m), 902 (m), 802 (m).

UV-Vis (H₂O): λ = 645 nm (ε = 83 M⁻¹cm⁻¹).

[Cu(RcDET)](BF₄)₂

Aus 360 mg (1.00 mmol) **RcDET** in 5 mL MeOH und 346 mg (1.00 mmol) Cu(BF₄)₂ · 6 H₂O in 5 mL MeOH erhielt man 325 mg (0.55 mmol, 55 %) des Produktes als dunkelrotes Pulver, das sich oberhalb von 280 °C zersetzt.

Elementaranalyse (C₁₆H₂₃B₂CuF₈N₃Ru, M = 595.60)

(13445)	ber	C 32.27	H 3.89	N 7.06
	gef	C 32.06	H 3.81	N 7.15

MS-FAB (NBA): m/z = 509.1 [Cu(**RcDET**)BF₄]⁺, 422.1 [Cu(**RcDET**)]⁺.

UV-Vis (MeCN): λ = 274 nm (ε = 737 M⁻¹cm⁻¹), 439 nm (ε = 781 M⁻¹cm⁻¹),
622 nm (ε = 116 M⁻¹cm⁻¹).

IR [cm^{-1}]: 3276 (s), 3228 (s), 3116 (m), 2949 (m), 2886 (w), 2355 (w), 1039 (s), 846 (s), 522 (m).

E_{1/2} (MeCN): R_c/R_c⁺ 756 (64) mV, Cu⁺/Cu²⁺ 325 (107) mV.

[NiRcDET](NO₃)₂

Aus 144 mg (0.40 mmol) **RcDET** in 3 mL MeOH und 116 mg (0.40 mmol) Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O in 2 mL MeOH erhielt man 133 mg (0.25 mmol, 61 %) des Produktes als hellblaues Pulver, das sich oberhalb von 285 °C zersetzt.

Elementaranalyse (C₁₆H₂₃N₅NiO₆Ru · H₂O, M = 541.15)

(13835)	ber	C 34.37	H 4.51	N 12.52
	gef	C 34.60	H 4.30	N 12.07

MS-ESI (MeCN): m/z = 479.1 [Ni(**RcDET**)NO₃]⁺, 418.4 [Ni(**RcDET**)]⁺.

IR [cm^{-1}]: 3268 (s), 3228 (s), 2940 (m), 2846 (m), 2354 (w), 1480 (s), 1406 (s), 1316 (s) 1040 (m), 808 (m).

UV-Vis (MeCN): λ = 346 nm (ϵ = 376 M⁻¹cm⁻¹), 604 nm (ϵ = 23 M⁻¹cm⁻¹).

E_{1/2} (MeCN): R_c/R_c⁺ 566 mV, Ni²⁺/Ni⁺ -1336 (118) mV.

[Fe(FcN_{im}(OH)₄)]Cl₃

Zu einer Suspension von 159 mg (0.41 mmol) **FcN_{im}(OH)₄** in 6 mL MeOH wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 66 mg (0.41 mmol) FeCl₃ in 4 mL MeOH gegeben. Der Ligand ging sofort in Lösung, es entstand eine kirschrote Reaktionsmischung. Man ließ 4 h bei Raumtemperatur nachrühren. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Durch Aufnehmen in 2 mL MeOH und

6. Experimenteller Teil

Zugabe von EtOAc erhielt man einen nahezu schwarzen Feststoff, der im HV getrocknet wurde.

MS-FAB (NBA) : $m/z = 389.1$ $[\text{Fe}(\text{FcN}_{\text{im}}(\text{OH})_4)]^+$.

UV-Vis (MeOH) : $\lambda = 461$ nm ($\epsilon = 2413$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

IR [cm^{-1}]: 3327 (s), 2919 (w), 2855 (w), 2358 (w), 1647 (s), 1363 (w), 1268 (w), 1040 (m), 830 (w), 484 (m).

7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. V. Bernhardt, E. G. Moore, *Aust. J. Chem.*, **2003**, *56*, 239.
- [2] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 7017.
- [3] N. F. Curtis, *Coord. Chem. Rev.*, **1968**, *3*, 3.
- [4] J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, 89.
- [5] J. C. Medina, I. Gay, Z. Chen, L. Echegoyen, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 365.
- [6] J. C. Medina, C. Li, S. G. Bott, J. L. Atwood, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 366.
- [7] C. D. Hall, N. W. Sharpe, I. P. Danks, Y. P. Sang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 417.
- [8] P. D. Beer, C. D. Bush, T. A. Hamor, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, *339*, 133.
- [9] T. Saji, I. Kinoshita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 716.
- [10] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1995**.
- [11] J. J. Rebek, *Acc. Chem. Res.*, **1984**, *17*, 258.
- [12] J. Rebek Jr., J. E. Trend, R. V. Wattlely, S. Chakravorti, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 6668.
- [13] A. Harriman, R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 1707.
- [14] M. Furue, K. Maruyama, Y. Kanematsu, T. Kushida, M. Kamachi, *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, *132*, 201.
- [15] V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 759.
- [16] H. D. Gafney, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 8238.
- [17] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. v. Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, *84*, 85.
- [18] G. S. Hanan, C. R. Arana, J. -M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.*, **1996**, *2*, 1292.
- [19] A. Macatangay, G. Y. Zheng, D. P. Rillema, D. C. Jackman, J. W. Merkert, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 3823.
- [20] S. E. Ronco, D. W. Thompson, S. L. Gahan, J. D. Petersen, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 2020.
- [21] M. Milkevitch, H. Storrie, E. Brauns, K. J. Brewer, B. W. Shirley, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 4534.
- [22] D. Gust, *Nature*, **1994**, *372*, 133.

- [23] J. Otsuki, K. Sato, M. Tsujino, N. Okuda, K. Araki, M. Seno, *Chem. Lett.*, **1996**, 847.
- [24] M. Suzuki, S. Kobayashi, M. Kimura, K. Hanabusa, H. Shirai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1997**, 227.
- [25] J. Costamagna, G. Ferrandi, J. Canales, J. Vagas, *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, 148, 221.
- [26] J. L. Grant, K. Goswami, L. O. Spreer, J. W. Otvos, M. Calvin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**, 2105.
- [27] S. Matsuoka, K. Yamamoto, T. Ogata, M. Kusaba, N. Nakashima, E. Fujita, S. Yanagida, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 601.
- [28] J. R. Jr., *Acc. Chem. Res.*, **1984**, 17, 258.
- [29] P. D. Beer, A. S. Rothin, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, **1988**, 52.
- [30] P. D. Beer, A. S. Rothin, *Polyhedron*, **1988**, 7, 137.
- [31] O. Kocian, R. J. Mortimer, P. D. Beer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1990**, 3203.
- [32] O. Kocian, R. J. Mortimer, P. D. Beer, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 31, 5069.
- [33] O. Kocian, R. J. Mortimer, C. Ridgway, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1460.
- [34] P. D. Beer, F. Szemes, V. Balzani, C. M. Salà, M. G. B. Drew, S. W. Dent, M. Maestri, *J. Am Chem. Soc.*, **1997**, 119, 11864.
- [35] F. Szemes, D. Heseck, Z. Chen, S. W. Dent, M. G. B. Drew, A. J. Goulden, A. R. Graydon, A. Grieve, R. J. Mortimer, T. Wear, J. S. Weightman, P. D. Beer, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 5868.
- [36] R. Ziessel, J. Hawecker, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Act.*, **1986**, 69, 1065.
- [37] E. Kimura, S. Wada, M. Shionoya, T. Takahashi, Y. Iitaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 397.
- [38] R. H. Fabian, D. M. Klassen, R. W. Sonntag, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 1977.
- [39] E. Kimura, X. Bu, M. Shionoya, S. Wada, S. Maruyama, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 4542.
- [40] E. Kimura, S. Wada, M. Shionoya, Y. Okazaki, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 770.
- [41] N. Komatsuzaki, Y. Himeda, T. Hirose, H. Sugihara, K. Kasuga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1999**, 72, 725.
- [42] C. Kaes, A. Katz, M. Hosseini, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 3553.
- [43] P. N. W. Baxter, J. A. Connor, D. C. Povey, A. K. Powell, J. D. Wallis, *Polyhedron*, **1992**, 1771.
- [44] R. Goddard, B. Hemelatha, M. V. Rajasekharan, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **1990**, 46, 33.
- [45] S. Menon, M. V. Rajeskharan, J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 43341.

- [46] K. Ravikumar, G. Y. S. K. Swamy, N. V. Lakshmi, K. Chandramohan, *J. Chem. Cryst.*, **1997**, *27*, 119.
- [47] J. Yoo, J.-H. Kim, Y. S. Sohn, Y. Do, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, *263*, 53.
- [48] K. Ravikumar, G. Y. S. K. Swamy, N. V. Lakshmi, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1995**, *51*, 608.
- [49] G. Y. S. K. Swamy, K. Chandramohan, N. V. Lakshmi, K. Ravikumar, *Z. Kristallogr.*, **1998**, *213*, 191.
- [50] Z. J. Zhong, X.-Z. You, Q.-C. Yang, *Polyhedron*, **1994**, *13*, 1951.
- [51] S. Decurtins, H. W. Schmalle, L. M. Zheng, J. Ensling, *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, *244*, 165.
- [52] V. M. Miskowski, V. H. Houlding, C. M. Chen, Y. Wang, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 2518.
- [53] B.-Z. Shan, X. Zhao, N. Goswami, D. M. Eichhorn, D. P. Rillema, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *211*, 117.
- [54] S. S. Alguindigue, M. A. Khan, M. T. Ashby, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *310*, 156.
- [55] C. R. Rice, S. Onions, N. Vital, J. D. Wallis, M.-C. Senna, M. Pilkington, H. Stoeckli-Evans, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1985.
- [56] S. Kanoktanaporn, J. A. H. MacBride, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1978**, 1126.
- [57] K. Matsuda, I. Yanagisawa, Y. Isomura, *Synth. Commun.*, **1997**, *27*, 2393.
- [58] L. Kaczmarek, P. Nantka-Namirski, *Acta Pol. Pharm.*, **1979**, *36*, 629.
- [59] J. S. Bradshaw, K. E. Krakowiak, R. M. Izatt, D. J. Zamecka-Krakowiak, *Tetrahedr. Lett.*, **1990**, *31*, 1077.
- [60] K. E. Krakowiak, J. S. Bradshaw, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, *39*, 3499.
- [61] W. Schiek, *persönliche Mitteilung*.
- [62] J. S. Cha, H. C. Brown, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 4727.
- [63] N. Sam, S. Elkadini, H. Le Bozec, L. Toupet, D. M. B. N. Loic, B. T. Hadda, P. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2002**, *14*, 1688.
- [64] T. Shimada, A. Kina, S. Ikeda, T. Hayashi, *Org. Lett.*, **2002**, *16*, 2799.
- [65] P. N. W. Baxter, A. J. Connor, D. C. Povey, J. Wallis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1135.
- [66] P. D. Beer, P. A. Gale, G. Z. Chen, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *185-186*, 3.
- [67] J. M. Lehn, *Structure and Bonding*, Springer Verlag, Berlin, **1973**.
- [68] D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, 1009.

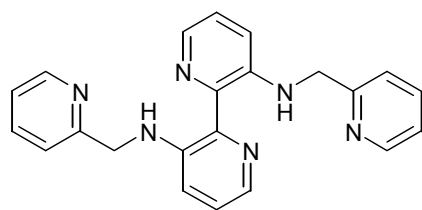
- [69] L. A. Frederick, T. M. Fyles, V. A. Malik-Diemer, D. M. Whitfield, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 1211.
- [70] S. Shinkai, O. Manabe, *Top. Curr. Chem.*, **1984**, 121, 67.
- [71] H.-G. Lohr, F. Vögtle, *Acc. Chem. Res.*, **1985**, 18, 65.
- [72] S. Misumi, *Pure Appl. Chem.*, **1990**, 62, 493.
- [73] A. Prasanna de Silva, K. R. A. S. Sandanayake, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 1173.
- [74] A. Warshawsky, N. Kahana, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 2663.
- [75] A. E. Kaifer, S. Mendoza, in G. W. Gokel (Ed.): *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 1*, Elsevier, Oxford **1996**, 701.
- [76] P. D. Beer, *Adv. Inorg. Chem.*, **1992**, 39, 79.
- [77] P. D. Beer, *Chem. Soc. Rev.*, **1989**, 18, 409.
- [78] W. E. Geiger, *J. Organomet. Chem. Libr.*, **1990**, 22, 142.
- [79] P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, K. R. Dress, E. Ishow, C. J. Kleverlaan, O. Kocian, J. A. Preece, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, S. Wenger, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 3558.
- [80] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2024.
- [81] D. Gosztola, M. P. Niemczyk, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 5118.
- [82] L. Bergonzi, L. Fabrizzi, M. Licchelli, C. Mangano, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 170, 31.
- [83] C. P. Collier, G. Mattersteig, E. W. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Science*, **2000**, 289, 1172.
- [84] H. Plenio, C. Aberle, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 4438.
- [85] T. E. Edmonds, in T. E. Edmonds (Ed.): *Chemical Sensors*, Blackie, Glasgow and London **1988**, Chap. 8.
- [86] R. L. Bruening, R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, in G. W. G. Y. Inoue (Ed.): *Cation Binding by Macrocycles*, Marcel Dekker, New York **1990**.
- [87] G. J. P. Britovsed, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 428.
- [88] S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1169.
- [89] T. V. Laine, M. Klinga, M. Leskeal, *-Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 959.
- [90] T. V. Laine, K. Lappalainen, J. Liimatta, E. Aitolu, B. Lofgren, M. Leskela, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 606, 112.

- [91] A. Koppl, H. G. Alt, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, *154*, 45.
- [92] R. Kempe, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 468.
- [93] T. Schareina, G. Hillebrand, H. Fuhrmann, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2421.
- [94] V. C. Gibson, C. M. Halliwell, N. J. Long, P. J. Oxford, A. M. Smith, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**, 918.
- [95] J. A. Kramer, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 3330.
- [96] S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 637.
- [97] E. Fluck, W. Kerler, W. Neuwirth, *Angew. Chem.*, **1963**, *75*, 461.
- [98] S. De Benedetti, G. Lang, R. Ingalls, *Phys. Rev. Letters*, **1961**, *6*, 60.
- [99] L. R. Walker, G. K. Wertheim, V. Jaccarino, *Physic. Rev. Letters*, **1961**, *6*, 98.
- [100] A. L. Balch, S. P. Rowley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 6139.
- [101] A. Ion, Mihai Buda, J.-C. Moutet, E. Saint-Aman, G. Royal, I. Gautier-Luneau, M. Bonin, R. Ziessel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1357.
- [102] J. C. Medina, T. T. Goodnow, M. T. Rojas, J. L. Atwood, B. C. Lynn, A. E. Kaifer, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10583.
- [103] H. Plenio, R. Diodone, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 3964.
- [104] H. Plenio, C. Aberle, Y. Al Shihadeh, J. M. Lloris, R. Martinez-Manez, T. Pardo, J. Soto, *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 2848.
- [105] P. D. Beer, J. Cadman, J. M. Lloris, R. Martínez-Mánez, M. E. Padilla, T. Pardo, D. K. Smith, J. Soto, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 127.
- [106] A. Bianchi, K. Bowman-James, E. García-Espana, , Wiley-VCH, New York 1997.
- [107] P. D. Beer, A. R. Graydon, A. O. M. Johnson, D. K. Smith, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 2112.
- [108] S. Guo, F. Peters, F. Fabbri de Biani, J. W. Bats, E. Herdtweck, P. Zanello, M. Wagner, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 4928.
- [109] P. D. Beer, J. P. Danks, D. Heseck, J. F. McAleer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1735.
- [110] P. D. Beer, Z. Chen, M. G. B. Drew, P. A. Gale, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1851.
- [111] P. D. Beer, P. A. Gale, Z. Chen, M. G. B. Drew, *Supramol. Chem.*, **1996**, *7*, 241.
- [112] S. Akabori, Y. Habata, H. Muneguni, M. Sato, *Tetrahedron Lett.*, **1984**, *25*, 1991.
- [113] M. Sato, M. Kubo, S. Ebine, S. Akabori, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 185.
- [114] T. Izumi, S. Murakami, A. Kasahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1988**, *61*, 3565.

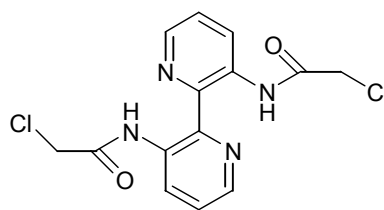
- [115] L. F. Lindoy, *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, Melbourne, **1989**.
- [116] R. Luckay, I. Cukrowski, J. Mashishi, J. H. Reibenspies, A. H. Bond, R. D. Rogers, R. D. Hancock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 901.
- [117] L. Fabbrizzi, A. Poggi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1983**, 2191.
- [118] G. G. A. Balavoine, G. Doisenau, T. Fillebeen-Khan, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *412*, 381.
- [119] U. T. Mueller-Westerhoff, Z. Yang, G. Ingram, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *463*, 163.
- [120] M. J. L. Tendero, A. Benito, J. M. Lloris, R. Martínez-Mánez, J. Soto, J. Payá, A. J. Edwards, P. R. Raithby, *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, *247*, 139.
- [121] A. Benito, J. Cano, R. Martínez-Mánez, J. Soto, J. Payá, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, M. D. Marcos, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 1197.
- [122] J. Cano, A. Benito, R. Martínez-Mánez, J. Soto, J. Payá, F. Lloret, M. Julve, M. D. Marcos, E. Sinn, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *231*, 45.
- [123] A. F. Holleman, N. Wiberg, , Walter de Gruyter, New York 1985.
- [124] J.-C. Moutet, E. Saint-Aman, G. Royal, S. Tingry, R. Ziessel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 692.
- [125] A. Ion, J.-C. Moutet, E. Saint-Aman, G. Royal, S. Tingry, J. Pecaut, S. Menage, R. Ziessel, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3632.
- [126] K. L Bieda, A. L. Kranitz, J. J. Grzybowski, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 4209.
- [127] H. Stetter, W. Frank, *Angew. Chem.*, **1976**, *88*, 760.
- [128] D. D. Dischino, E. J. Delaney, J. E. Ernswiler, G. T. Gaughan, J. S. Prasad, S. K. Srivastava, M. F. Tweedle, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 1265.
- [129] J. F. Desreux, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 1319.
- [130] P. Comba, T. W. Hambley, N. Okon, G. Lauer, *MOMEC 97 a molecular modeling package for inorganic compounds*, CVS, e-mail: cvs@t-online.de, Heidelberg, **1997**.
- [131] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *298*, 97.
- [132] A. J. Evans, S. E. Watkins, D. C. Craig, S. B. Colbran, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 983.
- [133] P. Zanello, in A. Togni, T. Hayashi (Eds.): *Ferrocenes*, VCH, Weinheim **1995**.
- [134] G. A. Lawrance, M. Rossignoli, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **1987**, *40*, 1441.
- [135] P. Comba, T. W. Hambley, M. A. Hitchman, H. Stratemeier, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 3903.

- [136] Y. Sohn, D. N. Hendrickson, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 3603.
- [137] C. D. Hall, T.-K. - U. Truong, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 519, 185.
- [138] M. Sato, H. Asano, K. Suzuki, M. Katada, S. Akabori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, 62, 3828.
- [139] B. J. Hathaway, F. Stephens, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 884.
- [140] M. Calvin, K. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1945**, 67, 2003.
- [141] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *Talanta*, **1996**, 43, 1739.
- [142] L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini, A. Vacca, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 184, 311.
- [143] J. M. Lloris, R. Martínez-Mánez, T. Pardo, J. Soto, M. E. Padilla-Tosta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2635.
- [144] R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2529.
- [145] M. Teodorescu, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **1999**, 32, 4826.
- [146] P. V. Bernhardt, L. A. Jones, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 5086.
- [147] P. Comba, W. Schiek, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 238-239, 21.
- [148] H. Irving, R. J. P. Williams, *Nature*, **1948**, 162, 746.
- [149] Autorenkollektiv, *Organikum, Vol. 17*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, **1988**.
- [150] W. Oude, P. Manon, F. C. M. van Veggel, R. H. M. Heeringa, J. W. Hofstraat, F. A. J. Geurts, *Liebigs. Ann., Recl.*, **1997**, 12, 2587.

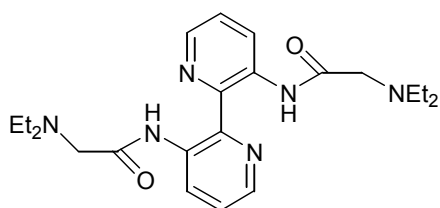
8 VERZEICHNIS DER SYNTHETISIERTEN LIGANDEN



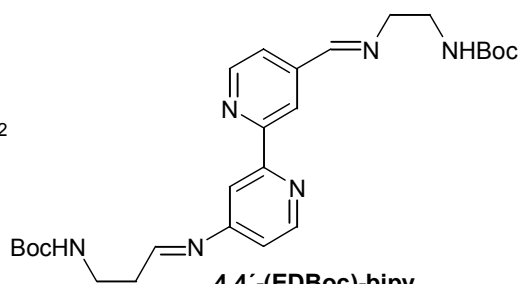
bipyNPy₂



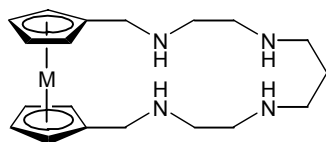
crab-bipy



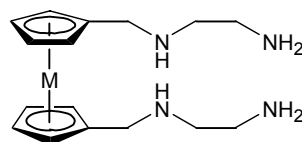
bipy-(dea)₂



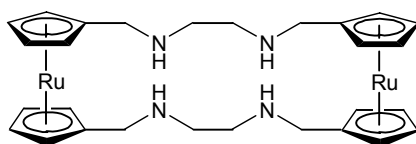
4,4'-(EDBoc)-bipy



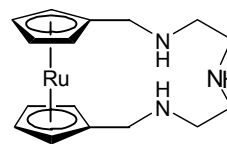
**M = Fe Fc_{mac}
M = Ru Rc_{mac}**



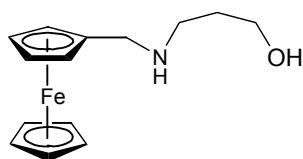
**M = Fe 1,1'-Fc(ED)₂
M = Ru 1,1'-Rc(ED)₂**



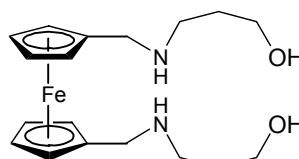
Rc(ED)Rc



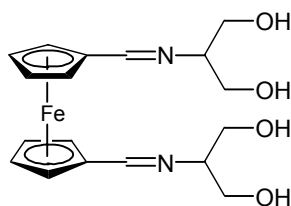
RcDET



FcAP



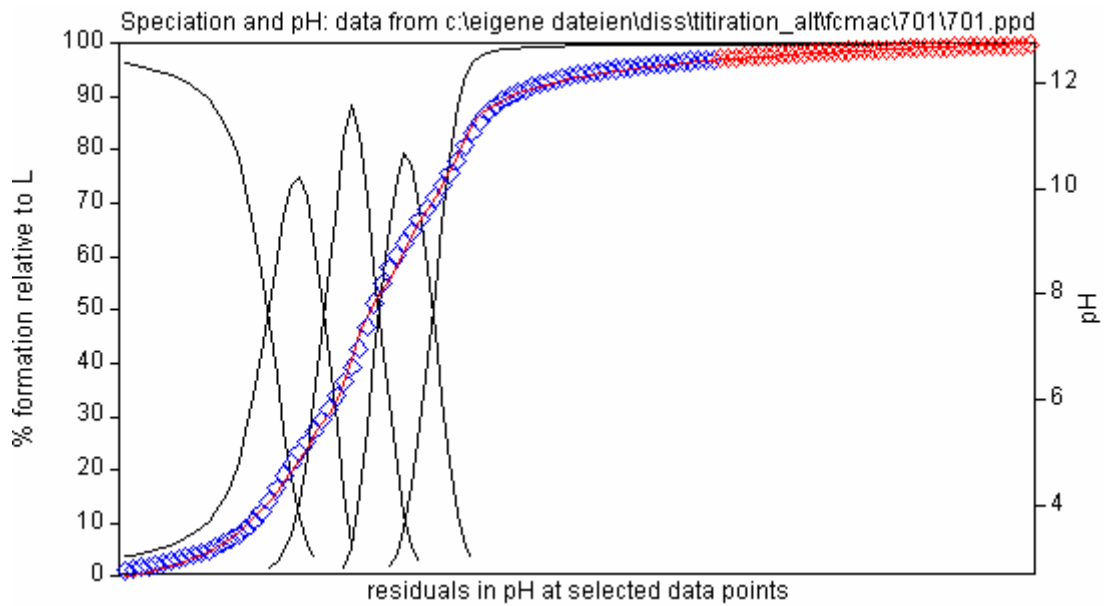
1,1'-Fc(AP)₂



1,1'-FcN_{im}(OH)₄

9 ANHANG

Titrationsskurve Fcmac



Titrationsskurve [CuFcmac]²⁺

