

Für Florian

Borverbrückte Oligo- und Poly(ferrocenylene): Synthese und Elektrochemische Eigenschaften

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

Von
Julia Bettina Heilmann
aus Frankfurt am Main
Frankfurt am Main, 2006

vom Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie der
Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Harald Schwalbe

Gutachter: (1) Prof. Dr. Matthias Wagner

(2) PD Dr. Andreas Terfort

Datum der Disputation: 27.09.2006

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2003 bis Mai 2006 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main.

Mein herzlichster Dank gebührt meinem Doktorvater

Prof. Dr. Matthias Wagner,

für die hervorragende Betreuung dieser Arbeit, für die anregenden Diskussionen und dafür, dass er mir die einmalige Erfahrung eines zweimonatigen Praktikums in den USA ermöglicht hat.

Im Besonderen danke ich auch

Dr. Hans-Wolfram Lerner

für die wissenschaftliche Betreuung, die stets gewährten unzähligen Hilfestellungen und seine nie endende Geduld.

Ich danke meiner Freundin und Kollegin Tonia Kretz für ihre ermutigende und humorvolle Art und die zahlreichen persönlichen Gespräche in den vergangenen drei Jahren, sowie für die unvergesslichen gemeinsamen Unternehmungen innerhalb und außerhalb Deutschlands.

Den ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern des Arbeitskreises Wagner, Susanne Bieller, Birgit Dissinger, Franz Dornhaus, David Eckensberger, Monika Haberecht, Linda Kaufmann, Theresa Kückmann, Kerstin Kunz, Günter Margraf, Thorsten Morawitz, Manuela Müller, Gabi Otto, Kai Ruth, Inge Sängler, Matthias Scheibitz, Frauke Schödel, Hannes Vitze, danke ich für die vielfältigen Unterstützungen und das angenehme Arbeitsklima.

Bei Prof. Dr. Frieder Jäkle an der Rutgers University in Newark, NJ, USA und seinen Mitarbeitern Yang Qin, Anand Sundararaman, Kshitij Parab, Chengzhong Cui, Ramez Bosra und Ami Doshi bedanke ich mich für die unvergesslichen und lehrreichen Monate meines

Forschungsaufenthalts und die wunderbare Gastfreundschaft, sowie die exzellente Kollaboration auf dem Gebiet der Polymeranalytik.

Mein Dank gilt Herrn Dr. Michael Bolte für das Lösen und Diskutieren der Kristallstrukturen und seine stete Hilfsbereitschaft.

Prof. Dr. Hartmut Roskos und Dr. Mark Thomson möchte ich danken für die fachlichen Diskussionen über optische und elektronische Phänomene und die hervorragende Zusammenarbeit im Rahmen der Forschergruppe.

Dr. Gottfried Zimmermann und Herrn Reinhard Olbrich sei gedankt für die zuvorkommende Unterstützung bei der Aufnahme und Bearbeitung von NMR-Spektren.

Bei Herrn Prof. Rainer Winter und Jörg Maurer möchte ich mich für die fachliche Hilfestellung in Fragen der Cyclovoltammetrie bedanken.

Ich danke dem Hessischen Ministerium für Wissenschaft und Kunst für die Gewährung eines großzügigen Promotionsstipendiums.

Meinen Dank möchte ich auch der Willkomm-Stiftung für die finanzielle Beihilfe aussprechen, mit der sie meine Teilnahme am ACS-Meeting in Washington, DC unterstützt hat.

Bei Anahita, Elli, Pooneh, Sarah Q., Sarah W. und Silke bedanke ich mich dafür, dass sie mir seit vielen Jahren wunderbare Freundinnen und uneingeschränkt für mich da sind.

Ich danke von ganzem Herzen meinem Freund Florian, der mir seit einem Jahr in allen Lebenslagen zur Seite steht, mich auf wundervolle Weise ermutigt und mir unendlich viel bedeutet.

Mein größter Dank gilt an dieser Stelle meiner Familie und insbesondere meinen Eltern, die zu jeder Zeit an mich geglaubt haben und mich auf meinem Weg auf großartige Weise bestärkt und unterstützt haben.

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström
bipy	Bipyridyl
bu	Butylen, (CH ₂) ₄
Bu	Butyl, (CH ₂) ₃ CH ₃
COG	Schwerpunkt eines Cyclopentadienylrings (C enter O f G ravity)
Cp	Cyclopentadienyl, C ₅ H ₅
d	Dublett (NMR)
δ	Chemische Verschiebung (NMR) in [ppm]
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Et	Ethyl
exc.	Überschuss
5-F-PyInd	5-Fluoro-2-(2'-pyridyl)indolyl
Fc	Ferrocenyl, C ₅ H ₄ FeC ₅ H ₅
fc	1,1'-Ferrocendiyl, (C ₅ H ₄) ₂ Fe
FcH	Ferrocen, (C ₅ H ₅) ₂ Fe
FcH*	Decamethylferrocen, (C ₅ (CH ₃) ₅) ₂ Fe
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
h	Stunde(n)
<i>h</i> _{1/2}	Halbhöhenbreite (NMR)
Hz	Hertz
<i>J</i>	Skalare Kopplungskonstante in der NMR-Spektroskopie in [Hz]
K	Kelvin
m	Multipllett (NMR)
M	Metallatom
\bar{M}_n	Zahlengemittelte molare Masse
\bar{M}_w	Gewichtsgemittelte molare Masse
MALDI	Massenspektrometrische Methode (M atrix A ssisted L aser D esorption/ I onisation)
MALLS	Spezielles Methode der Lichtstreuung (M ulti- A ngle L aser L ight S cattering)
Me	Methyl, CH ₃

Mes	Mesityl, 1,3,5-C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃
MHz	Megahertz
min	Minute(n)
mmol	Millimol
n.a.	Signal im NMR-Spektrum nicht aufgelöst
n.b.	Signal im NMR-Spektrum nicht beobachtet
NMR	Kernresonanzspektroskopie (N uclear M agnetic R esonance)
PDI	Polydispersitätsindex
Ph	Phenyl, -C ₆ H ₅
ppm	Parts Per Million (NMR)
RT	Raumtemperatur
r.u.	Wiederholeinheit in einer polymeren Struktur (repeat unit)
s	Sekunde(n); Singulett (NMR)
S	Gesamtspin
SQUID	Supraleitende Quanteninterferenzeinheit (S uperconducting Q uantum I nterference D evice): Sensor zur hochpräzisen Messung extrem kleiner Magnetfeldänderungen
T	Tesla
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Flugzeit-Detektionsverfahren in der Massenspektrometrie (T ime O f F light)
tr	Triplett (NMR)
v	Vorschubgeschwindigkeit bei der Cyclovoltammetrie
V	Volt
vtr	virtuelles Triplett (NMR)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1 Eigenschaften und Anwendung metallorganischer Polymere	1
1.2 Strukturelle Klassifizierung metallorganischer Polymere	3
1.3 Bekannte Synthesen metallorganischer Polymere	5
1.3.1 Synthese von Polymeren mit Metallzentren in den Seitenketten (Typ A)	5
1.3.2 Synthese von Polymere mit Metallzentren in der Hauptkette (Typ B)	6
1.4 Eine Substanzklasse mit besonderen Eigenschaften: Ferrocenhaltige Polymere	10
1.5 Aufgabenstellung	12
2. Mononucleare Modellsysteme	15
2.1 Mononucleare Ferrocenylborane mit dreifach koordinierten Borzentren	17
2.2 Mononucleare Ferrocenylboranaddukte und Ferrocenylboroniumionen mit vierfach koordinierten Borzentren	22
3. Dinucleare Modellsysteme	28
3.1 Untersuchungen zur Kondensationsreaktion von FcBBr_2 mit HSiEt_3	30
3.2 Dinucleare Ferrocenylborane mit dreifach koordinierten Borzentren	32
3.3 Dinucleare Ferrocenylborane, -borate und -boroniumionen mit vierfach koordinierten Borbrücken	39
4. Borverbrückte Poly(ferrocenylene)	47
4.1 Polykondensationsreaktion als Zugang zu Polymeren des Typs $[-\text{fc-B}(\text{Br})-]_n$	48
4.2 Poly(ferrocenylene) mit dreifach koordinierten Borbrücken	49

4.3	Poly(ferrocenylene) mit vierfach koordinierten Borbrücken	56
4.4	Polykondensationsreaktion als Zugang zu Polymeren des Typs [-fc-B(H)-] _n	60
4.5	Derivatisierung von Fc ₂ BH und [-fc-B(H)-] _n mittels Hydroborierungsreaktionen	61
5.	1,1'-Ferrocendiyl-Metall-Cluster	66
6.	Zusammenfassung	72
7.	Literaturverzeichnis	77
8.	Anhang	88
8.1	Vollständige Publikationsliste	89
8.1.1	Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Journalen	90
8.1.2	Vorträge und Posterpräsentationen	91
8.2	Ausgewählte Publikationen	92
8.2.1	„Electronic interactions in oligoferrocenes with cationic, neutral and anionic four-coordinate boron bridges“	93
8.2.2	„A Synthetic Route to Borylene-Bridged Poly(ferrocenylene)s“	106
8.2.3	„The pentanuclear Fe ^{II} cluster [(C ₅ H ₄) ₆ Fe ₅] ²⁻ : bringing together ferrocene sandwiches and homoleptic Fe ^{II} -cyclopentadienyl σ-complexes“	113
8.2.4	„Boron-Bridged Poly(ferrocenylene)s as Promising Materials for Nanoscale Molecular Wires“	117
8.3	Tabellarischer Lebenslauf	135
8.4	Eidesstattliche Versicherung	137
8.5	Erklärung	139

1. Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Eigenschaften und Anwendung metallorganischer Polymere

Die Forschung auf dem Gebiet metallorganischer Polymere ist vergleichsweise jung, sie hat jedoch bereits beachtliche Erfolge in der Entwicklung neuartiger Materialien mit nützlichen optischen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften vorzuweisen.^[1-4]

Bis vor wenigen Jahrzehnten beschränkte sich der Begriff des „Polymers“ auf organische Makromoleküle mit einem hohen Kohlenstoffanteil, sowie auf klassische anorganische Polymere, wie etwa Polysiloxane, Polysilane und Polyphosphazene. Anwendung finden diese hochmolekularen Verbindungen in nahezu allen Bereichen unseres Lebens, von Alltagsmaterialien wie Folien, Kunststoffen und Fasern bis hin zu hochspezialisierten Werkstoffen wie biomedizinischen Polymeren, Hochtemperatur-Klebstoffen und präkeramischen Substanzen.

Während die Definition organischer bzw. anorganischer Polymere in der Literatur einheitlich gehandhabt wird, ist eine Klärung des Begriffs des „Metallorganischen Polymers“ schwieriger. Als Schlüsselmerkmal wird die Anwesenheit von Metall-Kohlenstoff- σ - bzw. π -Bindungen in der polymeren Struktur betrachtet: nach einer weit gefassten Auslegung können dabei die Metallatome in der Haupt- oder in den Seitenketten der Makromoleküle enthalten sein. Eine engere Definition schließt lediglich Substanzen ein, die im Polymer-Rückgrat alternierend metallische Elemente und organische Brückenliganden aufweisen.^[2]

Die Einbindung von Metallatomen in synthetische Polymere kann zu Materialien führen, die sich in ihren optischen und elektronischen Eigenschaften von organischen oder klassischen anorganischen Polymeren abheben. Wie stark bereits der Einbau weniger Metallionen die Struktur und Reaktivität von Makromolekülen beeinflussen kann, ist am Beispiel von Biopolymeren, wie z.B. Metalloproteinen, ersichtlich.

Übergangsmetallionen zeichnen sich durch einzigartige strukturelle, elektronische, magnetische und optische Eigenschaften aus. Im Gegensatz zu Kohlenstoffatomen mit ihrer eingeschränkten Koordinationszahl von maximal vier und nur drei möglichen Bindungsgeometrien (tetraedrisch, trigonal planar und linear) existiert für Übergangsmetallatome eine Vielzahl an Koordinationszahlen und -geometrien. Diese flexiblen Bindungseigenschaften ermöglichen die Ausbildung komplexer Strukturen, wie sie für Kohlenstoffverbindungen unbekannt sind.

Ein Vergleich der elektronischen Eigenschaften von Kohlenstoffatomen mit denen von Übergangsmetallionen zeigt weitere bedeutsame Unterschiede. Während Kohlenstoff einen Spin-gepaarten Singulett-Grundzustand bevorzugt und die Mehrheit organischer Materialien somit diamagnetisch ist, bilden Übergangsmetalle häufig stabile Ionen mit ungepaarten Elektronen aus. Darüber hinaus existiert oft mehr als nur *eine* beständige Oxidationsstufe, wie z.B. im Falle von Eisen, Cobalt, Chrom und Mangan. Der Einbau solcher Übergangsmetallionen in polymere Strukturen ermöglicht somit einen einfachen Zugang zu redoxaktiven Materialien. Existieren zudem kooperative Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren, können sich die magnetischen Momente der einzelnen Ionen zu ferro-, antiferro- oder ferrimagnetisch gekoppelten Ensembles ausrichten.^[5,6]

Ein weiteres Charakteristikum von Übergangsmetallen ist deren vergleichsweise niedrige Elektronegativität mit Werten zwischen 1.1 [Y(III)] und 1.8 [Cu(I), Ni(II)] (nach Allred und Rochow^[7]). Dies führt zu einer Erhöhung der Elektronenmobilität über die metallischen Zentren hinweg und sollte somit den Zugang zu Makromolekülen mit ausgeprägten Ladungstransport-Eigenschaften eröffnen. Solche leitfähigen Polymere sind daher in der Materialwissenschaft von großem Interesse.^[8-10]

Die Anwesenheit von Metallatomen in langkettigen Molekülen bedingt darüber hinaus häufig ausgeprägte nicht-lineare optische (NLO-) Eigenschaften dieser Substanzen.^[11] Als besonders vielseitig anwendbar erwiesen sich hierbei die von *Hagihara et al.*^[12,13] entwickelten Metallapolyin-Systeme mit Nickel-, Palladium- oder Platinzentren in der Hauptkette (**I**; Abb. 1.1.1).^[14]

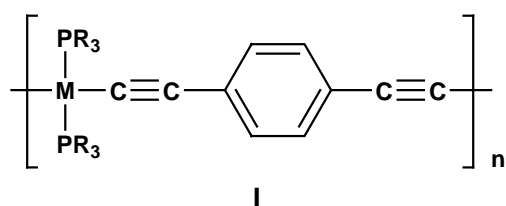


Abb. 1.1.1: Metallapolyin-System mit $M = Ni(II), Pd(II), Pt(II)$.

Die hohe NLO-Aktivität metallorganischer Verbindungen ist dabei unter anderem auf folgende Gründe zurück zu führen: (i) das Auftreten von Charge-Transfer-Banden im sichtbaren Bereich des Elektronenspektrums, (ii) die einfache Änderung der Oxidationsstufe der Metallzentren und die damit verbundene erhöhte Hyperpolarisierbarkeit und (iii) die

Existenz energetisch tiefliegender angeregter Zustände mit einem vom Grundzustand deutlich unterschiedlichen Dipolmoment.^[11]

1.2 Strukturelle Klassifizierung metallorganischer Polymere

Um die Vielzahl an metallorganischen Polymeren überblicken und ordnen zu können, ist deren Klassifizierung unter Verwendung eines einfachen Kriteriums sinnvoll. Hierbei kommt der Lage der Metallzentren innerhalb der Polymerstruktur und der Natur der verbrückenden Einheiten („Spacer“) entscheidende Bedeutung zu.

Betrachtet man zunächst die Position der Metallzentren, kann zwischen drei Hauptklassen metallorganischer Polymere unterschieden werden (Abb. 1.2.1). Die Metallzentren

- liegen in Seitenketten vor (Typ A),
- bilden integrale Bestandteile des Polymer-Rückgrates (Typ B), oder
- sind in Dendrimeren bzw. hochverzweigten Polymeren über das ganze Molekülgerüst verteilt oder auch im Kern bzw. an der Peripherie konzentriert (Typ C).

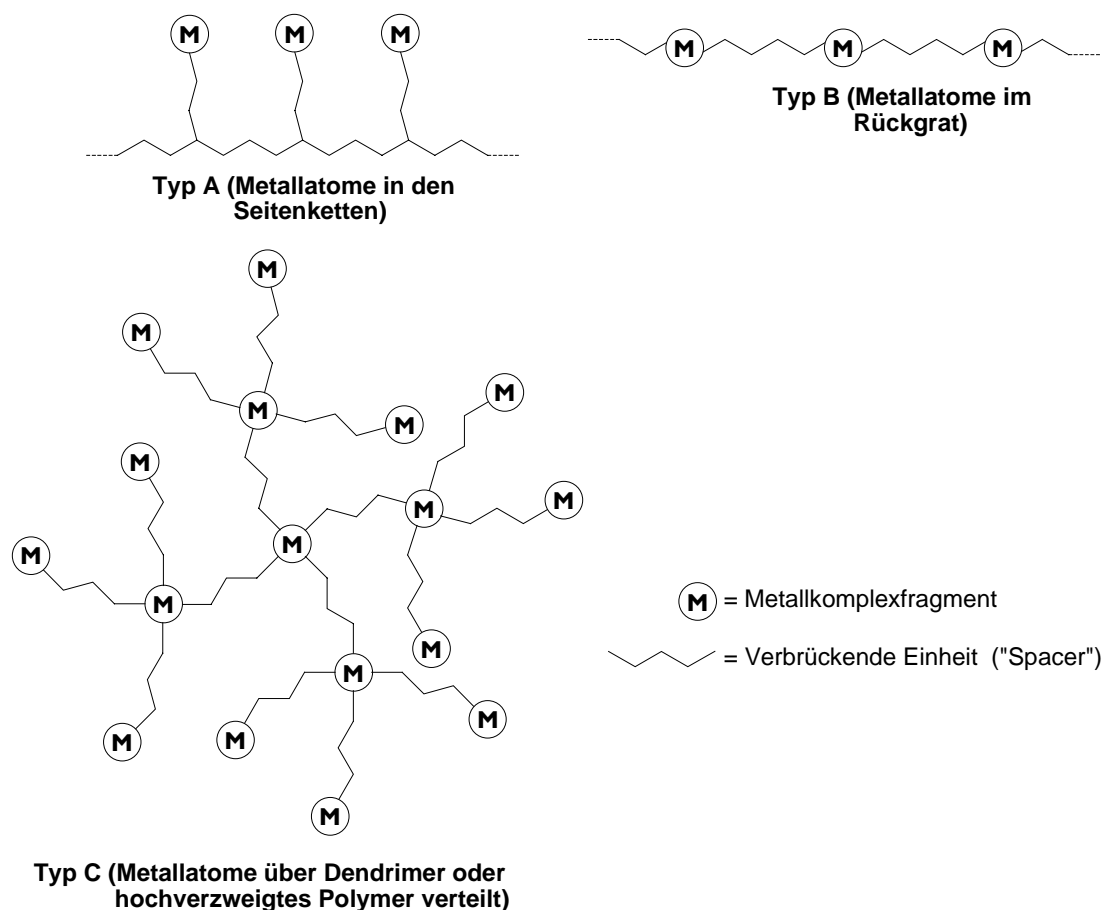


Abb. 1.2.1: Strukturelle Einteilung metallhaltiger Polymere.^[4]

Polymere mit Metallzentren in den Seitenketten (Typ A) unterscheiden sich von solchen mit Metallatomen im Rückgrat (Typ B) nicht nur hinsichtlich der anzuwendenden Syntheserouten (s. Kap.1.3), auch ihre Eigenschaften differieren deutlich. Hierbei spielt jedoch nicht nur die Art der Einbindung der metallischen Einheiten, sondern auch die Art der verbrückenden Spacer eine wichtige Rolle. So können organische Verknüpfungseinheiten konjugierte Elektronensysteme aufweisen oder aber auch lokalisierte Elektronen enthalten. In Anwesenheit delocalisierter Ladungsträger werden Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen im Polymer besonders effektiv vermittelt. Dies gilt vor allem dann, wenn die Metallzentren direkt im Konjugationspfad platziert sind (Typ B-Polymere), weshalb solche Systeme von besonders hohem Interesse sind. Die Untersuchung des Einflusses der elektronischen Natur verbrückender Atomgruppen auf die Rate des Ladungstransfers bzw. die Übertragung von magnetischen Momenten ist Gegenstand intensiver Forschung.^[15-18] Auf metallorganische Dendrimere (Typ C) wird in dieser Arbeit nicht näher eingegangen.

1.3 Bekannte Synthesen metallorganischer Polymere

1.3.1 Synthese von Polymeren mit Metallzentren in den Seitenketten (Typ A)

Die Synthesen von Polymeren mit Metallzentren in den Seitenketten leiten sich vielfach von bekannten Routen zu verwandten metallfreien organischen Makromolekülen ab. Dies ist immer dann möglich, wenn die angehängten Metallkomplexe während des Polymerisationsvorganges nur wenig in das Reaktionsgeschehen eingreifen.

Generell haben sich drei Polymerisationsrouten etabliert (Abb. 1.3.1):

- (a) Radikalische Polymerisation
- (b) Kondensationspolymerisation
- (c) Ringöffnungspolymerisation

Mit der Darstellung von Polyvinylferrocen (**II**) durch radikalische Polymerisation gelang im Jahr 1955 die Synthese des ersten löslichen metallorganischen Polymers (Abb. 1.3.1 (a)).^[19]

Als Radikalstarter dienten Persulfat oder Azodiisobutyronitril. Das erhaltene polymere Material, löslich in Benzol, konnte durch wässrige Cersulfat-Lösung oxidiert und unter Verwendung von Ascorbinsäure anschließend vollständig rückreduziert werden.

Kondensationspolymerisationen spielen vor allem für die Darstellung von Block-Copolymeren eine wichtige Rolle, welche insbesondere beim Aufbau micellarer Strukturen Anwendung finden.^[20] Eines der ersten Systeme dieser Art basiert auf einem Polysilanrückgrat und wurde 1988 von Pannell et al. publiziert (**III**; Abb. 1.3.1 (b)).^[21]

Die Ringöffnungspolymerisation nutzt in der Regel energiereiche gespannte Ringsysteme zur Herstellung von langkettigen Molekülen aus. Tragen solche cyclischen Verbindungen metallhaltige Seitenketten, führt die exotherme Ringspaltung zu den korrespondierenden linearen Polymeren mit hohem Molekulargewicht, wie am Beispiel von Metallocenyl-Cyclophosphazenen gezeigt werden konnte (**IV**; Abb. 1.3.1 (c)).^[22]

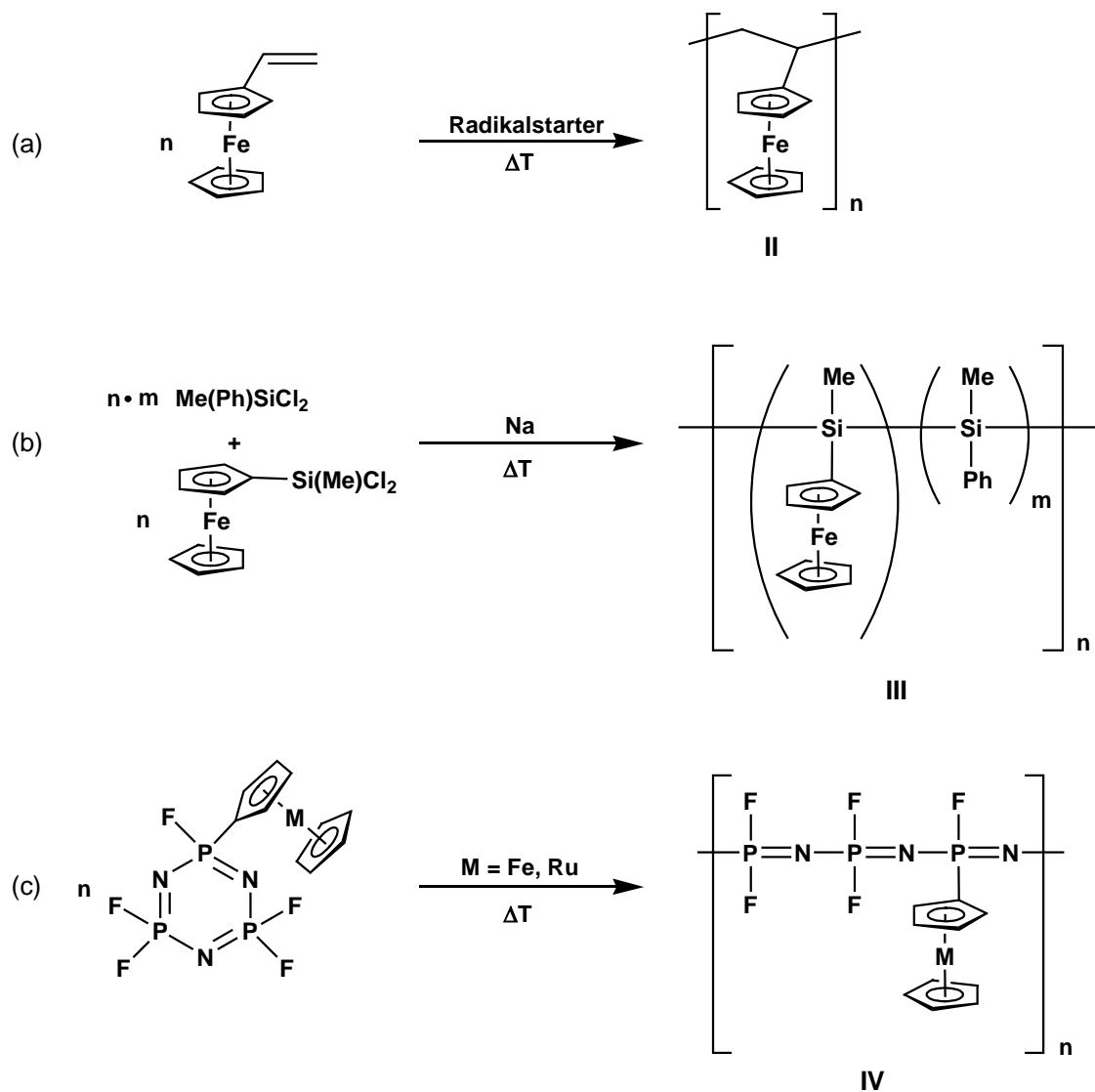


Abb. 1.3.1: Polymerisationsrouten zu Makromolekülen mit Metallzentren in den Seitenketten: (a) Radikalische Polymerisation, (b) Kondensationspolymerisation, (c) Ringöffnungspolymerisation.

1.3.2 Synthese von Polymeren mit Metallzentren in der Hauptkette (Typ B)

Trotz des großen Interesses an Polymeren mit Metallionen im Rückgrat (vgl. Kap. 1.2) waren bis vor einigen Jahren nur sehr wenige gut charakterisierte Beispiele solcher Systeme bekannt. Mit der Erarbeitung neuartiger Synthesewege in den letzten zwei Jahrzehnten wurde jedoch schließlich der Zugang zu dieser höchst interessanten Verbindungsklasse erleichtert.

Dabei haben sich vor allem die folgenden Routen bewährt:

- (a) Koordinationspolymerisation
- (b) (Übergangsmetall-katalysierte) C-C-Kupplungsreaktionen
- (c) Polymerisationen durch Donor-Akzeptor-Adduktbildung
- (d) Ringöffnungspolymerisationen

Koordinationspolymerisationen nutzen die spontane Bindungsbildung zwischen einem Übergangsmetallkomplex und einem difunktionellen Donorliganden für den Aufbau linearer oder mehrdimensionaler Makromoleküle aus. Die organischen Brückenliganden zwischen den Metallzentren fungieren dabei nicht nur als Abstandhalter, sondern können auch Ladungstransfer oder die Kopplung magnetischer Momente vermitteln. Ein Beispiel für ein solches Polymer (**V**), welches eine eindimensionale Spinkette bildet, ist in Abbildung 1.3.2 gezeigt.^[23]

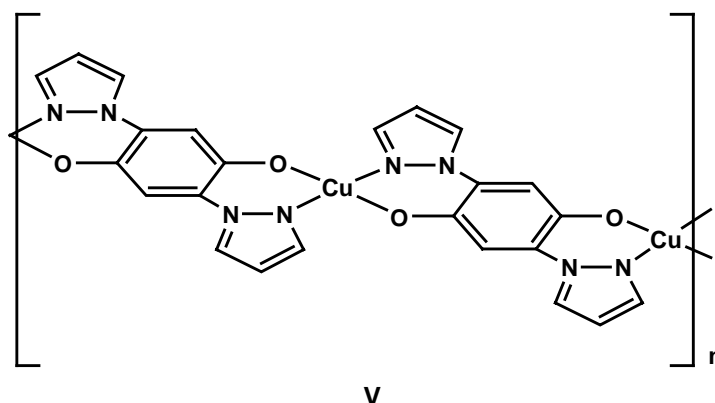


Abb. 1.3.2: Beispiel für ein kupferhaltiges Koordinationspolymer.

Die Knüpfung von C-C-Bindungen wurde in einer Arbeit von Neuse genutzt, um Metallocene direkt, ohne jegliche Spacer, zu verbinden: ausgehend von 1,1'-Dilithioferrocen und 1,1'-Diodferrocen wurde Polyferrocen (**VI**) mit einer Molmasse von $\overline{M}_n = 4000$ Da erhalten (\overline{M}_n : Zahlengemittelte molare Masse; Abb. 1.3.3).^[24]

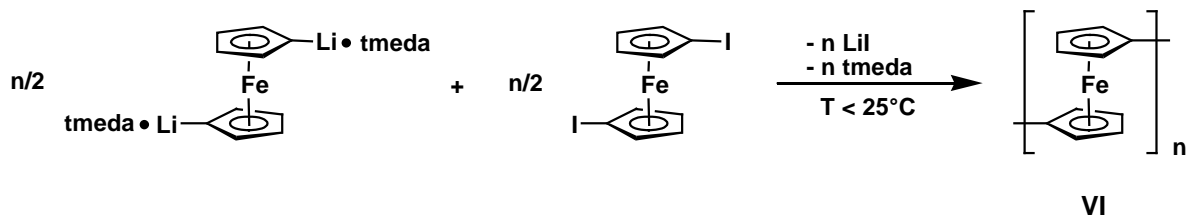


Abb. 1.3.3: Synthese von Polyferrocen nach der Methode von Neuse et al.

Alternativ ist dieses Material auch durch reduktive Kupplung von 1,1'-Diiodferrocen mit Magnesium zugänglich (Abb. 1.3.4).^[25]

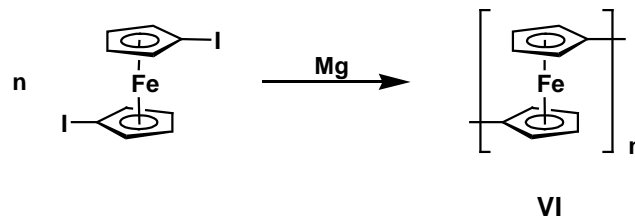


Abb. 1.3.4: Reduktive Kupplung von 1,1'-Diiodferrocen.

Besonders Übergangsmetall-katalysierte C-C-Kupplungsreaktionen haben in den letzten Jahren an Bedeutung für die Synthese metallorganischer Polymere gewonnen. So nutzten *Rehan et al.* eine Palladium-katalysierte Suzuki-Kupplung, um 1,1'-difunktionalisierte Metallocene zu Polymeren zu verknüpfen (**VII**; Abb. 1.3.5).^[26]

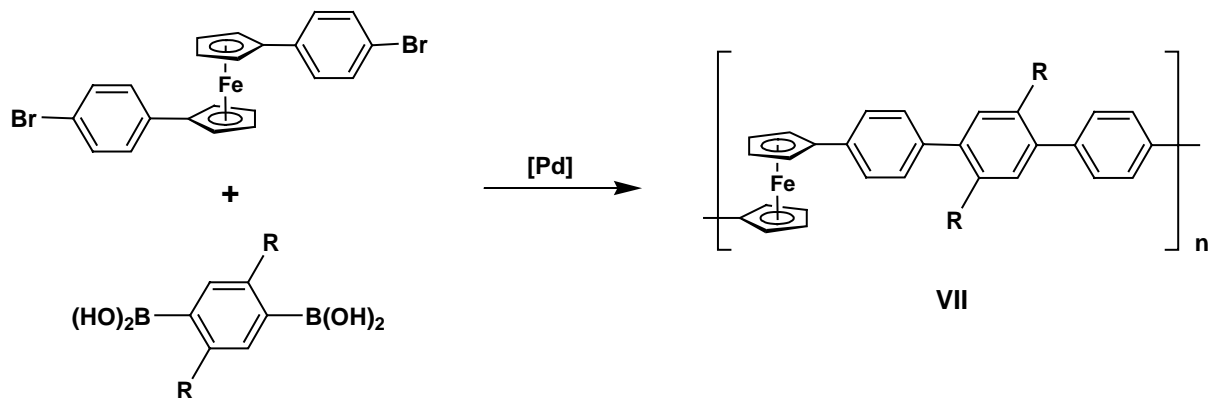


Abb. 1.3.5: Palladium-katalysierte Synthese eines Typ B-Polymers ($R = C_6H_{13}$, $C_{12}H_{25}$).

Während der Aufbau von C-C-Bindungen mit einer hohen Aktivierungsenergie verbunden ist und daher vielfach die Anwesenheit eines Katalysators oder hochreaktive Zwischenstufen erfordert, entsteht die dative Bindung zwischen einer Lewis-Säure und einer Lewis-Base bereits unter milden Bedingungen. Entsprechend bietet sich die Bor-Stickstoff-Adduktbildung in besonderer Weise für die Entwicklung neuer Polymerisationsstrategien an. Abgesehen von ihrer guten Zugänglichkeit bieten B-N-Addukte eine Reihe weiterer Vorteile: So ist die Stärke der dativen Bindung abhängig von den Substituenten an beiden beteiligten Atomen und kann dadurch gezielt beeinflusst werden. Weiterhin lassen sich Bor-Stickstoff-Addukte heterolytisch spalten, was einen Weg zur gezielten Depolymerisation von Makromolekülen eröffnet.

Auf der Grundlage dieses Verknüpfungskonzepts wurden im Arbeitskreis *Wagner* unter anderem die in Abb. 1.3.6 gezeigten Koordinationspolymere **VIII** und **IX** synthetisiert, welche die für diese Syntheseroute charakteristischen vierfach koordinierten Boratome als verbrückende Einheiten zwischen den Metallzentren enthalten.^[27] Als Lewis-saurer Baustein diente das Ferrocenylboran 1,1'-fc(BMe₂)₂ [fc = (C₅H₄)₂Fe], welches in guten Ausbeuten zugänglich ist.^[28-30]

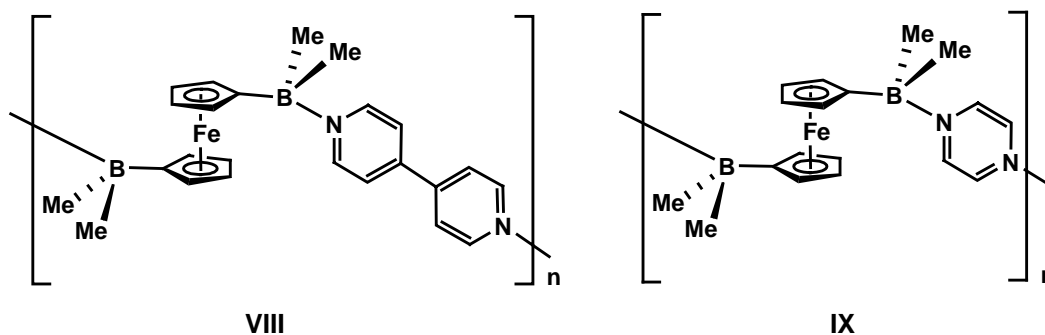


Abb. 1.3.6: Ferrocenhaltige Polymere basierend auf Donor-Akzeptor-Adduktbildung.

Die Ringöffnungspolymerisation (ROP) gespannter cyclischer Moleküle kann zur Darstellung von Polymeren mit Metallatomen in der Hauptkette eingesetzt werden, wenn die verwendeten Edukte entsprechende Molekülstrukturen aufweisen. Prominente Beispiele für geeignete Monomere sind vor allem gespannte [1]Ferrocenophane. Beispielsweise besitzen SiR₂-verbrückte [1]Ferrocenophane eine ausreichend hohe Ringspannung (60 – 80 kJ/mol), um über eine thermische ROP bei 150 – 180°C zu silandiyilverbrückten Poly(ferrocenylen)en (**X**)

mit hohem Molekulargewicht umgesetzt werden zu können ($\bar{M}_n > 100\,000$ Da; Abb. 1.3.7).^[31] Alternativ dazu kann die ROP auch Übergangsmetall-katalysiert geführt werden.^[32]

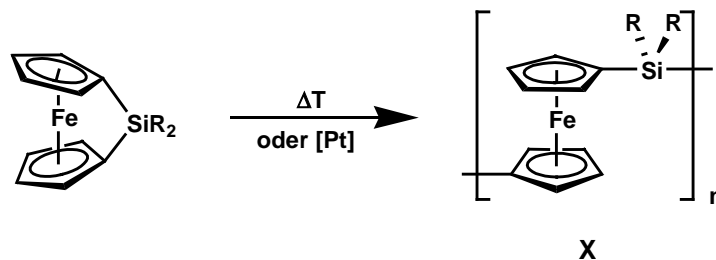


Abb. 1.3.7: Ringöffnungspolymerisation von SiR_2 -verbrückten [1]Ferrocenophanen ($R = \text{Alkyl}, \text{Alkoxy}, \text{Aryl}$).

Bis heute wurde eine Vielzahl an Hauptgruppenelement-verbrückten Poly(ferrocenyl)en mittels der ringöffnenden Polymerisation gewonnen. Als Brückenatome dienten dabei $\text{Si}^{[31]}$, $\text{Ge}^{[33]}$, $\text{Sn}^{[34,35]}$, $\text{P}^{[36]}$ und $\text{S}^{[37]}$.

1.4 Eine Substanzklasse mit besonderen Eigenschaften: Ferrocenhaltige Polymere

Betrachtet man die beschriebenen Synthesen für die Darstellung metallorganischer Polymere des Typs B, so fällt auf, dass vor allem solche Makromoleküle untersucht wurden, welche Ferroceneinheiten enthalten (**VI – X**). Die Sandwich-Verbindung Ferrocen besitzt aufgrund ihrer einzigartigen Bindungsverhältnisse für den Aufbau polymerer Strukturen ein besonders großes Potential. So ist die Drehung um die Achse $\text{COG-Fe-COG}'$ (COG : Schwerpunkt des Cyclopentadienylrings) nahezu ungehindert, was zu einer ausgeprägten konformationellen Flexibilität von Poly(ferrocen)en führt, welche wiederum einen entscheidenden Einfluss auf die mechanischen und morphologischen Eigenschaften des Polymers hat. Darüber hinaus sind die Cyclopentadienylringe z.B. über elektrophile Substitutionsreaktionen einfach zu derivatisieren, was den Zugang zu geeigneten monomeren Bausteinen für die Synthese polymerer Strukturen erleichtert. Ferrocen zeichnet sich – bedingt durch seine 18 Valenzelektronen – gegenüber vielen verwandten Übergangsmetall-Cyclopentadienyl-Verbindungen durch eine hohe Luft-, Wasser- und Thermostabilität sowie geringe Toxizität

aus.^[38] Das Eisenzentrum liegt im Grundzustand in einer Fe(II)-d⁶-*low-spin*-Konfiguration vor und kann unter Bildung des paramagnetischen Fe(III)-d⁵-*low-spin*-Zustandes oxidiert werden. Die Oxidation von Ferrocenderivaten verläuft meist reversibel, was die Attraktivität der Anwendung dieser organometallischen Spezies für die Synthese redoxaktiver Systeme erhöht. Bringt man eine Reihe von Ferrocenzentren in nahe Nachbarschaft zueinander, ist darüber hinaus kooperatives elektronisches und magnetisches Verhalten zu erwarten. Die Entwicklung solcher Polymere ist daher ein bedeutsames Forschungsgebiet, dessen Ziel darin besteht, Materialien mit neuartigen physikalischen und chemischen Eigenschaften zu erzeugen.

Elektrochemische Untersuchungen an den von *Manners et al.* dargestellten Silandiyl-verbrückten Poly(ferrocenyl)en (**X**) zeigten, dass die Ferroceneinheiten über die verbrückenden Siliciumatome hinweg miteinander in Wechselwirkung treten. Darüber hinaus kann durch partielle Oxidation, beispielsweise mit Iod, Leitfähigkeit entlang des Polymer-Rückgrates induziert werden.^[39]

Der Versuch einer Übertragung der ROP-Reaktion auf borverbrückte [1]Ferrocenophane (**XI**) wurde von *Manners* und *Braunschweig* im Jahr 2000 beschrieben (Abb. 1.4.1).^[40,41]

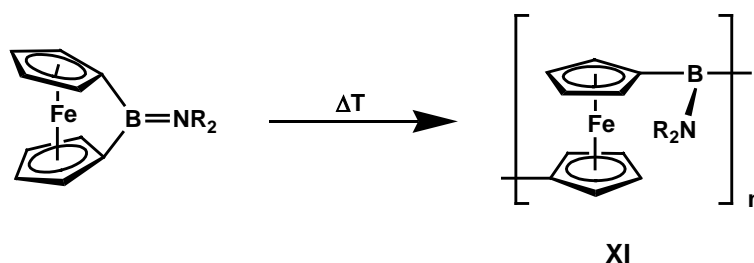


Abb. 1.4.1: Ringöffnungspolymerisation borverbrückter [1]Ferrocenophane.

In diesem Fall hat sich die Syntheseroute jedoch nicht bewährt. So ist der überwiegende Anteil des erhaltenen Materials in organischen Solventien unlöslich. Darüber hinaus ist man hinsichtlich der Substituenten an den Borzentren auf Amino-Funktionalitäten beschränkt.

Gerade die Synthese borverbrückter Poly(ferrocenyl)en ist jedoch von großem Interesse, da Bor in dieser Funktion einzigartige Eigenschaften aufweist. So existieren zwei stabile Koordinationsmodi, Dreifach- und Vierfachkoordination, die eine Vielzahl an Strukturen ermöglichen. Dreifach koordinierte Boratome tragen ein freies p_z-Orbital, welches zur Vermittlung elektronischer Wechselwirkungen zwischen benachbarten Ferroceneinheiten

dienen kann. sp^2 -hybridisierte Borzentren sind demnach als neutrale, isoelektronische Analoga zu Carbokationen anzusehen, so dass der Einbau von Borandiylbrücken in konjugierte Moleküle eine attraktive Route zu formal p-dotierten Systemen darstellt. Auf diese Art verbrückte Poly(ferrocenyl)en sollten, nach partieller Oxidation der Fe(II)-Zentren, eine ausgeprägte elektrische Leitfähigkeit zeigen und somit ein hohes Potential als „Molekulare Drähte“ besitzen. Eine Möglichkeit, den Konjugationspfad entlang des Polymerrückgrates gezielt zu unterbrechen und so die Leitfähigkeit „abzuschalten“, besteht in der Generierung von vierfach koordinierten Brückenatomen durch Adduktbildung an den Borzentren.

1.5 Aufgabenstellung

Ogleich die Klasse der borverbrückten Poly(ferrocenyl)en ein Reihe von interessanten Eigenschaften und Anwendungen erwarten lässt, fehlt bislang eine effiziente Syntheseroute. Im Rahmen von Vorarbeiten in unserer Forschungsgruppe ist es gelungen, zwei Kondensationsreaktionen zu identifizieren, welche monomere Ferrocenylborane in sehr guten Ausbeuten zu Diferrocenylboranen verknüpfen (**XII** und **XIII**; Abb. 1.5.1).^[42,43]

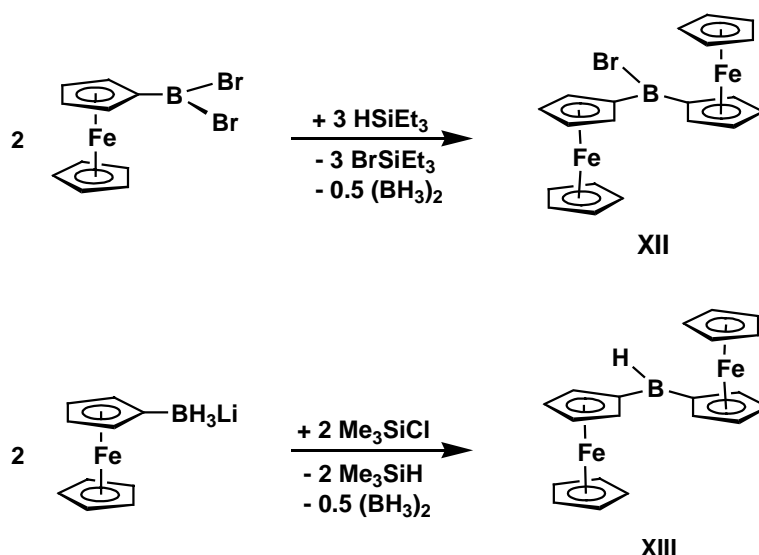


Abb. 1.5.1: Neu entwickelte Kondensationsreaktionen zu Diferrocenylboranen.

Die Übertragung dieser Reaktionen auf 1,1'-difunktionalisierte Ferrocenderivate könnte nun den Weg zu B-Br- bzw. B-H-verbrückten Poly(ferrocenylen)en eröffnen ($[-fc-B(Br)-]_n$ (**XIV**) und $[-fc-B(H)-]_n$ (**XV**); Abb. 1.5.2). Erste Versuche in dieser Hinsicht lieferten Materialien von vermutlich polymerem Charakter, die jedoch nicht eingehender untersucht worden waren.^[44]

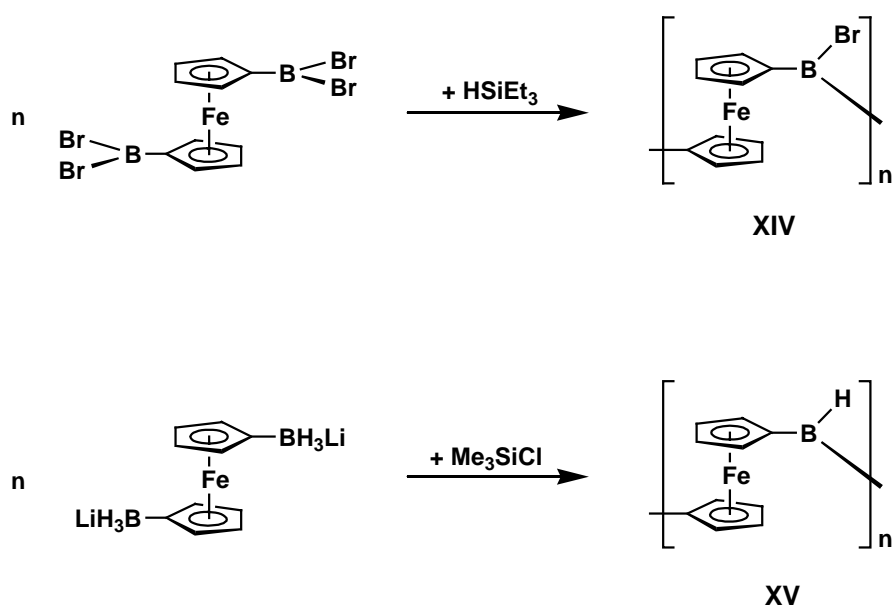


Abb. 1.5.2: Geplante Darstellung der borverbrückten Poly(ferrocenylen)e $[-fc-B(Br)-]_n$ (**XIV**) und $[-fc-B(H)-]_n$ (**XV**).

Die Verbindungen **XIV** und **XV** stellen besonders attraktive Zielmoleküle dar, da sie sich über geeignete Derivatisierungsreaktionen (nucleophile Substitution; Hydroborierung; Lewis-Säure-Base-Adduktbildung) in unterschiedlichste Poly(ferrocenylen)e mit dreifach oder vierfach koordinierten Borbrücken umwandeln lassen sollten (**XVI** und **XVII**; Abb. 1.5.3).

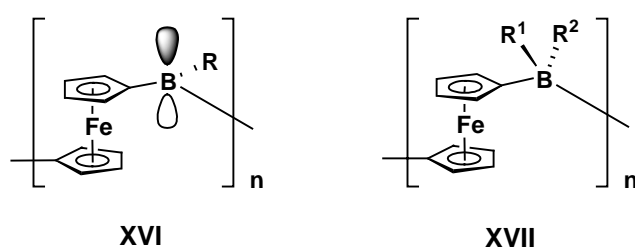


Abb. 1.5.3: Poly(ferrocenylen)e mit dreifach (**XVI**) bzw. vierfach (**XVII**) koordinierten Borzentren.

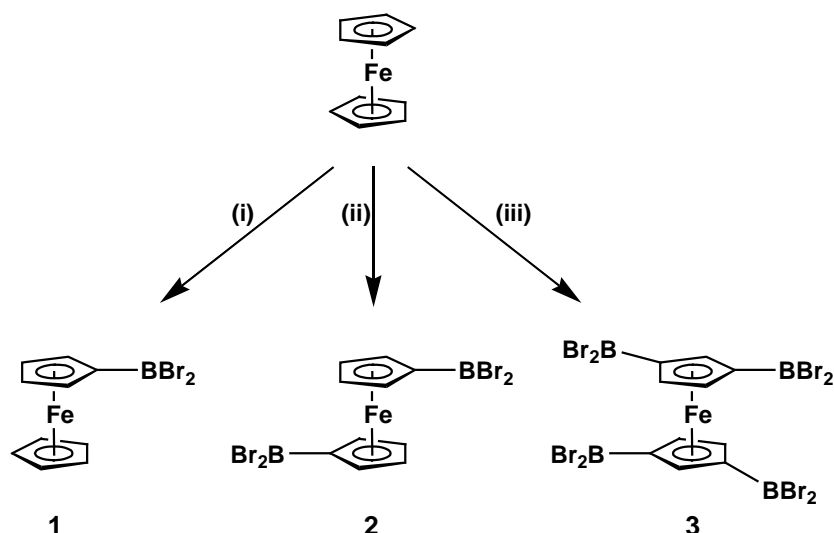
Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand zunächst darin, ausbeutestarke Derivatisierungsmöglichkeiten für die dinuclearen Modellsysteme **XII** und **XIII** zu erarbeiten. Weiterhin sollten die strukturellen, elektrochemischen und optischen Eigenschaften dieser Derivate analysiert werden, um charakteristische Merkmale borverbrückter Ferrocenylene grundlegend zu verstehen. Mit den erworbenen Kenntnissen galt es nachfolgend, analoge polymere Strukturen des Typs **XVI** und **XVII** ausgehend von **XIV** und **XV** zu synthetisieren und Molekulargewichtsbestimmungen mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) vorzunehmen. Die vollständig charakterisierten Systeme waren anschließend hinsichtlich ihrer optischen und elektrochemischen Eigenschaften zu studieren, wobei der Schwerpunkt auf der Untersuchung möglicher Eisen-Eisen-Wechselwirkungen entlang des Polymerrückgrates liegen sollte. In diesem Zusammenhang kam der Bestimmung des Einflusses der Substituenten R, R¹ und R² sowie der Ladung an den Verknüpfungseinheiten auf die elektronische Kommunikation der Metallatome eine besondere Bedeutung zu.

2. Mononucleare Modellsysteme

Polymere Systeme können aufgrund ihrer mehr oder weniger breiten Molgewichtsverteilung nicht als Moleküle definierter Größe beschrieben werden. Die Dispersität der Kettenlängen hat zur Folge, dass häufig NMR-spektroskopische, optische und elektrochemische Messungen schwer zu interpretierende Ergebnisse liefern. Um die grundlegenden Eigenschaften von polymeren Ferrocenylboranen besser zu verstehen, bietet es sich daher an, zunächst definierte mono- und dinucleare Modellsysteme zu synthetisieren und eingehend zu analysieren. Hierbei gilt es vor allem, die spektroskopischen Merkmale dieser Verbindungen aufzuklären. Die so erhaltenen Ergebnisse können als Referenzwerte für die Untersuchungen an Poly(ferrocenylen)en dienen und führen zu einer Erleichterung der Interpretation von Messergebnissen.

Als geeignete Edukte für die Synthese mononuclearer Modellverbindungen bieten sich Dibromborylferrocene an, welche erstmals von *Siebert et al.* beschrieben wurden und in ihrer Molekularstruktur eine metallorganische Einheit mit Lewis-sauren Borzentren vereinen.^[28] Die Synthese gelingt ausgehend von Ferrocen in einem Schritt durch Umsetzung mit der starken Lewis-Säure Tribromboran (BBr_3). In Abhängigkeit von der gewählten Stöchiometrie können gezielt ein, zwei oder vier BBr_2 -Substituenten eingeführt werden. FcBBr_2 (**1**; $\text{Fc} = (\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)$), $1,1'$ - $\text{fc}(\text{BBr}_2)_2$ (**2**; $\text{fc} = (\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$) und $1,1',3,3'$ - $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_3(\text{BBr}_2)_2)_2$ (**3**) sind daher gemäß Schema 2.1 in sehr guten Ausbeuten zugänglich.^[28-30]

Die hohe Reaktivität der B-Br-Bindung kann in nachfolgenden Derivatisierungsreaktionen genutzt werden, um an den Borzentren unterschiedlichste Substituenten einzuführen und somit ihre Lewis-Acidität gezielt zu modulieren (Kap. 2.1).



Schema 2.1: Synthese der mono-, di- und tetrasubstituierten Ferrocenylborane $FcBBr_2$ (**1**), $1,1'$ - $fc(BBr_2)_2$ (**2**) und $1,1',3,3'$ - $Fe(C_5H_3(BBr_2)_2)_2$ (**3**):
 (i) + 0.95 eq. BBr_3 , Hexan, $68^\circ C$, 6 h; (ii) + 2.5 eq. BBr_3 , Hexan, $68^\circ C$, 6 h; (iii) + 10 eq. BBr_3 , Heptan, $91^\circ C$, 48 h.

Bei der Untersuchung der Festkörperstrukturen von **1**, **2** und **3** hat sich gezeigt, dass die BBr_2 -Substituenten in Richtung des Eisenzentrums abgewinkelt sind.^[28-30] Als Maß für diese Abwinklung dient der Abknickwinkel α^* (Abb. 2.1), der als $\alpha^* = 180^\circ - \alpha$ definiert ist. α ist hierbei der Winkel, der vom Schwerpunkt (COG) des Cyclopentadienylrings, dem *ipso*-Kohlenstoff- und dem Boratom eingeschlossen wird.

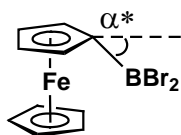


Abb. 2.1: Definition des Winkels α^* .

Das Ausmaß der Abwinklung verringert sich mit zunehmender Anzahl an BBr_2 -Substituenten. Während monoboryliertes Ferrocen (**1**) einen mittleren Winkel von $\alpha^* = 18.3^\circ$ aufweist (zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der Elementarzelle), zeigt die analoge disubstituierte Spezies **2** einen um die Hälfte niedrigeren Wert ($\alpha^* = 9.1^\circ$). Auch führt die Substitution von Bromsubstituenten durch π -Elektronendonoren (z. B. NR_2 , OR) zu einer

Verringerung von α^* . Diese Beobachtungen wurden auch durch quantenmechanische Rechnungen bestätigt, mit deren Hilfe die Molekülgeometrien von beispielsweise FcBMe_2 und $1,1'$ - $\text{fc}(\text{BMe}_2)_2$ in der Gasphase ermittelt wurden.^[45] Als Ursache für die Abwinklung der Borylsubstituenten wurde ursprünglich eine direkte Wechselwirkung zwischen gefüllten d-Orbitalen am Eisenzentrum mit dem leeren p_z -Orbital am Boratom angenommen.^[46] Die theoretischen Untersuchungen belegen nun, dass das Phänomen auf subtilere Mechanismen zurück zu führen ist. Anhand der Modellverbindung FcBH_2 ist eine topologische Analyse der Elektronendichteverteilung^[47] vorgenommen worden. Sie zeigt, dass kein bindungskritischer Punkt zwischen dem Eisen- und dem Boratom existiert. Die berechnete Struktur von FcBH_2 weist dennoch einen Abknickwinkel von $\alpha^* = 26.5^\circ$ auf, der nach detaillierter Untersuchung auf zwei Ursachen zurück zu führen ist. Zum einen konnten mehrere bindende Orbitalwechselwirkungen identifiziert werden, welche das leere p_z -Orbital am Bor, das p -Orbital am *ipso*-Kohlenstoffatom, d-Orbitale am Eisen und p -Orbitale des zweiten Cp-Rings einbeziehen. Zum anderen besteht eine anziehende elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Borylsubstituenten und dem gegenüberliegenden Cyclopentadienylsystem, die wesentlich zur Abwinklung der BR_2 -Gruppe(n) beiträgt.

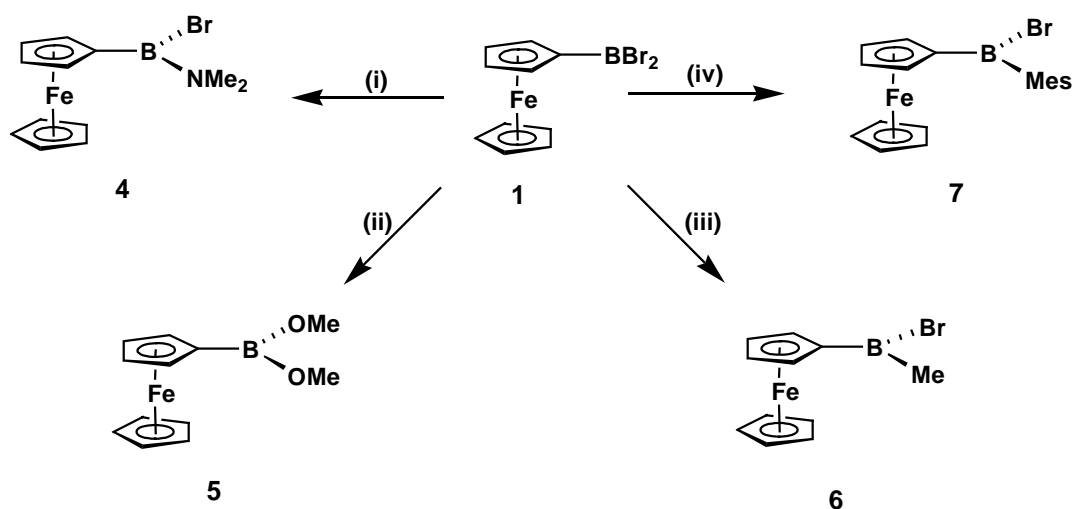
Diese Befunde sind von großer Relevanz für die Verwendung von Ferrocenylboranen als Bausteine für die Synthese leitfähiger Poly(ferrocenylen)e, da sie darauf hindeuten, dass durch die Wechselwirkung zwischen Eisen- und Boratomen eine Möglichkeit der Ladungsübertragung entlang des Polymerrückgrates gegeben ist.

2.1 Mononucleare Ferrocenylborane mit dreifach koordinierten Borzentren

Die chemische Natur der Gruppe R in Verbindungen des Typs FcBR_2 und $1,1'$ - $\text{fc}(\text{BR}_2)_2$ hat nicht nur einen entscheidenden Einfluss auf die Stabilität des Ferrocenylborangerüsts, über die Wahl der Substituenten kann zusätzlich die Elektronendichte im p_z -Orbital der Borzentren gezielt variiert werden. Setzt man hierbei Liganden mit hoher π -Donorfähigkeit ein, wie etwa Dimethylamino- oder Methoxygruppen, kommt es zu einer ausgeprägten Übertragung von Elektronendichte auf das Boratom. Alkoxysubstituierte Derivate zeichnen sich darüber hinaus durch besondere Hydrolysestabilität aus. Die Einführung von Alkyl- bzw. Arylresten resultiert in der Bildung einer gegenüber Hydrolyse relativ unempfindlichen B-C-Bindung.

Speziell der aromatische Mesitylring bietet dabei auch eine ausgezeichnete sterische Abschirmung des Boratoms.

Ferrocenylboranderivate mit den genannten Substituenten sind im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisiert worden. Die Verbindungen $\text{FcB}(\text{NMe}_2)\text{Br}$ (**4**), $\text{FcB}(\text{OMe})_2$ (**5**), $\text{FcB}(\text{Me})\text{Br}$ (**6**) und $\text{FcB}(\text{Mes})\text{Br}$ (**7**) sind nach den in Schema 2.1.1 gezeigten Reaktionen darstellbar. Alle diese Umsetzungen können unter analogen Bedingungen auch an $1,1'$ - $\text{fc}(\text{BBr}_2)_2$ durchgeführt werden.



Schema 2.1.1: Ausgewählte Derivatisierungsreaktionen ausgehend von FcBBr_2 (**1**): (i) + 1 eq. $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$, Toluol, $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$; (ii) + 2 eq. MeOSiMe_3 , Pentan, $-50^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$; (iii) + 1 eq. SnMe_4 , Chloroform, 61°C ; (iv) + $1/n$ eq. $[\text{MesCu}]_n$, Toluol, $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$.

Während es sich bei der Darstellung der Verbindungen **4**, **5** und **6** um publizierte Synthesen handelt,^[45,48] war das Mesitylderivat **7** bisher nicht bekannt. Durch Umsetzung von **1** mit einem Äquivalent Mesitylkupfer ($[\text{MesCu}]_n$, $n = 2,5$) gelang es, **7** in guten Ausbeuten zu erhalten.^[49]

Wie bereits beschrieben, eignet sich die Mesitylgruppe hervorragend, das Ferrocenylborangerüst kinetisch zu stabilisieren. Um zu überprüfen, inwiefern sich die Einführung von Mesityl-Substituenten auf die optischen und elektronischen Eigenschaften

substituierter Ferrocenylborane auswirken, wurden die Derivate $\text{FcB}(\text{Mes})\text{Br}$ (**7**),^[49] $1,1'$ - $\text{fc}(\text{B}(\text{Mes})\text{Br})_2$ (**8**)^[50] und $1,1'$ - $\text{fc}(\text{BMes}_2)_2$ (**9**)^[51] untersucht (Abb. 2.1.1).

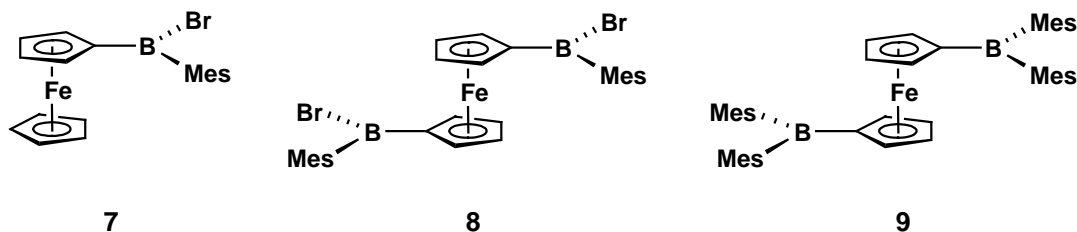
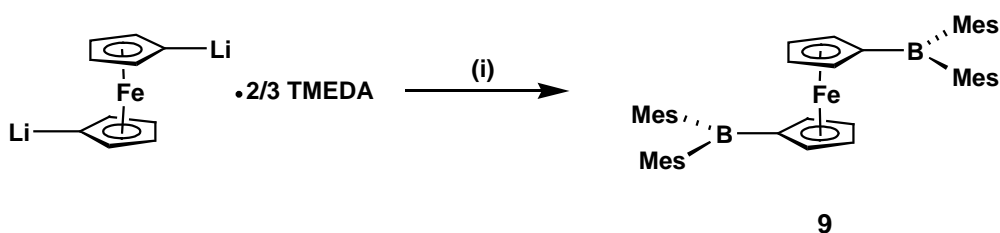


Abb. 2.1.1: Die Mesityl-substituierten Ferrocenylborane $\text{FcB}(\text{Mes})\text{Br}$ (**7**), $1,1'$ - $\text{fc}(\text{B}(\text{Mes})\text{Br})_2$ (**8**) und $1,1'$ - $\text{fc}(\text{BMes}_2)_2$ (**9**).

Sie unterscheiden sich einerseits hinsichtlich des Substitutionsmusters am Ferrocenkern, andererseits bezüglich der Anzahl der Mesitylgruppen an den Borzentren. An dieser Stelle ist anzumerken, dass die Einführung *eines* aromatischen Substituenten am Boratom unter Verwendung des metallorganischen Reagenzes Mesitylkupfer gelingt, das Derivat **9** sowie die Verbindung FcBMes_2 auf analogem Wege jedoch nicht darstellbar sind. Eine neue Route, ausgehend von $1,1'$ -Dilithioferrocen und Dimesitylborfluorid, liefert **9** hingegen in hohen Ausbeuten (Schema 2.1.2).^[51] Aufgrund der schlechten Zugänglichkeit von Monolithioferrocen (FcLi) konnte das monosubstituierte Analogon FcBMes_2 bislang nicht analysenrein isoliert werden.



Schema 2.1.2: Syntheseroute zu $1,1'$ - $\text{fc}(\text{BMes}_2)_2$ (**9**): (i) + 2 eq. Mes_2BF , Toluol, $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$.

Verbindung **9** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/acd$ (Abb. 2.1.2).^[52] Das Molekül besitzt eine zweizählige Drehachse, welche parallel zu den ekliptisch angeordneten

Cyclopentadienylingen durch Fe(1) verläuft. Die Cp-Ringe schließen einen Diederwinkel von 10.6° ein. Entgegen den Erwartungen sind die Borylgruppen nicht in Richtung des Eisenzentrums abgewinkelt, sondern um einen Wert von $\alpha^* = -9.3^\circ$ in die entgegengesetzte Richtung aus der Ebene der Cyclopentadienylinge herausgehoben. Dieser Effekt ist höchstwahrscheinlich dem großen räumlichen Anspruch der BMes_2 -Substituenten zuzuschreiben.

Die Koordinationsgeometrie um B(1), C(1), C(11) und C(21) ist annähernd trigonal planar [C(1)-B(1)-C(11) = $120.6(6)^\circ$; C(1)-B(1)-C(21) = $119.7(6)^\circ$; C(11)-B(1)-C(21) = $119.4(5)^\circ$; Summe der Winkel an B(1) = 359.7°]. Die Bindungslängen der Bor-C_{ipso}-Bindungen variieren von 1.544 Å bis hin zu 1.612 Å [B(1)-C(1) = 1.544(9) Å; B(1)-C(11) = 1.612(9) Å; B(1)-C(21) = 1.592(9) Å]. Die Tatsache, dass die Bor-Mesityl-Bindungen B(1)-C(11) und B(1)-C(21) im Vergleich zur Bor-Cp-Bindung B(1)-C(1) deutlich verlängert sind, deutet ebenfalls auf eine sterische Überlastung hin. Aus der Ebene B(1)-C(1)-C(11)-C(21) sind die Mesitylsubstituenten um 59.5° [C(11)-C(12)-C(13)-C(14)-C(15)-C(16)] bzw. 81.9° [C(21)-C(22)-C(23)-C(24)-C(25)-C(26)] herausgedreht; der Diederwinkel zwischen den Mesitylringen beträgt 65.6° .

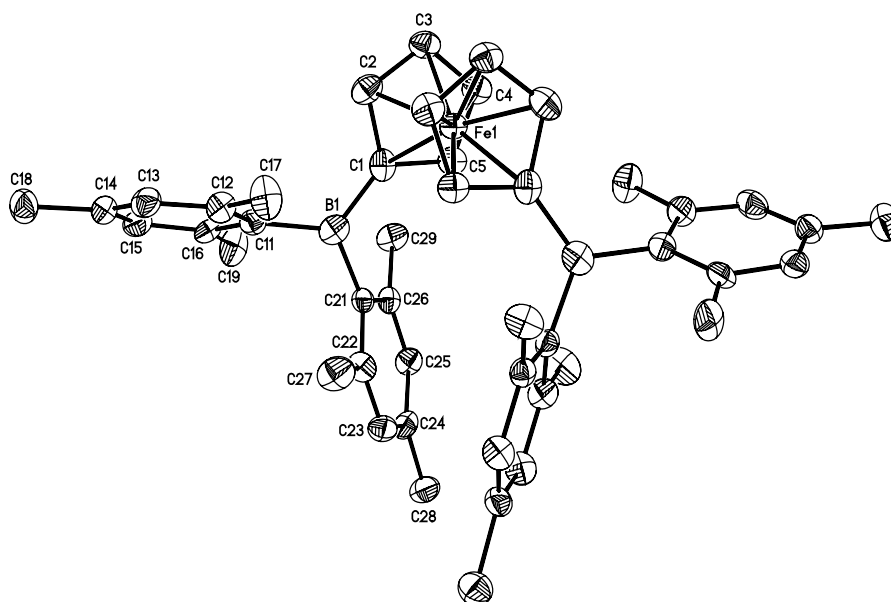


Abb. 2.1.2: Festkörperstruktur von $1,1'$ - $\text{fc}(\text{BMes}_2)_2$ (**9**). Die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

Die drei Ferrocenylborane **7** bis **9** wurden mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht und zeigen jeweils zwei Absorptionsbanden, wobei die bei der niedrigeren Wellenlänge stets von größerer Intensität ist als diejenige bei höherer Wellenlänge (Tab. 2.1.1). Beide Banden sind spinerlaubten d-d-Übergängen am Eisen(II)zentrum zuzuordnen.^[53]

	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [M ⁻¹ cm ⁻¹]
7	353	1600
	473	963
8	296	2000
	454	328
9	420	2559
	531	2082
FcH	326	35
	440	53

Tab. 2.1.1: Absorptionsmaxima λ_{\max} und Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max} von **7** – **9** (0.1 mM in CH₂Cl₂) und FcH (1 mM in CH₂Cl₂).

Die Absorptionsbanden der vierfach mesitylierten Spezies **9** liegen im Vergleich zu denen von **7** und **8** erwartungsgemäß bei deutlich höheren Wellenlängen, da es durch die Einführung eines zweiten elektronenziehenden Substituenten zu einer Ausdehnung der Ladungsdelokalisation kommt. Eine Gegenüberstellung der Spektren von **7** und **8** zeigt jedoch eine Blauverschiebung der Banden. Dieser Effekt ist bislang nicht verstanden, wurde jedoch schon zuvor in weniger ausgeprägter Form an anderen akzeptorsubstituierten Ferrocenderivaten beobachtet. So weist Monoacetylferrocen Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\max} = 226$ nm und 269 nm auf, welche durch die Einführung einer weiteren Acetylgruppe am zweiten Cp-Ring leicht zu niedrigeren Wellenlängen verschoben werden (1,1'-Diacetylferrocen: $\lambda_{\max} = 224$ nm und 262 nm).^[54]

Aus den Ergebnissen der UV-Vis-Spektroskopie lässt sich ableiten, dass sowohl die Anzahl der Borylsubstituenten als auch die Elektronendichte an den Borzentren einen entscheidenden Einfluss auf die elektronischen und damit optischen Eigenschaften der untersuchten Substanzen hat. Dies ist vor allem in Hinblick auf die Verwendung der beschriebenen

Verbindungen zum Aufbau polymerer Strukturen von Bedeutung, da sich dadurch die elektronischen Merkmale der Makromoleküle gezielt einstellen lassen.

2.2 Mononucleare Ferrocenylboranaddukte und Ferrocenylboronium- ionen mit vierfach koordinierten Borzentren

Im vorangegangenen Kapitel wurden Ferrocenylborane mit trigonal koordinierten Borzentren beschrieben. Diese weisen ein freies p-Orbital am Boratom auf, dessen Elektronendichte durch die Natur der Substituenten beeinflusst wird. Führt man nun eine Tetrakoordination am Boratom herbei, kommt es zur vollständigen Besetzung des p-Orbitals und somit zu einer erhöhten Beständigkeit der Systeme. Werden zweizählige Liganden eingesetzt, führt der Chelateffekt zu einer zusätzlichen Stabilisierung, so dass die erhaltenen Verbindungen teilweise sogar in wässriger Lösung gehandhabt werden können. Als Chelatliganden bieten sich stickstoffhaltige Systeme an, welche Lewis-Säure-Base-Addukte mit den Borzentren bilden. Werden 2,2'-Bipyridylderivate des Typs **10** (Abb. 2.2.1) mit Halogenboranen umgesetzt, bilden sich kationische Addukte. Um den Einfluss der Formalladungen an den sp^3 -hybridisierten Boratomen auf die elektrochemischen und optischen Eigenschaften der Gesamtmoleküle zu studieren, ist es notwendig, Moleküle unterschiedlicher Gesamtladung zu untersuchen. Für die Synthese neutraler Produkte können negativ geladene Pyridylindolyl-Derivate (wie beispielsweise [**11**]⁻, Abb. 2.2.1) eingesetzt werden.

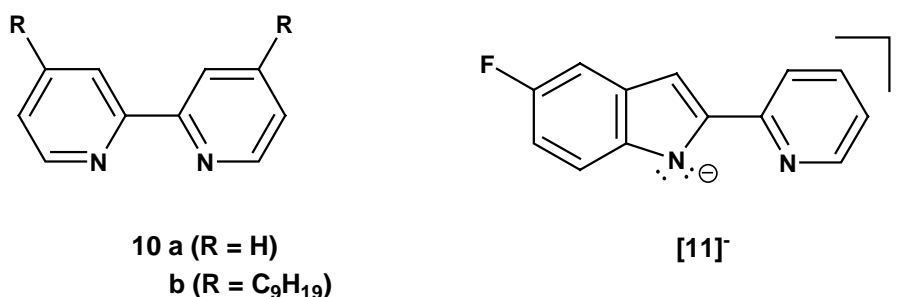


Abb. 2.2.1: Stickstoffhaltige Chelatliganden: 2,2'-Bipyridylderivate (**10**) und 5-Fluoro-2-(2'-pyridyl)indolyl ([**11**]⁻).

Ferrocenhaltige Bipyridylboroniumionen des Typs $[\text{FcB}(2,2'\text{-bipy})\text{Me}]^+$ (**[12]**⁺; 2,2'-bipy = 2,2'-Bipyridyl) und $[1,1'\text{-fc}(\text{B}(2,2'\text{-bipy})\text{Me})_2]^{2+}$ (**[13]**²⁺) sowie ein ansa-verbrücktes Ferrocenophan (**[14]**²⁺) (Abb. 2.2.2) wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe *Roskos* bereits eingehend hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften untersucht.^[55,56] Da die Bipyridyleinheit als Elektronenakzeptor, der Fe(II)-Kern hingegen als Elektronendonator wirkt, sollten sich solche Systeme durch das Auftreten von Charge-Transfer-Phänomenen auszeichnen.

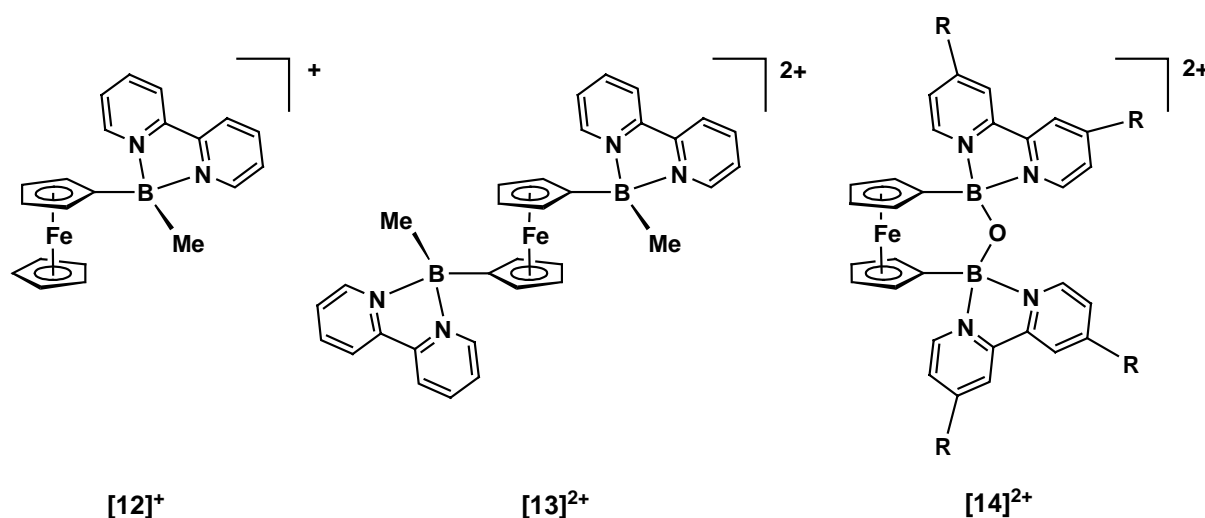


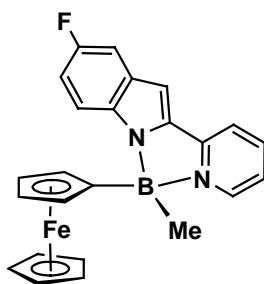
Abb. 2.2.2: Bipyridylboronium-Kationen: $[\text{FcB}(2,2'\text{-bipy})\text{Me}]^+$ (**[12]**⁺), $[1,1'\text{-fc}(\text{B}(2,2'\text{-bipy})\text{Me})_2]^{2+}$ (**[13]**²⁺) und ein B-O-B ansa-verbrücktes Ferrocenophan (**[14]**²⁺; R = C₉H₁₉).

Tatsächlich zeigen die luft- und wasserstabilen Bromid- bzw. Hexafluorophosphat-Salze der Verbindungen **[12]**⁺ bis **[14]**²⁺ in Lösung eine tiefviolette Farbe. Im UV-Vis-Spektrum tritt jeweils eine entsprechende Absorptionsbande im Bereich von 500 nm mit Extinktionskoeffizienten zwischen 480 und 700 M⁻¹ cm⁻¹ auf, die in der Tat als Charge-Transfer-Bande anzusprechen ist, wie mittels Femtosekunden-Laserspektroskopie nachgewiesen werden konnte.^[56]

Cyclovoltammetrische Messungen zeigten in allen Fällen eine reversible Oxidation, welche dem Übergang vom Fe(II)- zum Fe(III)-Zustand zugeordnet werden kann (**[12]**⁺: E^{o'} = 0.42 V; **[13]**²⁺: E^{o'} = 0.41 V; **[14]**²⁺: E^{o'} = 0.57 V). Ferner finden zwei (**[12]**⁺, **[13]**²⁺) bzw. vier (**[14]**²⁺) reversible Reduktionsvorgänge statt, die an den peripheren B(2,2'-bipy)Me-Gruppen

zentriert sind ($[12]^+$: $E^{\circ\prime} = -0.99 \text{ V}, -1.79 \text{ V}$; $[13]^{2+}$: $E^{\circ\prime} = -1.00 \text{ V}, -1.82 \text{ V}$; $[14]^{2+}$: $E^{\circ\prime} = -0.80 \text{ V}, -0.93 \text{ V}, -1.55 \text{ V}, -1.67 \text{ V}$).^[55, 57] Die großen Differenzen zwischen den Potentialen des jeweiligen Oxidationsvorgangs und dem ersten Reduktionsvorgang von etwa 1.4 V zeigen, dass die beschriebenen Verbindungen noch keine idealen Charge-Transfer-Systeme darstellen.

Um die strukturellen, optischen und elektrochemischen Eigenschaften von *neutralen* Addukten näher zu untersuchen, wurde im Rahmen dieser Arbeit das Ferrocenylboran $\text{FcB}(\text{Me})\text{Br}$ (**6**) mit dem Natriumsalz von $[11]^-$ umgesetzt.^[42] Diese Reaktion erfolgt bei Raumtemperatur bereitwillig und resultiert in der Bildung von $\text{FcB}(5\text{-F-PyInd})\text{Me}$ (**15**), welches als neutrales Analogon zu $[12]^+$ angesehen werden kann und ebenso eine hohe Hydrolysestabilität aufweist (5-F-PyInd = 5-Fluoro-2-(2'-pyridyl)indolyl; Abb. 2.2.3).



15

Abb. 2.2.3: Neutrales Ferrocenylboran $\text{FcB}(5\text{-F-PyInd})\text{Me}$ (**15**).

Die Festkörperstruktur von **15** wurde mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelt (Abb. 2.2.4). Die Verbindung enthält ein chirales Borzentrum und kristallisiert als Racemat in der achiralen Raumgruppe $P2_1/c$.^[42] Das Borzentrum ist verzerrt tetraedrisch von vier Substituenten umgeben, wobei der Pyridylindolyl-Ligand eine dative Bindung $[\text{B}(1)\text{-N}(11) = 1.633(4) \text{ \AA}]$ und eine kovalente Bindung $[\text{B}(1)\text{-N}(21) = 1.565(4) \text{ \AA}]$ ausbildet. Die Bor-Pyridyl-Bindung $\text{B}(1)\text{-N}(11)$ ist senkrecht zur Ebene des Cyclopentadienyl-Liganden ausgerichtet $[\text{C}(32)\text{-C}(31)\text{-B}(1)\text{-N}(11) = 86.3(3)^\circ]$, während die zweite Bor-Stickstoff-Bindung nahezu in dieser Ebene liegt $[\text{C}(32)\text{-C}(31)\text{-B}(1)\text{-N}(21) = -13.8(4)^\circ]$.

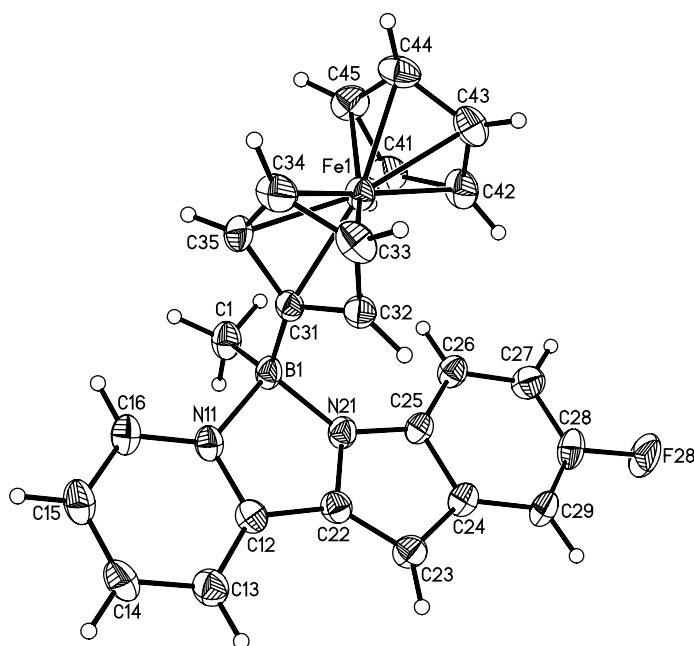


Abb. 2.2.4: Struktur von *FcB(5-F-PyInd)Me* (**15**) im Kristall. Die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Der freie Ligand **11** ist literaturbekannt und wird dank seiner ausgeprägten Absorption und Emission im UV- und im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums als Chromophor für lumineszierende Materialien eingesetzt.^[58] Er zeigt in Lösung eine starke Absorptionsbande bei 328 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 34400 \text{ M}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.^[59] Auch das ferrocenhaltige Addukt **15** weist eine intensive Absorption im UV-Vis-Bereich auf, mit Banden bei 254 nm ($\varepsilon = 16500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 370 nm ($\varepsilon = 14600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), sowie einer Schulter bei 310 nm ($\varepsilon = 7100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; Abb. 2.2.5).

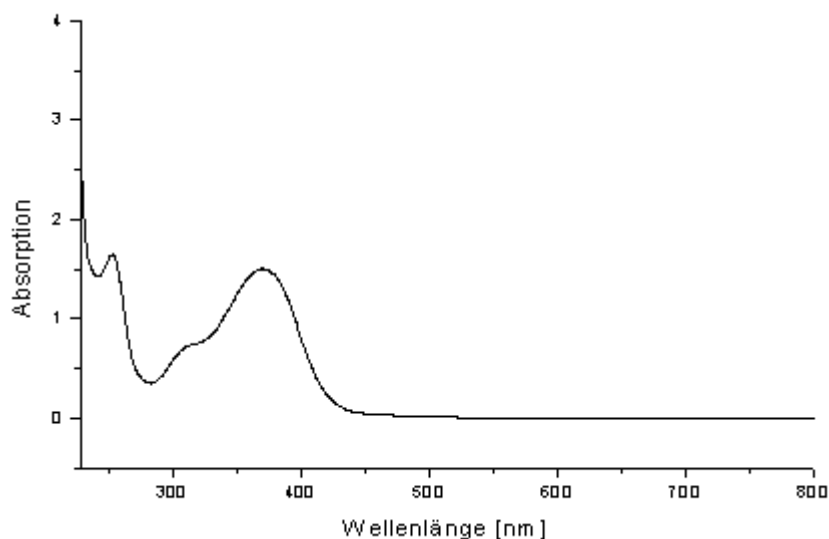


Abb. 2.2.5: UV-Vis-Absorptionsspektrum von **15** in CH_2Cl_2 (0.1 mM).

In diesem Zusammenhang bietet sich eine Gegenüberstellung mit dem metallfreien Benzolderivat $1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{B}(5\text{-F-PyInd})\text{Me})_2$ an.^[59] Das UV-Vis-Absorptionsspektrum dieser Verbindung besitzt eine Absorptionsbande bei 362 nm ($\epsilon = 25300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) mit einer Schulter bei 310 nm. Die ähnliche Lage dieser Bande und ihrer Schulterbande in sowohl dem ferrocen- als auch dem benzolbasierten Addukt gibt einen Hinweis darauf, dass die genannten Absorptionen durch ligandzentrierte Elektronenübergänge hervorgerufen werden. Der Vergleich des Spektrums von **15** mit den Banden von Ferrocen im nahen UV-Bereich, welche von *Gray et al.* Ligand-zu-Metall-Übergängen zugeordnet werden,^[53] legt zusätzlich nahe, dass die Absorption bei 254 nm ihren Ursprung in einem Elektronenübergang am Ferrocenkern hat.

Mittels cyclovoltametrischer Messungen wurde untersucht, inwiefern sich die Adduktbildung am Borylsubstituenten auf das elektrochemische Verhalten des Eisenzentrums in **15** auswirkt.^[42] Das Cyclovoltammogramm zeigt einen reversiblen Redoxvorgang bei einem Potential $E^{\circ'} = -190 \text{ mV}$. Ein Vergleich mit dem Redoxpaar FcH/FcH^+ , welchem als Referenzsystem ein Potential von $E^{\circ'} = 0.0 \text{ mV}$ zugeordnet wird, demonstriert, dass **15** leichter zu oxidieren ist als freies Ferrocen. Auch gegenüber Verbindung FcBMe_2 ($E^{\circ'} = 90 \text{ mV vs. FcH}/\text{FcH}^+$),^[44] welche eine elektronenziehende dreifach koordinierte Dialkylborylgruppe trägt, ist eine deutliche Verschiebung zu kathodischerem Potential erkennbar. Diese experimentellen Ergebnisse können mit der Übertragung zusätzlicher

Elektronendichte auf das Ferrocengerüst durch Einführung des elektronenreichen Pyridylindolyl-Liganden am Borzentrum erklärt werden.

Auch auf chemischem Wege gelang die Oxidation von **15** unter Verwendung von AgBF_4 als Oxidationsmittel (Abb. 2.2.6).^[60] Dabei wurde die paramagnetische Fe(III)-Spezies $[\mathbf{15}]\text{BF}_4$ generiert, welche die für Ferroceniumionen typische blau-grüne Färbung aufweist. Die Reduktion von $[\mathbf{15}]\text{BF}_4$ war durch Zugabe von Hydrazin-Hydrat möglich^[61] und resultierte in der Rückbildung des unzersetzten Addukts **15**, wie mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen eindeutig bestätigt wurde.

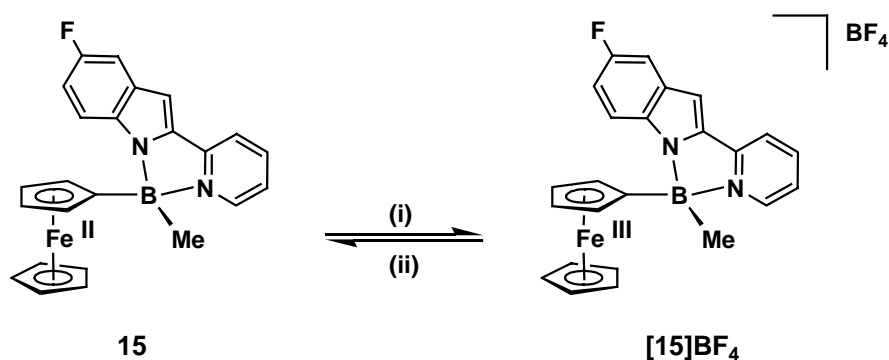
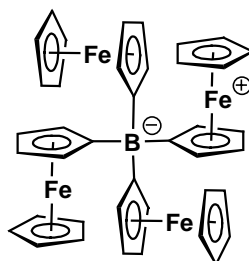


Abb. 2.2.6: Reversible Oxidation von **15**: (i) + 1 eq. AgBF_4 , Toluol/THF, $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$; (ii) + $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, THF, RT.

3. Dinucleare Modellsysteme

Die Verknüpfung einzelner Ferroceneinheiten zu dimeren bzw. oligomeren Strukturen liefert Systeme, in welchen mehrere Metallzentren in naher Nachbarschaft vorliegen. Dies ist die Voraussetzung für kooperative Wechselwirkungen zwischen den Eisenatomen, die zu außergewöhnlichen Eigenschaften der betreffenden Verbindungen führen können. Das Auftreten solcher Effekte ist jedoch nicht nur von der Nähe der Metalle zueinander abhängig, sondern auch von der Natur der verbrückenden Einheiten. Werden dreifach koordinierte Boratome als verknüpfende Elemente eingesetzt, ist eine besonders effiziente Vermittlung elektronischer Kommunikation zu erwarten, da sie aufgrund ihres leeren p-Orbitals in Konjugation mit dem π -System der benachbarten Cyclopentadienylringe treten können. Die Eignung von sp^2 -hybridisierten Boratomen als Übermittler von Ladungsträgern konnte bereits für Organoborpolymere sowie für Trovacenylboransysteme gezeigt werden.^[62,63]

Auch durch tetrakoordinierte Borzentren verbundene Ferroceneinheiten sind nicht notwendigerweise vollständig voneinander isoliert, wie *Hedberg* und *Kistenmacher* am Beispiel der gemischtvalenten Verbindung Ferricenyltris(ferrocenyl)borat (**XVIII**; Abb. 3.1) gezeigt haben.^[64]



XVIII

Abb. 3.1: Zwitterionische Verbindung **XVIII** (die gezeigte Darstellung repräsentiert eine der vier möglichen Ladungsverteilungen).

Obwohl die Ferroceneinheiten in **XVIII** chemisch äquivalent sind, zeigen elektrochemische Untersuchungen vier separate Redoxwellen. Dieser Befund kann nur über eine Wechselwirkung der Eisenzentren erklärt werden. Die Annahme wird unterstützt durch die Anwesenheit einer breiten Charge-Transfer-Bande im elektronischen Absorptionsspektrum bei 900 bis 2200 nm.^[64]

Bislang wurden in der Literatur mehrere unterschiedliche Ansätze zur Synthese borverbrückter Oligoferrocene diskutiert. So bietet die Adduktbildung zwischen Lewis-sauren Borzentren und Lewis-basischen Stickstoffatomen eine Möglichkeit, Ferrocenylgruppen zu dinuclearen Systemen anzuordnen. Strukturen diesen Typs mit tetrakoordinierten Borbrücken wurden im Arbeitskreis *Wagner* bereits erfolgreich entwickelt (**XIX**; Abb. 3.2), zeigen jedoch aufgrund der relativ großen Abstände zwischen den Ferroceneinheiten in der Regel keine Metall-Metall-Wechselwirkungen.^[27]

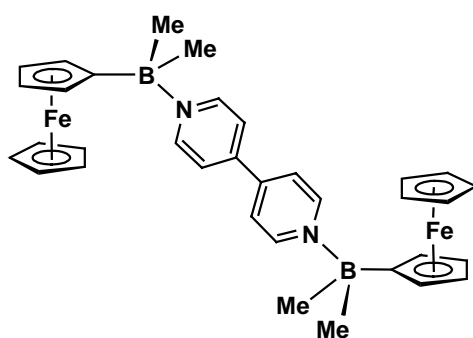
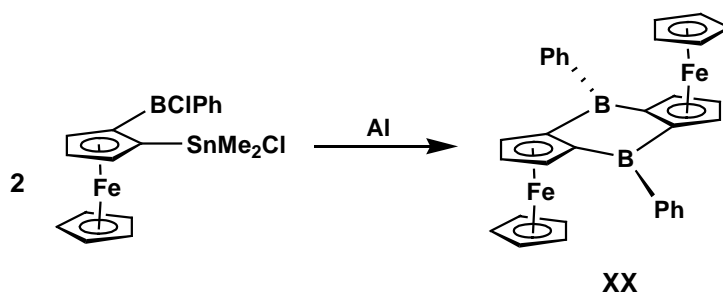
**XIX**

Abb. 3.2: Lewis-Säure-Base-Addukt zwischen 4,4'-Bipyridyl und $FcBMe_2$.

Eine metallvermittelte Route zu einem 1,2-diborylierten Bisferrocen wurde kürzlich von *Jäkle et al.* beschrieben.^[65] Durch Umsetzung eines 1-Stannyl-2-borylferrocens mit Aluminium bildet sich der Diboracyclus **XX** (Schema 3.1), welcher zwei über trigonale Borzentren verbrückte Ferrocenyleinheiten enthält. Die Verbindung zeigt eine ausgeprägte elektronische Kommunikation zwischen ihren beiden Ferrocenylgruppen; zudem können konformationelle Änderungen des Molekülgerüsts sowohl durch Redoxprozesse als auch durch Adduktbildung mit Nucleophilen ausgelöst werden.



Schema 3.1: Aluminiumvermittelte Bildung des Diboracyclus **XX** (nach *Jäkle*).^[65]

Eine dritte vielversprechende Syntheseroute, die ebenfalls auf einer Kondensationsreaktion basiert, wurde wiederum in der Arbeitsgruppe *Wagner* entdeckt und wird nachfolgend näher erläutert.

3.1 Untersuchungen zur Kondensationsreaktion von FcBBr_2 mit HSiEt_3

Wird monoboryliertes Ferrocen (**1**) in Toluol mit Triethylsilan (HSiEt_3) behandelt, findet eine Kondensationsreaktion unter Abspaltung von Diboran ($(\text{BH}_3)_2$) statt, die zur Bildung von Bromdiferrocenylboran (Fc_2BBr ; **23**) in hoher Reinheit und sehr guten Ausbeuten führt (Abb. 3.1.1).^[51]

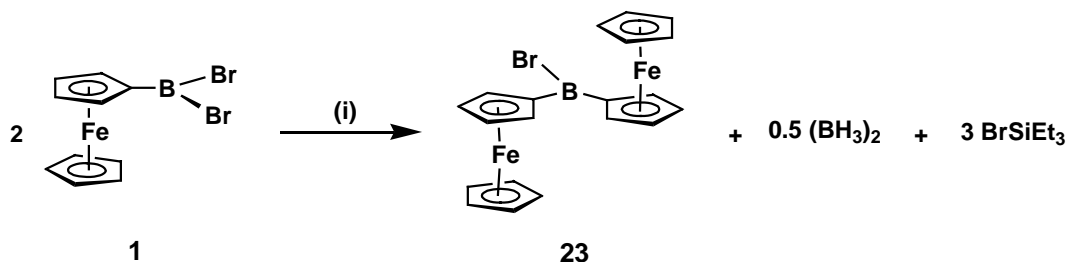
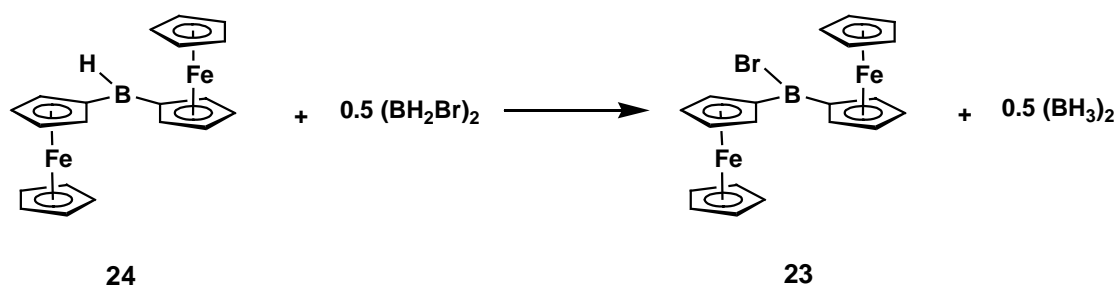


Abb. 3.1.1: Bildung von Bromdiferrocenylboran (**23**): (i) + 3 eq. HSiEt_3 ,
Toluol, $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$.

Um den Mechanismus dieser Reaktion aufzuklären, wurden sowohl NMR-spektroskopische Untersuchungen als auch quantenchemische Rechnungen durchgeführt.^[51] Die NMR-Experimente zeigten, dass für eine quantitative Umsetzung von FcBBr_2 zu Fc_2BBr mindestens 1.5 Äquivalente Triethylsilan notwendig sind. Im Laufe der Reaktion werden ein halbes Äquivalent Diboran sowie Triethylbromsilan freigesetzt. Diferrocenylboran (Fc_2BH) entsteht unter diesen Bedingungen nicht.

Ein detaillierteres Bild des Reaktionsmechanismus ließ sich aus DFT-Rechnungen gewinnen, wobei zur Vereinfachung Triethylsilan in den Berechnungen durch Trimethylsilan ersetzt wurde. Die Reaktion beginnt mit einer konzertierten Bromid-Hydrid-Austauschreaktion zwischen FcBBr_2 (**1**) und HSiMe_3 unter Bildung von $\text{FcB}(\text{H})\text{Br}$. Ausgehend von diesem Zwischenprodukt sind zwei mögliche Reaktionspfade über isomere cis- bzw. trans- $(\mu\text{-H})(\mu\text{-C})$ -verbrückte Dimere identifiziert worden, die zur Bildung des Produkts Fc_2BBr (**23**) unter

Eliminierung eines halben Äquivalents $(\text{BH}_2\text{Br})_2$ führen. Alternativ kann das Zwischenprodukt $\text{FcB}(\text{H})\text{Br}$ durch Aufnahme eines zweiten Hydridions in Ferrocenylboran FcBH_2 überführt werden, welches ebenfalls über eine Dimerisierungsreaktion in Fc_2BH (**24**) übergeht. Die Tatsache, dass diese Verbindung experimentell nicht nachgewiesen werden konnte, ist über eine anschließende Bromid-Hydrid-Austauschreaktion zu erklären (Schema 3.1.1). Diese überführt **24** in das beobachtete Produkt **23** unter gleichzeitiger Bildung von $(\text{BH}_3)_2$, welches als thermodynamische Senke fungiert.



Schema 3.1.1: Bildung von Fc_2BBr (**23**) aus Fc_2BH (**24**) und $(\text{BH}_2\text{Br})_2$.

Der Reaktionsmechanismus der silanvermittelten Kondensation von FcBBr_2 ist somit vollständig aufgeklärt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass (i) die Gesamtreaktion $2 \text{FcBBr}_2 + 3 \text{HSiMe}_3 \rightarrow \text{Fc}_2\text{BBr} + 0.5 (\text{BH}_3)_2 + 3 \text{BrSiMe}_3$ exotherm verläuft ($\Delta G_{\text{R}} = -26.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) und dass (ii) alle konkurrierenden Reaktionspfade in die alleinige Bildung des experimentell beobachteten Produkts **23** münden.

Aufgrund der hohen Reaktivität der B-Br-Bindung eignet sich Verbindung **23** hervorragend für weitere Derivatisierungen unter Bildung dreifach oder vierfach koordinierter Borzentren.

3.2 Dinucleare Ferrocenylborane mit dreifach koordinierten Borzentren

Dinucleare Ferrocenylborane mit dreifach koordinierten Borzentren können, wie oben beschrieben, ausgeprägte elektronische Kommunikation zwischen den Ferroceneinheiten aufweisen. Diese Wechselwirkung wird durch das leere p_z -Orbital am sp^2 -hybridisierten Boratom vermittelt und sollte in ihrem Ausmaß somit entscheidend von der Elektronendichte in diesem Orbital abhängen (Abb. 3.2.1). Damit kommt den elektronischen Eigenschaften des Substituenten R eine wichtige Rolle zu.

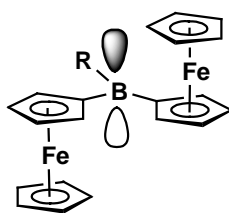
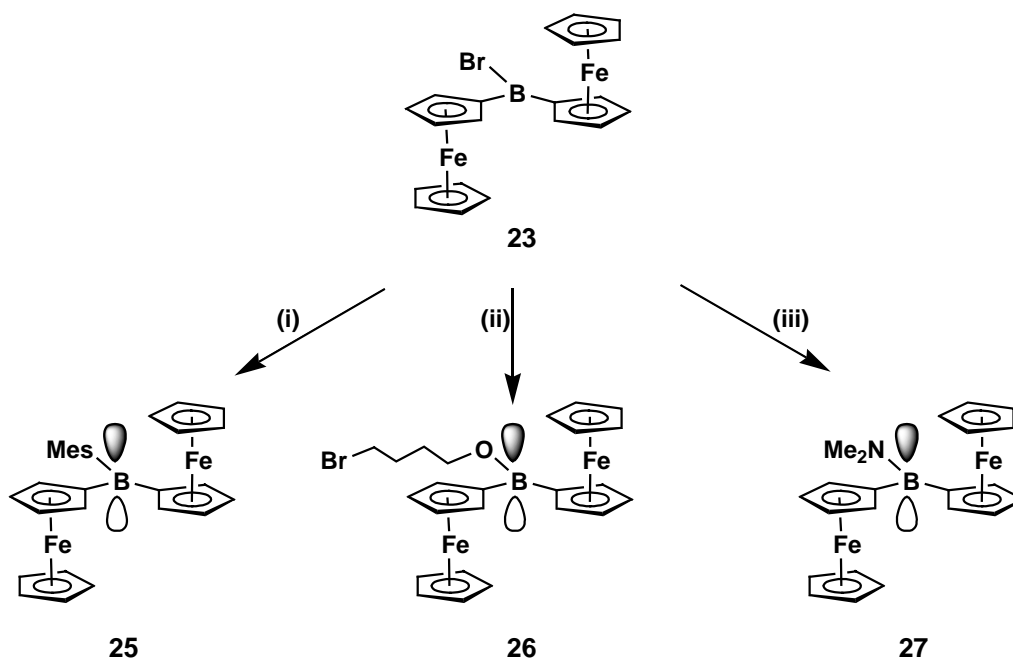


Abb. 3.2.1: *Diferrocenylboran mit dreifach koordiniertem Borzentrum und leerem p_z -Orbital.*

Ein zentrales Thema der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses des Substituenten R auf die Fe-Fe-Wechselwirkung von Oligo- und Poly(ferrocenyl)en. Für entsprechende Studien sind die Derivate Fc_2BMes (**25**),^[51] $\text{Fc}_2\text{B}(\text{ObuBr})$ (**26**)^[66] und $\text{Fc}_2\text{B}(\text{NMe}_2)$ (**27**)^[67] synthetisiert worden (Abb. 3.2.2), welche Substituenten unterschiedlicher π -Donorfähigkeit am Boratom tragen (bu = butylen-, $-(\text{CH}_2)_4-$).



Schema 3.2.1: Synthese der Diferrocenylborane Fc_2BMes (25), $Fc_2B(ObuBr)$ (26) und $Fc_2B(NMe_2)$ (27) mit dreifach koordinierten Borzentren: (i) + $1/n$ eq. $[MesCu]_n$, Toluol, RT; (ii) + exc. THF, $-78^\circ C \rightarrow RT$; (iii) + 1 eq. Me_2NSiMe_3 , Toluol, $-78^\circ C \rightarrow RT$.

Vergleicht man die Mesitylgruppe mit dem Alkoxy- und dem Aminosubstituenten, sollte der Arylring am wenigsten Elektronendichte auf das Borzentrum übertragen. Die Dimethylaminogruppe hingegen stellt einen sehr guten Donor dar, so dass sich der in Abb. 3.2.2 gezeigte Gang der Lewis-Aciditäten der Boratome ergibt.

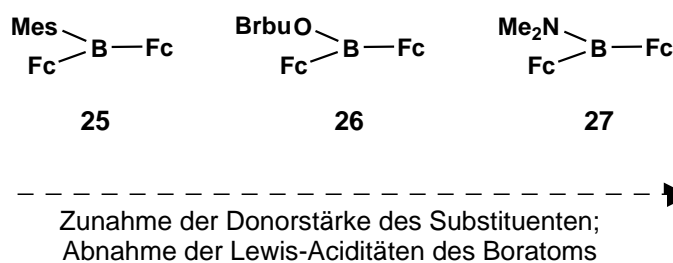


Abb. 3.2.2: Gang der Lewis-Aciditäten der Boratome in Verbindungen 25 – 27.

Verbindung **25** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Abb. 3.2.3).^[51] Das Borzentrum ist trigonal-planar von zwei Ferrocenyl- und einem Mesityl-Substituenten umgeben, wobei die Ferrocenylreste eine stufenförmige Anordnung aufweisen. Eine Untersuchung der Dihedralwinkel zwischen den substituierten Cyclopentadienylingen und der B(1)-C(1)-C(11)-C(31)-Ebene ergibt Werte von 21.8° (Cp-Ring C(11) bis C(15)) und 14.1° (Cp-Ring C(31) bis C(35)). Hieraus ist ersichtlich, dass eine ausgeprägte Überlappung zwischen dem leeren p-Orbital des Boratoms mit den π -Elektronenwolken der Cp-Ringe prinzipiell möglich ist. Der Arylring (C(1) bis C(6)) hingegen ist um 61.2° aus der Ebene B(1)-C(1)-C(11)-C(31) herausgedreht. In dieser Konformation ist eine substantielle Ladungsübertragung vom aromatischen π -System auf das Borzentrum auszuschließen.

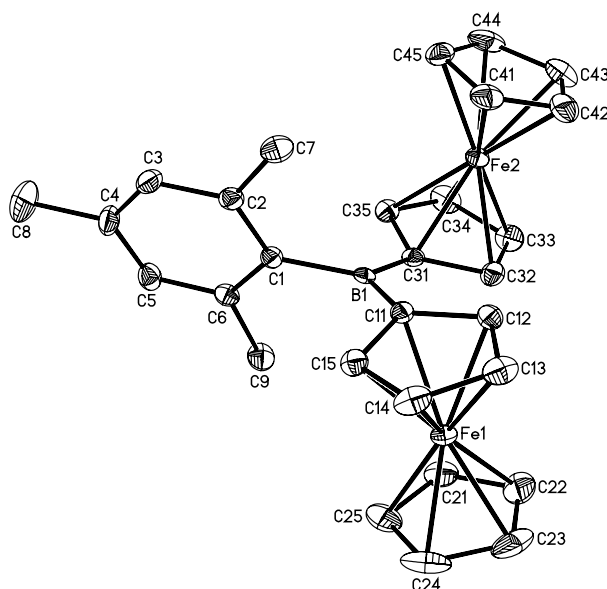


Abb. 3.2.3: Festkörperstruktur von **25**. Die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

Um die Einflüsse der unterschiedlichen Substituenten auf die Stärke der intramolekularen Eisen-Eisen-Wechselwirkungen zu überprüfen, wurden cyclovoltammetrische Messungen an den Diferrocenylboranen **25** bis **27** durchgeführt.^[51,66] Sind in einem System zwei chemisch äquivalente Metallzentren anwesend, gilt die Differenz ihrer Redoxpotentiale als Maß für ihre elektronische Interaktion. Die Kommunikation zwischen den metallischen Einheiten kann

dabei nach einem von *Robin* und *Day* etablierten Schema klassifiziert werden.^[68] In Klasse-I-Verbindungen existieren keine Wechselwirkungen zwischen den Redoxzentren, so dass die Moleküle die Eigenschaften isolierter Metallzentren zeigen. In Klasse-II-Systemen findet eine moderate elektronische Kommunikation statt, wohingegen diese in Klasse-III-Verbindungen eine starke Ausprägung zeigen.

Liegen zwei chemisch äquivalente Zentren vor, die keine Wechselwirkung zeigen (Klasse I), ist im Cyclovoltammogramm nur eine Redoxwelle zu beobachten. Die Anzahl der bei diesen Oxidationsvorgängen übertragenen Elektronen kann über Coulometrie bestimmt werden. Treten die beiden redoxaktiven Zentren hingegen in Wechselwirkung, werden anstatt eines Zweielektronenübergangs zwei Einelektronenübergänge bei unterschiedlichen Potentialen detektiert. Der Abstand der beiden Signale wird zur Klassifizierung von Verbindungen nach dem *Robin-Day*-Schema herangezogen.^[69] Er ist umso größer, je ausgeprägter die Kommunikation der Zentren ist. Potentialdifferenzen größer als 1000 mV sind charakteristisch für Klasse-III-Systeme; Werte zwischen 50 und 1000 mV werden von Klasse-II-Verbindungen gezeigt.

Im Falle des Mesitylderivats **25** beobachtet man zwei gut aufgelöste Redoxwellen gleicher Intensität, welche Merkmale chemischer Reversibilität aufweisen (Abb. 3.2.4 (a)). Die Elektronentransfers finden bei $E^{\circ\prime} = 45$ mV und $E^{\circ\prime} = 467$ mV statt und können Fe(II)-Fe(III)-Übergängen zugeordnet werden.^[51] Der Peak-zu-Peak-Abstand von $\Delta(E^{\circ\prime}) = 422$ mV deutet darauf hin, dass eine signifikante Wechselwirkung zwischen den beiden Eisenzentren besteht (*Robin-Day*-Klasse II). Somit hat die Oxidation der ersten Ferrocenyleinheit einen deutlichen Einfluss auf das Potential, bei dem die Oxidation der zweiten Einheit stattfindet.

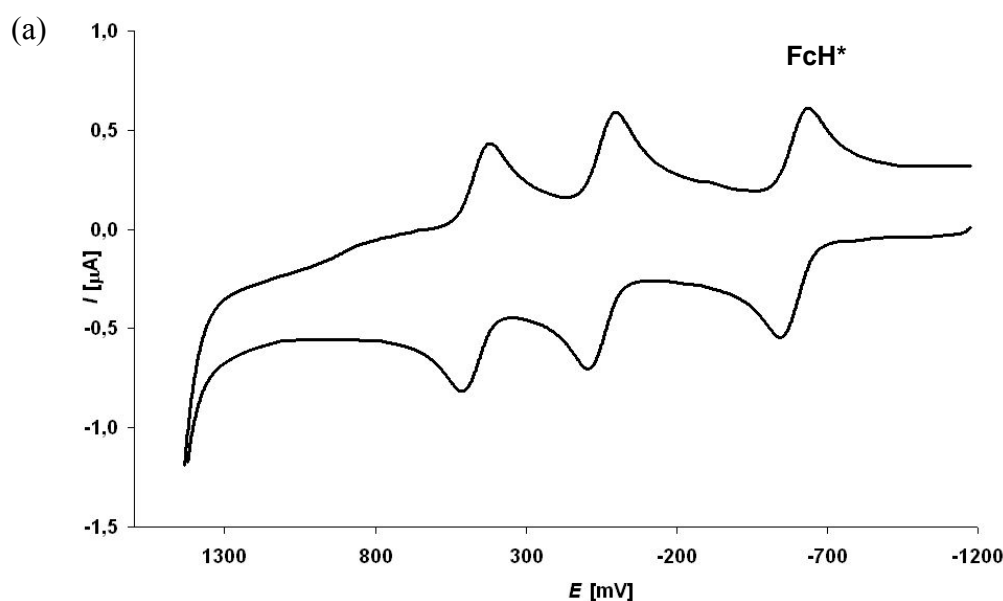
Das Cyclovoltammogramm der alkoxy-substituierten Spezies **26** zeigt ebenfalls Signale für zwei reversible Einelektronenübergänge ($E^{\circ\prime} = 17$ mV und $E^{\circ\prime} = 395$ mV; Abb. 3.2.4.(b)). Die Oxidationen erfolgen bei etwas niedrigeren Potentialen verglichen mit Diferrocenylmesitylboran (**25**); zudem ist die Potentialdifferenz von $\Delta(E^{\circ\prime}) = 378$ mV merklich geringer.^[66] Letzteres weist auf eine weniger stark ausgeprägte elektronische Kommunikation zwischen den Ferroceneinheiten in **26** im Vergleich zu **25** hin.

Die elektrochemischen Messungen an Diferrocenyl(dimethylamino)boran (**27**) liefern nur *einen* Peak, der jedoch sowohl im *forward scan* als auch im *reverse scan* eine Schulter aufweist (Abb. 3.2.4 (c)). Darüber hinaus ist keine vollständige Reversibilität gegeben: Die Oxidation erfolgt bei $E^{p,f} = -6.5$ mV, die anschließende Rückreduktion bei $E^{p,r} = -198.5$ mV, so dass sich eine Differenz von $\Delta(E^{p,f} - E^{p,r}) = 192$ mV ergibt. Dieser Wert ist deutlich größer

als im Falle des internen Standards Decamethylferrocen ($\Delta(E^{p,f} - E^{p,r}) = 117$ mV), bei dem es sich um ein reversibles Redoxsystem handelt. Die kathodische Verschiebung des Signals von **27** gegenüber **25** und **26** belegt, dass die Oxidation des Fe(II)-Zentrums in Anwesenheit des Aminosubstituenten deutlich leichter erfolgt. Die Abnahme der Redoxpotentiale für die erste Oxidationswelle in der Reihe **25** → **26** → **27** korreliert demnach mit dem Gang der Lewis-Aciditäten der Boratome (Abb. 3.2.2).

Das hier angegebene Redoxpotential von **27** kann jedoch nur eingeschränkt mit dem von **25** und **26** verglichen werden, da die Messungen an **25** und **26** mit $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^{[70]}$ als Leitsalz durchgeführt wurden, die an **27** jedoch unter Verwendung von $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$. Die unterschiedlichen Anionen können einen Einfluss sowohl auf die Lage und Form der Signale im Cyclovoltammogramm als auch auf die Peak-zu-Peak-Abstände haben, wie bereits am Mesitylderivat **25** beobachtet^[51] und schon zuvor an anderer Stelle beschrieben wurde.^[71]

Ein Vergleich zwischen Diferrocenylmesitylboran (**25**) und dem Brombutoxyderivat **26** ist jedoch ohne Vorbehalte möglich und zeigt deutlich den Einfluss des dritten Substituenten am Borzentrum auf die Wechselwirkung der beiden Eisenatome: Da der Mesitylring nicht an der Delokalisation von Ladungsdichte im Molekül beteiligt ist (siehe auch die Diskussion der Festkörperstruktur), dominiert die Konjugation zwischen dem formal leeren p-Orbital am Boratom und den Cyclopentadienyl- π -Systemen, so dass die Kommunikation der Metallzentren stark ausgeprägt ist. Im Gegensatz dazu ist die Alkoxygruppe in **26** in der Lage, mit der π -Bindung zwischen dem Boratom und den Ferrocenylresten in Konkurrenz zu treten und somit die Eisen-Eisen-Wechselwirkung abzuschwächen.



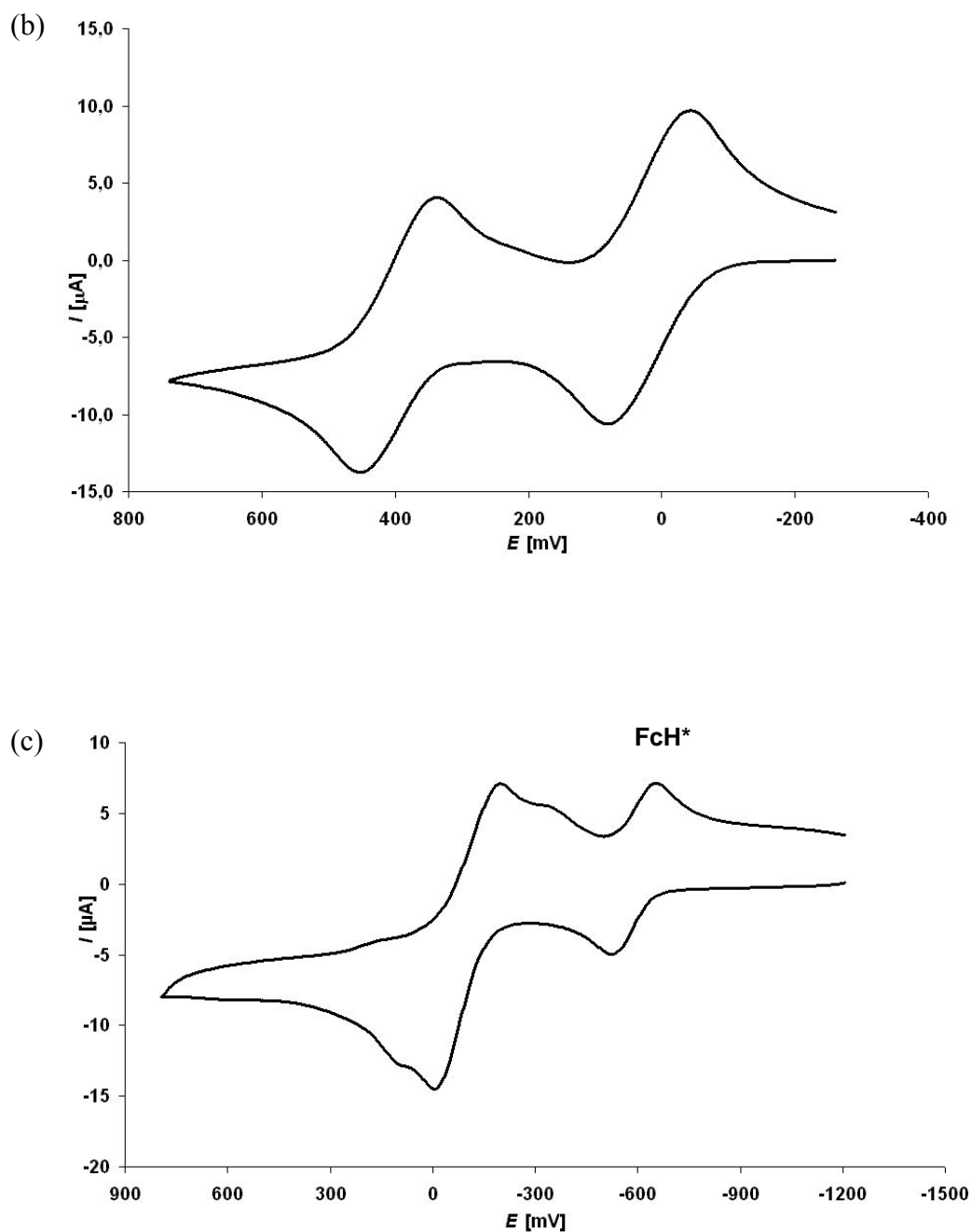


Abb. 3.2.4: Cyclovoltammogramme von CH_2Cl_2 -Lösungen von **25** (a), **26** (b) und **27** (c) aufgenommen bei 25°C unter Verwendung von $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (a, b) bzw. $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ (c) als Leitsalze und einem Silberdraht als Pseudoreferenzelektrode; Vorschubgeschwindigkeit $v = 0.20 \text{ V s}^{-1}$; Verwendung von FcH^* als internem Standard; Referenzierung gegen FcH/FcH^+ .

Eine weitere Möglichkeit, das Ausmaß der Ladungsdelokalisation in **25** - **27** abzuschätzen, liegt in der Untersuchung ihrer photophysikalischen Eigenschaften. Hierzu wurden UV-Vis-Absorptionsspektren gemessen, um die Abhängigkeit der Wellenlängen der Absorptionsbanden vom Substitutionsmuster am Borzentrum zu bestimmen (Tab. 3.2.1).^[66] Die Stammverbindung Ferrocen zeigt im UV-Vis-Spektrum Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\max} = 234$ nm, 326 nm und 440 nm. Entsprechende Banden treten auch im Diferrocenylboran **25** auf, sind jedoch deutlich rotverschoben ($\lambda_{\max} = 285$ nm, 360 nm, 487 nm). Im Alkoxyderivat **26** ist diese bathochrome Verschiebung weniger ausgeprägt: hier liegen die Absorptionsbanden bei $\lambda_{\max} = 234$ nm, 321 nm und 456 nm. Im UV-Vis-Spektrum des Aminoborans **27** konnten nur die beiden längerwelligen Absorptionsbanden detektiert werden ($\lambda_{\max} = 318$ nm, 464 nm), welche in einem ähnlichen Bereich erscheinen wie die korrespondierenden Banden im Spektrum von **26**.

	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [M ⁻¹ cm ⁻¹]
25	285	9956
	360	3450
	487	1903
26	234	21701
	321	3720
	456	638
27	318	2920
	464	490
FcH	234	2673
	326	35
	440	53

Tab. 3.2.1: Absorptionsmaxima λ_{\max} und Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max} von **25** – **27** (0.1 mM in CH₂Cl₂) und FcH (1mM in CH₂Cl₂).

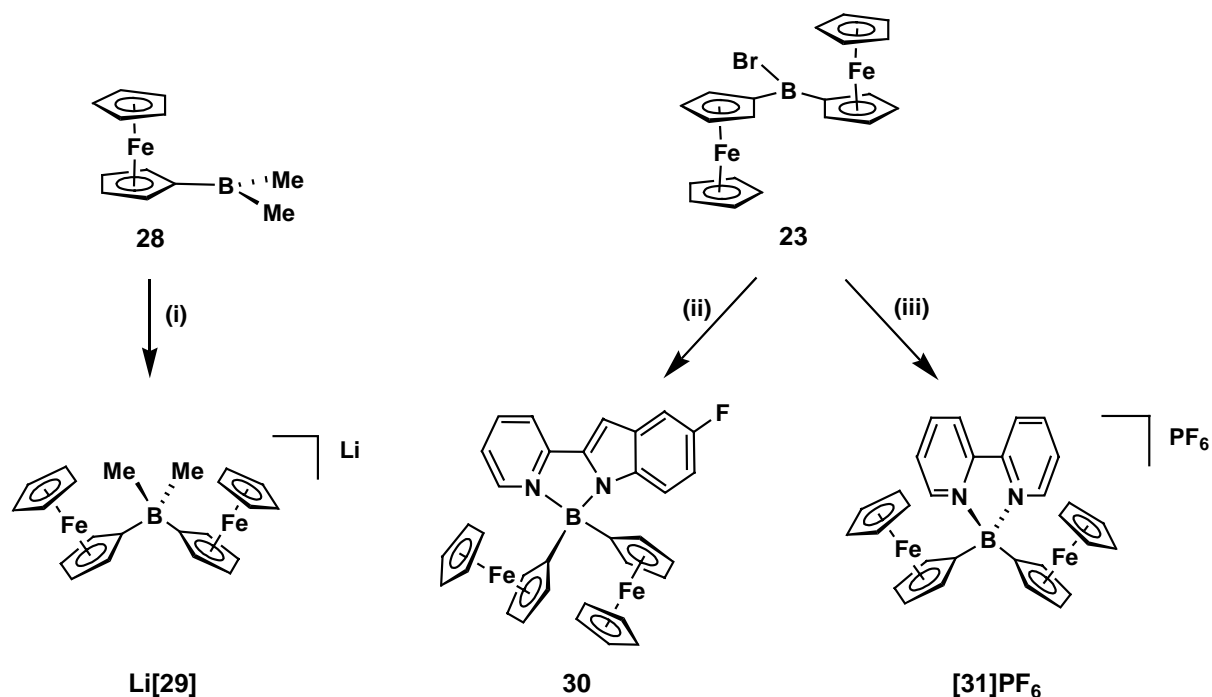
Die Rotverschiebung der Absorptionsbanden von **25** – **27** gegenüber den entsprechenden Banden von Ferrocen lässt auf eine erhöhte Ladungsdelokalisation in diesen Verbindungen über das verbrückende Boratom hinweg schließen. Die Tatsache, dass allgemein Systeme mit

größerer räumlicher Ausdehnung des π -Elektronensystems energieärmere elektromagnetische Strahlung absorbieren als verwandte Systeme mit niedrigerer π -Delokalisation, kann beispielsweise am Vergleich von Biferrocen (Fc-Fc) mit Ferrocen belegt werden. Die dinucleare Verbindung zeigt Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\max} = 295$ nm, 345 nm und 450 nm, welche gegenüber denen von Ferrocen um 10 – 60 nm bathochrom verschoben sind.^[72] Die unterschiedliche Ausprägung der Rotverschiebung der untersuchten Systeme **25** – **27** ist wiederum auf die verschiedenen Donorstärken der Substituenten zurück zu führen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass anhand von cyclovoltammetrischen Messungen und der Analyse der UV-Vis-Spektren der dinuclearen Systeme **25** – **27** eine Abschätzung des Ausmaßes der elektronischen Kommunikation zwischen den Ferroceneinheiten vorgenommen werden konnte. Dabei wurde beobachtet, dass π -Donorsubstituenten am sp^2 -hybridisierten Boratom die Fe-Fe-Wechselwirkung signifikant verringern.

3.3 Dinucleare Ferrocenylborane, -borate und -boroniumionen mit vierfach koordinierten Borzentren

Wie am Beispiel der Verbindung **XVIII** (Abb. 3.1, Kap. 3.1) deutlich wird, ist die Eisen-Eisen-Wechselwirkung in borverbrückten Oligoferrocenkomplexen nicht auf Derivate mit sp^2 -hybridisierten Boratomen beschränkt. Auch koordinativ gesättigte Borzentren sind in der Lage, elektronische Kommunikation zu vermitteln. In diesem Fall könnte eine Ladungsübertragung durch Hyperkonjugationseffekte stattfinden und/oder eine Coulomb-Wechselwirkung durch den Raum verantwortlich sein. Daher ist die Untersuchung der Fe-Fe-Interaktion in Abhängigkeit von der Ladung der verbrückenden Einheit von großem Interesse. Zu diesem Zweck wurde das neutrale Addukt $\text{Fc}_2\text{B}(5\text{-F-PyInd})$ (**30**) synthetisiert, um es mit den bereits bekannten geladenen Verbindungen $[\text{Fc}_2\text{BMe}_2]^-$ (**[29]**) und $[\text{Fc}_2\text{B}(2,2'\text{-bipy})]^+$ (**[31]**⁺) zu vergleichen.^[42] Die Synthesewege zu **Li[29]**, **30** und **[31]PF₆** sind in Schema 3.3.1 abgebildet. Die Darstellung von **30** und **[31]**⁺ gelang unter Verwendung von Bromdiferrocenylboran (**23**) über Bor-Stickstoff-Adduktbildungen mit den Chelatliganden 5-Fluoro-2-(2'-pyridyl)indolyl (**[11]**⁻) bzw. 2,2'-Bipyridyl (**10a**). Das Anion **[29]**⁻ wurde ausgehend von Dimethylborylferrocen (**28**) und Monolithioferrocen (FcLi) dargestellt.^[42]



Schema 3.3.1: Synthese der Verbindungen $\text{Li}[\text{Fc}_2\text{BMe}_2]$ (**Li[29]**), $\text{Fc}_2\text{B}(5\text{-F-PyInd})$ (**30**) und $[\text{Fc}_2\text{B}(2,2'\text{-bipy})]\text{PF}_6$ (**[31]PF₆**): (i) + FcLi , THF, $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$; (ii) + Na[11] , Toluol, $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$; (iii) + **10a**, Toluol, $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$; + NH_4PF_6 , H_2O , RT.

Kristalle des neutralen Addukts **30** wurden durch langsames Einengen einer Toluol-Lösung gezüchtet (monokline Raumgruppe $P2_1/c$; Abb. 3.3.1).^[42] In der asymmetrischen Einheit liegen zwei kristallographisch unabhängige Moleküle von **30** vor, deren Strukturparameter im Rahmen der Fehlergrenzen identisch sind, sowie ein Toluolmolekül und ein halbes Ferrocenmolekül. Die Konformation des Fragments von **30**, welches aus dem Fe(1)-Ferrocenylrest und der B(5-F-PyInd)-Gruppe besteht, ist ähnlich zu der Konformation von $\text{FcB}(5\text{-F-PyInd})\text{Me}$ (**15**), wie am Torsionswinkel $\text{C}(32)\text{-C}(31)\text{-B}(1)\text{-N}(11)$ zu erkennen ist [$86.3(3)^\circ$ (**15**) und $110.6(7)^\circ$ (**30**)]. Die Konformation des anderen $\text{FcB}(5\text{-F-PyInd})$ -Fragments in **30** unterscheidet sich demgegenüber deutlich [$\text{C}(52)\text{-C}(51)\text{-B}(1)\text{-N}(11) = -117.0(7)^\circ$]. Auch die Längen der jeweiligen $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-B}$ -Bindungen differieren merklich und betragen $1.629(9) \text{ \AA}$ im Falle von $\text{C}(31)\text{-B}(1)$ und $1.586(11) \text{ \AA}$ für $\text{C}(51)\text{-B}(1)$.

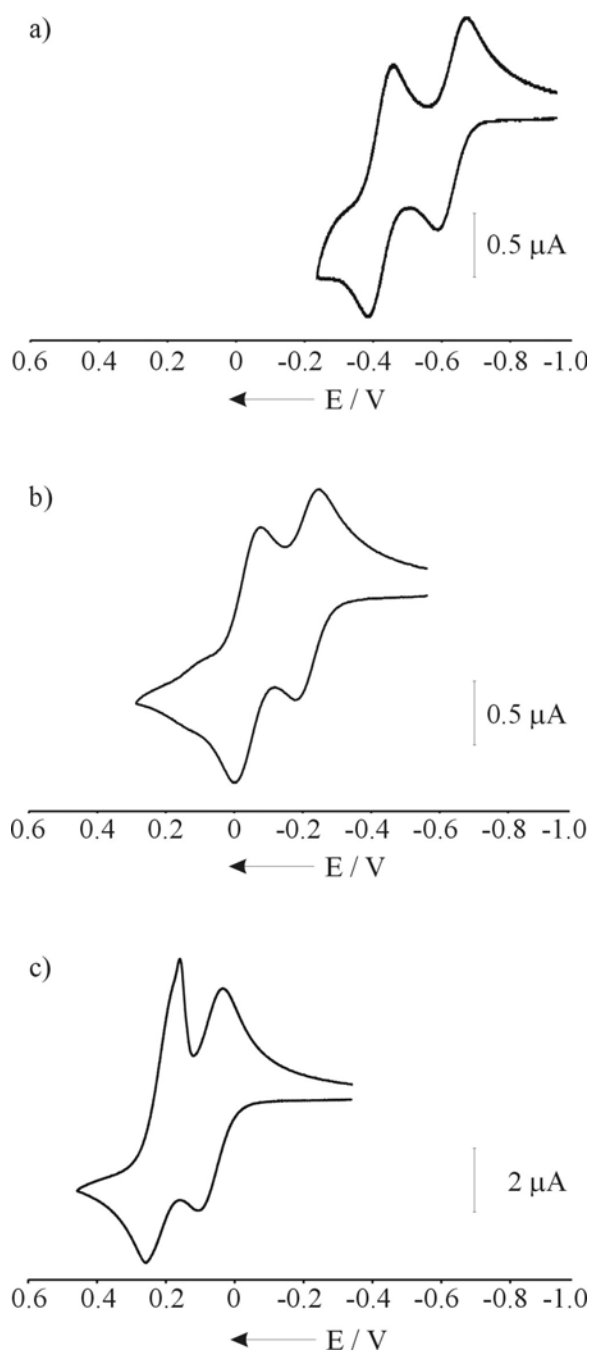


Abb. 3.3.2: *Cyclovoltammogramme von CH_2Cl_2 -Lösungen von **Li[29]** (a), **30** (b) und **[31]PF₆** (c) aufgenommen bei -78°C (a) bzw. 25°C (b, c) unter Verwendung von $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ als Leitsalz und einem Silberdraht als Pseudoreferenzelektrode; Vorschubgeschwindigkeit $\nu = 0.20 \text{ V s}^{-1}$; Referenzierung gegen FcH/FcH^+ .*

Da sich Verbindung **Li[29]** nach Oxidation bei Raumtemperatur langsam zersetzt, wurde ihre Lösung bei -78°C vermessen. Die Aufnahme der Cyclovoltammogramme von **30** und **[31]PF₆** erfolgte bei Raumtemperatur. Alle drei Verbindungen zeigen unter den genannten Bedingungen zwei elektrochemisch reversible Oxidationsprozesse (relative Intensität 1:1), welche Fe(II)-Fe(III)-Übergängen zuzuordnen sind (Tab. 3.3.1). Die beiden gut aufgelösten Redoxwellen entsprechen demnach Einelektronenübergängen und weisen jeweils auf eine elektronische Interaktion der beiden Eisenzentren hin. Die erste Oxidation der anionischen Spezies **[29]** erfolgt bereits bei einem kathodischen Potential von $E^{\circ'} = -640$ mV, das neutrale Addukt **30** wird bei $E^{\circ'} = -210$ mV oxidiert und die kationische Verbindung **[31]⁺** zeigt ihre erste Oxidationswelle bei einem anodischen Potential von $E^{\circ'} = +70$ mV. Auf der Basis eines elektrostatischen Modells entsprechen die experimentellen Daten dem erwarteten Trend, da der negativ geladene Komplex **[29]** die größte Tendenz zur Abgabe eines Elektrons besitzen sollte, das kationische System **[31]⁺** hingegen die geringste.

Die jeweils zweite Oxidation sollte nach einem solchen Modell am leichtesten an der neutralen Spezies **29** erfolgen und damit zu einem kleinen Abstand der beiden Redoxwellen führen. Die Einführung einer dritten positiven Ladung in das Molekül **[31]²⁺** müsste demgegenüber energetisch besonders ungünstig sein und eine große Potentialdifferenz zwischen den Redoxwellen bewirken. Tatsächlich zeigen die experimentell gefundenen Werte jedoch einen gegenläufigen Trend, wie in Tab. 3.3.1 dargestellt.

	$E^{\circ'}_1$ [mV]	$E^{\circ'}_2$ [mV]	$\Delta(E^{\circ'})$ [mV]
Li[29]	- 640	- 430	210
30	- 210	- 30	180
[31]PF₆	+ 70	+ 230	160

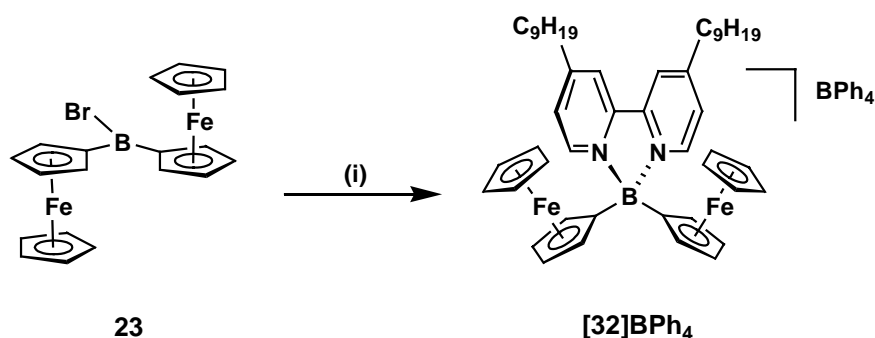
Tab. 3.3.1: Elektrodenpotentiale $E^{\circ'}$ und Peak-zu-Peak-Abstände $\Delta(E^{\circ'})$ für die Fe(II)-Fe(III)-Übergänge der Verbindungen **Li[29]**, **[30]** und **[31]PF₆**; Referenzierung gegen FcH/FcH^+ .

Die Potentialabstände $\Delta(E^{\circ'})$ nehmen in der Reihe **Li[29]**, **30** und **[31]PF₆** von 210 mV über 180 mV bis hin zu 160 mV ab, d.h. die Einführung einer zusätzlichen positiven Ladung wird im Verhältnis zur Erstoxidation zunehmend leichter. Es ist somit ersichtlich, dass ein rein

elektrostatisches Modell für eine vollständige Erklärung der elektrochemischen Vorgänge nicht ausreicht. Vielmehr müssen subtilere Mechanismen der Kommunikation zwischen den Ferroceneinheiten in Betracht gezogen werden, wobei vermutlich auch ein gewisses Maß an Ladungsdelokalisation über das tetrakoordinierte Borzentrum hinweg zu berücksichtigen ist. Ein solcher Mechanismus wurde bereits für das Zwitterion Ferricenyltris(ferrocenyl)borat (Abb. 3.1, Kap. 3.1) vorgeschlagen.^[64]

Im Falle der Verbindung **Li[29]** spielt möglicherweise der positive induktive Effekt der Methylsubstituenten eine Rolle, ebenso wie eine Hyperkonjugation zwischen B-CH₃-σ-Orbitalen und π*-Orbitalen der Cyclopentadienylringe. Für das 2,2'-Bipyridyl-Addukt **[31]PF₆** ist eine Ladungsübertragung von den Ferrocenylsubstituenten auf die Bipyridyl-Einheit wahrscheinlich. Diese Annahme ergibt sich aus der Ähnlichkeit von Bipyridylboroniumionen mit dem organischen Elektronenakzeptor Diquat als auch aus der intensiv violetten Farbe von **[31]PF₆**, welche auf Charge-Transfer-Prozesse zurück zu führen sein dürfte. Es ist ebenfalls denkbar, dass die anwesenden Gegenionen eine Rolle bei der Vermittlung der Eisen-Eisen-Wechselwirkungen spielen. Dieser Einfluss ist bisher nicht näher untersucht worden, sollte jedoch durch gezieltes Variieren der Gegenanionen bzw. -kationen prinzipiell evaluiert werden können.

Die mit **[31]PF₆** verwandte Verbindung [Fc₂B(4,4'-Dinonyl-2,2'-bipyridyl)]BPh₄ (**[32]BPh₄**) wurde im Rahmen dieser Arbeit unter Verwendung des alkylsubstituierten 2,2'-Bipyridyl-Liganden **10b** synthetisiert (Schema 3.3.2).^[73a,b] In diesem Fall gelang der quantitative Austausch des Bromidions gegen ein PF₆-Anion im Anschluss an die Adduktbildung nicht. Stattdessen wurde Tetraphenylborat als Gegenanion eingeführt, welches sich unter den Bedingungen unserer cyclovoltammetrischen Messungen - wie auch PF₆⁻ - inert verhält und daher ebenso geeignet ist.



Schema 3.3.2: Darstellung des Addukts **[32]BPh₄**: (i) + 4,4'-Dinonyl-2,2'-bipyridyl (**10b**), Toluol, -78°C → RT; + NaBPh₄, H₂O, RT.

Die Nonylseitenketten des Bipyridylliganden sollten zu einer verbesserten Löslichkeit des Kations in unpolaren organischen Solventien führen, was für die dinucleare Verbindung **[32]⁺** selbst weniger relevant ist, sich jedoch als wichtiger Faktor bei der Synthese entsprechender Poly(ferrocenylene) erweisen dürfte.

Auch an **[32]BPh₄** wurden cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt. Sie zeigen die bereits für **[31]PF₆** beobachteten reversiblen Fe(II)-Fe(III)-Übergänge in Form zweier separater Redoxwellen gleicher Intensität (Abb. 3.3.3).

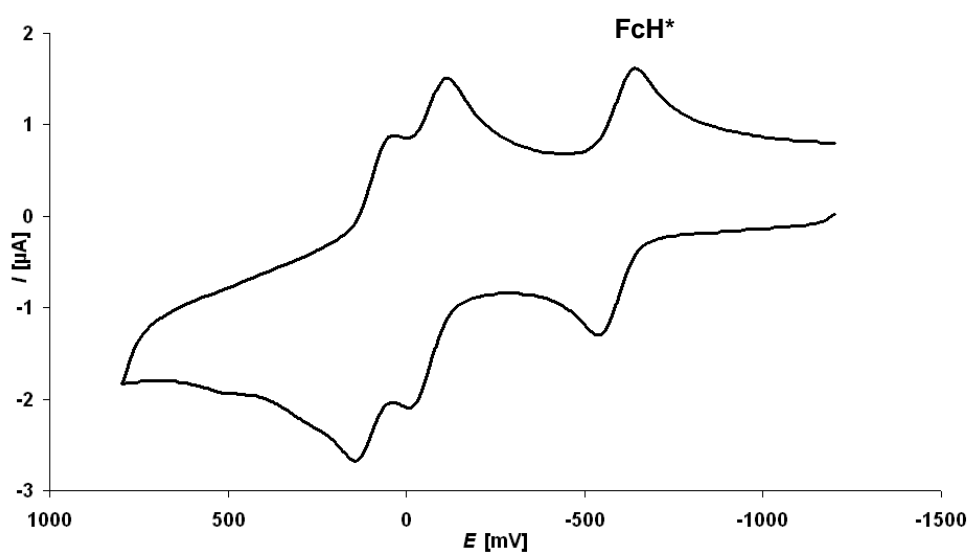


Abb. 3.3.3: Cyclovoltammogramm einer CH₂Cl₂-Lösung von **[32]BPh₄** aufgenommen bei 25°C unter Verwendung von [ⁿBu₄N][PF₆] als Leitsalz und einem Silberdraht als Pseudoreferenzelektrode; Vorschubgeschwindigkeit $v = 0.30 \text{ V s}^{-1}$; Verwendung von FcH* als internem Standard; Referenzierung gegen FcH/FcH⁺; nur die Fe(II)-Fe(III)-Übergänge sind gezeigt.

Der erste Oxidationsvorgang läuft bei einem Potential von $E^{\circ} = -65 \text{ mV}$ ab, die Oxidation des zweiten Eisenzentrums erfolgt bei $E^{\circ} = 86 \text{ mV}$. Somit ergibt sich eine Differenz der reversiblen Redoxwellen von $\Delta(E^{\circ}) = 151 \text{ mV}$. Ein Vergleich mit den für Verbindung **[31]PF₆** experimentell bestimmten Werten zeigt eine hohe Übereinstimmung hinsichtlich der Peak-zu-Peak-Differenz (**[32]BPh₄**: $\Delta(E^{\circ}) = 151 \text{ mV}$; **[31]PF₆**: $\Delta(E^{\circ}) = 160 \text{ mV}$). Die absolute Lage der Redoxwellen weicht jedoch deutlich ab: Die Oxidationsprozesse des BPh₄-Salzes sind gegenüber denen des PF₆-Salzes zu kathodischeren Potentialen hin verschoben

$(E^{\circ\prime}([\mathbf{32}]^+ / [\mathbf{32}]^{2+}) = -65 \text{ mV}$, $E^{\circ\prime}([\mathbf{31}]^+ / [\mathbf{31}]^{2+}) = +70 \text{ mV}$; bzw. $E^{\circ\prime}([\mathbf{32}]^{2+} / [\mathbf{32}]^{3+}) = +86 \text{ mV}$, $E^{\circ\prime}([\mathbf{31}]^{2+} / [\mathbf{31}]^{3+}) = +230 \text{ mV}$). Diese Unterschiede von 135 mV bzw. 144 mV weisen darauf hin, dass die nonylsubstituierte Spezies $[\mathbf{32}]^+$ deutlich leichter zu oxidieren ist als die verwandte Verbindung $[\mathbf{31}]^+$. Ob dieser Effekt durch die elektronenschiebenden Alkylseitenketten verursacht wird, oder ob sich hier der Unterschied der Gegenionen bemerkbar macht, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Denkbar ist auch eine wechselseitige Verstärkung beider Einflüsse.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Untersuchungen der borverbrückten Diferrocenylverbindungen $[\mathbf{29}]$, $\mathbf{30}$, $[\mathbf{31}]^+$ und $[\mathbf{32}]^+$ gezeigt haben, dass die elektronische Wechselwirkung der Eisenzentren nicht an die Anwesenheit eines sp^2 -hybridisierten Boratoms gebunden ist. Auch die genannten Systeme, welche koordinativ abgesättigte Boratome als verbrückende Einheiten enthalten, zeigen eindeutige Merkmale von Eisen-Eisen-Interaktionen. Die Peak-zu-Peak-Abstände der Redoxwellen in den Cyclovoltammogrammen, welche als Maß für diese Wechselwirkung dienen, liegen allerdings nur im Bereich zwischen $\Delta(E^{\circ\prime}) = 150 \text{ mV}$ ($[\mathbf{32}]\mathbf{BPh}_4$) und $\Delta(E^{\circ\prime}) = 210 \text{ mV}$ ($\mathbf{Li}[\mathbf{29}]$) und sind somit deutlich kleiner als die entsprechenden Werte für die Verbindungen $\mathbf{25}$ und $\mathbf{26}$ mit dreifach koordinierten Borbrücken ($\Delta(E^{\circ\prime}) = 378 \text{ mV}$ ($\mathbf{26}$); $\Delta(E^{\circ\prime}) = 422 \text{ mV}$ ($\mathbf{25}$)).

4. Borverbrückte Poly(ferrocenylen)e

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass kurzkettige Modellverbindungen mit zwei borverbrückten Ferroceneinheiten vielversprechende elektronische und optische Eigenschaften besitzen. Das vorliegende Kapitel stellt den Kern dieser Arbeit dar und beschäftigt sich mit der Etablierung einer neuartigen Polykondensationsreaktion zur Darstellung von BR- und BR₂-verbrückten Poly(ferrocenylen)en, der erstmaligen Bestimmung der Kettenlängenverteilung der erhaltenen Makromoleküle sowie der Untersuchung ihrer elektronischen und optischen Eigenschaften.

Borhaltige Makromoleküle sind allgemein von großem Interesse, wie kürzlich in einem Übersichtsartikel ausführlich dokumentiert wurde.^[74] Handelt es sich speziell um Polymere mit dreifach koordinierten Boratomen, können derartige Verbindungen als polyfunktionelle Lewis-Säuren betrachtet werden, die beispielsweise Anwendung als Cokatalysatoren in der organischen Synthese finden.^[75] Bor als Bestandteil polymerer Ketten gestattet darüber hinaus ein hohes Maß an struktureller Vielfalt, je nachdem ob die Boratome drei- oder vierfach koordiniert vorliegen (Verbindungen **XVI** und **XVII**; Abb. 4.1). Die elektronischen und optischen Eigenschaften der beiden Substanzklassen **XVI** und **XVII** sollten dabei sowohl von der Anzahl als auch von der Natur der Substituenten an den Borzentren abhängen. Da Bor-Donor-Addukte häufig wieder reversibel gebrochen werden können, eröffnet sich sogar eine Möglichkeit, durch Zugabe bzw. Entfernung Lewis-basischer Additive zwischen den verschiedenen Strukturtypen gezielt hin- und herzuschalten.

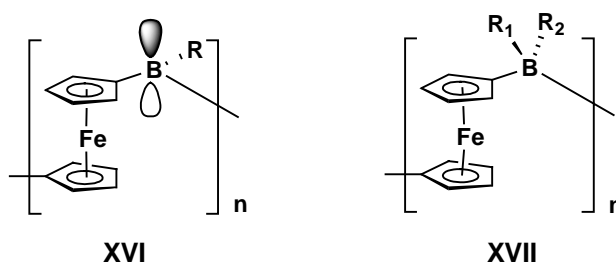


Abb. 4.1: Borverbrückte Poly(ferrocenylen)e mit dreifach (**XVI**) und vierfach (**XVII**) koordinierten Borzentren.

4.1 Polykondensationsreaktion als Zugang zu Polymeren des Typs $[-\text{fc-B}(\text{Br})-]_n$

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, waren bislang keine erfolgreichen Methoden zur Darstellung borylenverbrückter Poly(ferrocenylene) bekannt. Die Entdeckung der in Kap. 3.1 beschriebenen Kondensationsreaktion eröffnet jedoch einen eleganten Zugang zu dieser Verbindungsklasse: Die Umsetzung des monoborylierten Ferrocenderivats **1** mit Triethylsilan als Hydridüberträger führt zur Bildung des dinuclearen Komplexes **23** unter Abspaltung von Diboran. Untersuchungen des Reaktionspfades mittels DFT-Rechnungen gaben Aufschlüsse über die Ursache der hohen Produktselektivität und der damit verbundenen sehr guten Ausbeute dieser Reaktion. Beides sind Voraussetzungen für ihre Anwendung zum Aufbau von Poly(ferrocenylene) mit B-Br-Gruppen als Verknüpfungseinheiten.

Wird das difunktionalisierte Ferrocenylboran **2** analog zur oben beschriebenen Reaktion mit Triethylsilan umgesetzt, kommt es zur Bildung des polymeren Materials $[-\text{fc-B}(\text{Br})-]_n$ (**33**, Abb. 4.1.1).^[42,51]

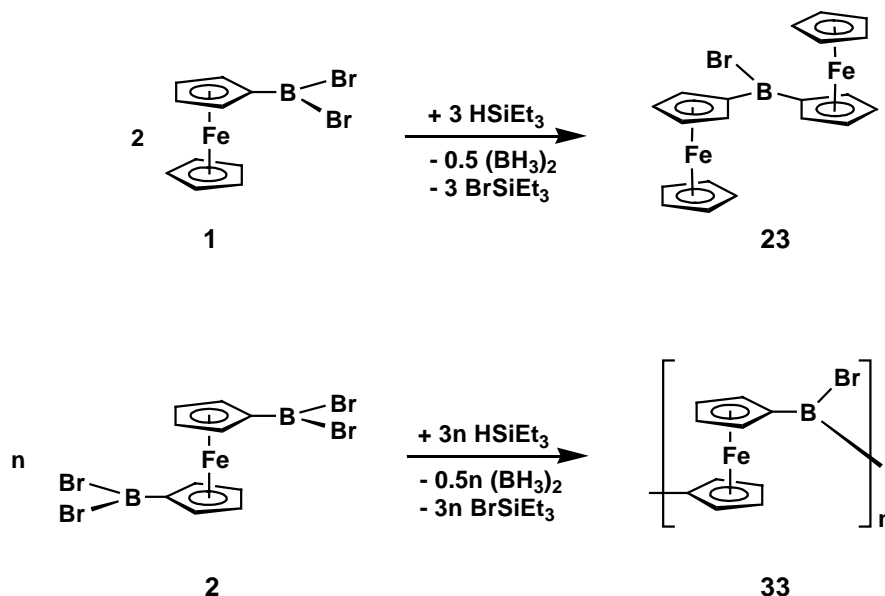


Abb. 4.1.1: Darstellung des B-Br-verbrückten dinuclearen Komplexes **23** sowie des analogen Poly(ferrocenylene)s **33**.

Das erhaltene Polymer **33** bietet, wie bereits an Diferrocenylbromboran **23** gezeigt, vielfältige Derivatisierungsmöglichkeiten. So können ausgehend von der B-Br-verbrückten Verbindung sowohl Poly(ferrocenylene) mit dreifach als auch mit vierfach koordinierten Borzentren dargestellt werden.

4.2 Poly(ferrocenylen)e mit dreifach koordinierten Borbrücken

Das Poly(ferrocenylen) **33** ist aufgrund seiner B-Br-Gruppen höchst hydrolyseempfindlich und in den gängigen organischen Lösungsmitteln weitgehend unlöslich. Um das erhaltene Produkt hinsichtlich der Kettenlängenverteilung und seiner physikalischen Eigenschaften untersuchen zu können, bieten sich Derivatisierungsreaktionen an, welche die Hydrolyseempfindlichkeit der Borzentren herabsetzen und gleichzeitig die Löslichkeit des Materials steigern. Ein in dieser Hinsicht geeigneter Substituent ist die Mesitylgruppe, welche bereits erfolgreich in mono- und dinucleare Ferrocenylborane eingeführt wurde. Durch Reaktion von **33** mit Mesitylkupfer gelang nun auch die Darstellung des löslichen Makromoleküls [-fc-B(Mes)-]_n (**34**; Abb. 4.2.1).^[51]

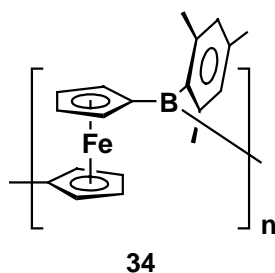


Abb. 4.2.1: Lösliches Mesityl-substituiertes Poly(ferrocenylene) **34**.

Die Untersuchung der Kettenlängenverteilung erfolgte zunächst mittels MALDI-Massenspektrometrie.^[51] Das Massenspektrum von **34** zeigt drei Serien von Peaks, die durch Vergleich mit den berechneten Isotopenmustern Ketten mit unterschiedlichen Endgruppen zugeordnet werden können (Abb. 4.2.2). Demnach treten Polymere auf, welche zwei BMes₂-Endkappen, eine BMes₂- und eine Fc-Gruppe bzw. zwei Fc-Substituenten tragen (z. B. $m/z = 2880$: {Mes₂B[-fc-B(Mes)-]₈Mes}⁺; $m/z = 2946$: {H[-fc-B(Mes)-]₉Mes}⁺; $m/z = 3012$: {H[-fc-B(Mes)-]₉Fc}⁺). Die Peakserien, welche Makromoleküle mit zwei Ferrocenylendgruppen repräsentieren, besitzen die geringste Intensität, während Polymere des Typs Mes₂B[-fc-B(Mes)-]_nMes am häufigsten auftreten.

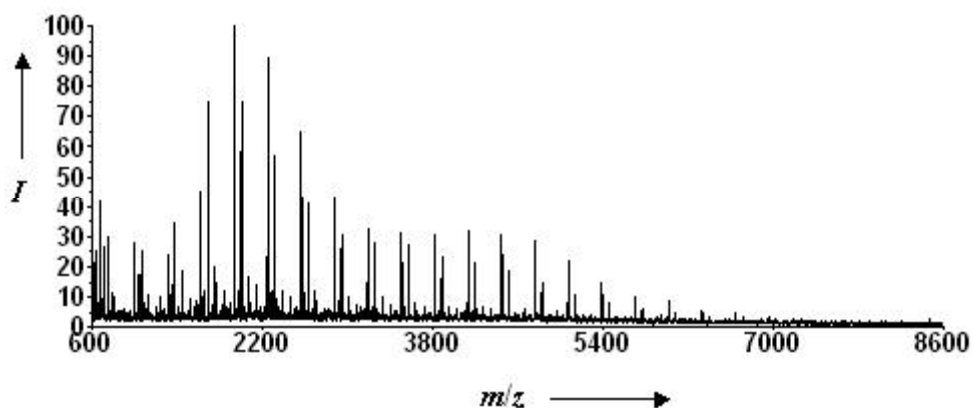


Abb. 4.2.2: MALDI-TOF-Spektrum der polymeren Verbindung **34** (Reflektron(+)-Modus mit Benz[a]pyren als Matrix).

Innerhalb jeder Serie beträgt die Differenz zwischen benachbarten Peaks $\Delta(m/z) = 314$ und entspricht damit genau der Masse einer [-fc-B(Mes)-]-Wiederholeinheit. Der Peak mit der höchsten detektierten Masse bei $m/z = 6962$ ist einem Polymer mit 21 Ferrocenylfragmenten und zwei BMes₂-Endkappen zuzuordnen (Mes₂B[-fc-B(Mes)]₂₁Mes).

Die Anzahl an Wiederholeinheiten von **34** sowie die Dispersität der Kettenlängen wurde zusätzlich anhand von Gel-Permeations-Chromatographie bestimmt (Lichtstreuungsdetektor, Multi-Angle Laser Light Scattering (MALLS)).^[51] Die Ergebnisse zeigen ein durchschnittliches Molgewicht von $\overline{M}_n = 5160$ bzw. $\overline{M}_w = 7480$ sowie einen Polydispersitätsindex (PDI) von 1.45.^[76] Die molare Masse entspricht dabei einer mittleren Kettenlänge von 16 (\overline{M}_n) bzw. 24 (\overline{M}_w) Wiederholeinheiten, was die Ergebnisse der MALDI-Messungen bestätigt.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **34** sind erwartungsgemäß breite Signale zu finden, welche durch die Anwesenheit von Oligomeren mit unterschiedlichen Kettenlängen zustande kommen. Um die Hauptresonanzen eindeutig zuordnen zu können, bietet sich ein Vergleich mit dem Spektrum der Modellverbindung Fc₂BMes (**25**) an, welche als kurzkettiger Ausschnitt aus dem Polymer **34** angesehen werden kann (Abb. 4.2.3).

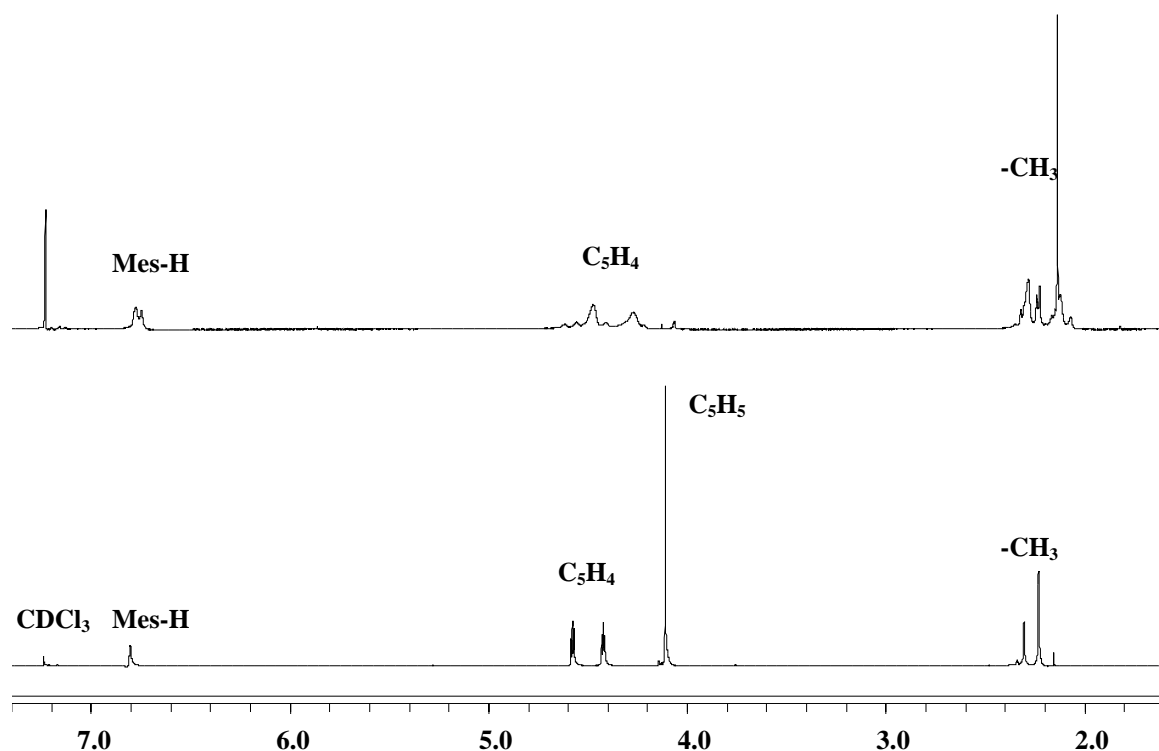


Abb. 4.2.3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $[-\text{fc-B}(\text{Mes})-]_n$ (**34**; oben) und Fc_2BMes (**25**; unten).

Das Spektrum von **25** ist durch Signale bei $\delta = 6.81, 4.58, 4.42, 4.11, 2.31$ und 2.23 gekennzeichnet, welche gemäß der Beschriftung in Abb. 4.2.3 den jeweiligen Protonen zugeordnet wurden. Analog dazu zeigt das Protonenspektrum von **34** fünf Hauptsignale bei $\delta = 6.79, 4.48, 4.28, 2.30$ und 2.14 , die dementsprechend den internen $[-\text{fc-B}(\text{Mes})-]$ -Fragmenten der Polymerkette zuzuschreiben sind. Zahlreiche kleinere Resonanzen werden von den Endgruppen $[-\text{B}(\text{Mes})-\text{Fc}]$ und $[-\text{B}(\text{Mes})_2]$ hervorgerufen.

Hinsichtlich kooperativer Effekte zwischen den Eisenzentren entlang der Polymerkette stehen elektrochemische und optische Untersuchungen im Mittelpunkt des Interesses. Das Ausmaß der π -Überlappung zwischen den Ferroceneinheiten und den p-Orbitalen an den Boratomen sollte sich im UV-Vis-Spektrum widerspiegeln; der Grad der elektronischen Kommunikation zwischen den Eisenzentren kann durch cyclovoltammetrische Messungen bestimmt werden.

Das violette Material **34** zeichnet sich durch Absorptionsbanden im UV-Vis-Bereich bei $\lambda_{\max} = 302 \text{ nm}$ ($\epsilon = 12611 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 377 nm ($\epsilon = 4049 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 506 nm ($\epsilon = 2389 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) aus. Im Vergleich zu Ferrocen ($\lambda_{\max} = 234 \text{ nm}$, 326 nm , 440 nm) und zu Diferrocenylmesitylboran **25** ($\lambda_{\max} = 285 \text{ nm}$, 360 nm , 487 nm) bedeutet dies eine deutliche bathochrome Verschiebung der Banden, was in Übereinstimmung mit einer Erhöhung der π -Delokalisation in der Reihe Ferrocen < Fc₂BMes < [-fc-B(Mes)-]_n steht.

Das Cyclovoltammogramm von **34** ist in Abb. 4.2.4 dargestellt. Der erste Oxidationsvorgang findet bei einem Potential von $E^{\circ\prime} = 140 \text{ mV}$ statt und ist elektronisch reversibel. Eine zweite reversible Redoxwelle wird bei $E^{\circ\prime} = 845 \text{ mV}$ beobachtet, so dass sich ein Peak-zu-Peak-Abstand von $\Delta(E^{\circ\prime}) = 705 \text{ mV}$ ergibt.^[51]

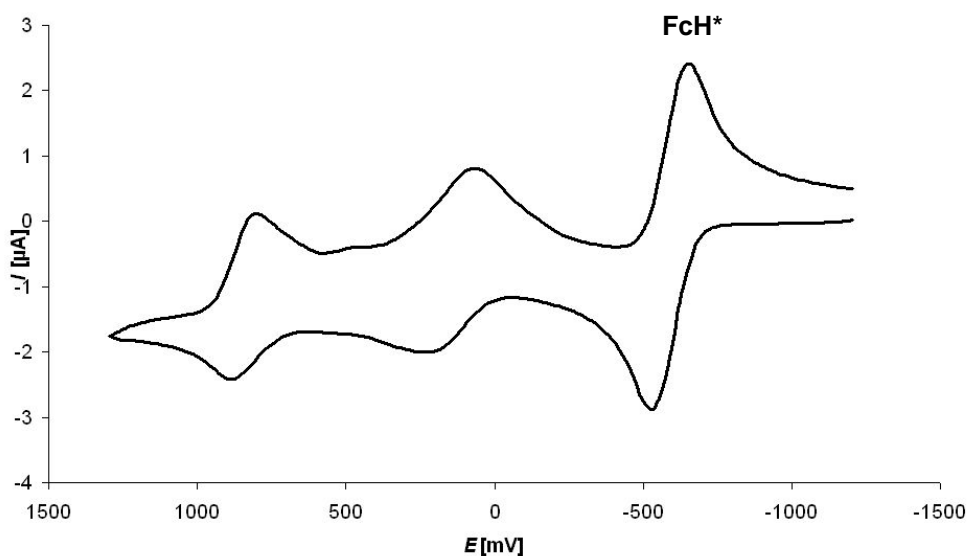


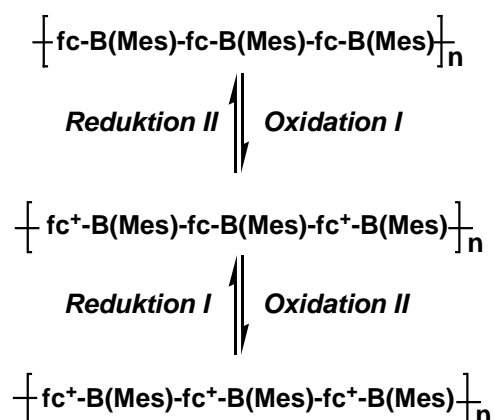
Abb. 4.2.4: Cyclovoltammogramm einer CH₂Cl₂-Lösung von **34** aufgenommen bei 25°C unter Verwendung von [ⁿBu₄N][B(C₆F₅)₄] als Leitsalz und einem Silberdraht als Pseudoreferenzelektrode; Vorschubgeschwindigkeit $\nu = 0.20 \text{ V s}^{-1}$; Verwendung von FcH* als internem Standard; Referenzierung gegen FcH/FcH⁺.

Betrachtet man das Potential der ersten Oxidation ($E^{\circ\prime} = 140 \text{ mV}$), so zeigt eine Gegenüberstellung mit der dinuclearen Verbindung **25** ($E^{\circ\prime} = 45 \text{ mV}$) eine Verschiebung zu anodischerem Potential und damit eine erschwerte Elektronenabgabe. Verglichen mit der mononuclearen Spezies 1,1'-fc(BMes₂)₂ (**9**) ($E^{\circ\prime} = 196 \text{ mV}$) erfolgt die Oxidation von **34**

jedoch bereitwilliger. Dieser Trend steht im Einklang mit den Erwartungen, da eine Wiederholeinheit in Polymer **34** als Kombination eines Ferrocenmoleküls als Donor mit einem B(Mes)-Akzeptor angesehen werden kann, die Verbindung Fc₂BMes (**25**) hingegen als System aus zwei Donoren und einem Akzeptor und das Molekül 1,1'-fc(BMes₂)₂ (**9**) als Derivat aus einem Donor und zwei Akzeptoren zu betrachten ist.

Der große Potentialunterschied zwischen den Redoxwellen im Cyclovoltammogramm von **34** ($\Delta(E^{\circ'}) = 705 \text{ mV}$) weist auf eine ausgeprägte Wechselwirkung der Eisenionen in diesem Polymer hin. Der Wert für $\Delta(E^{\circ'})$ übersteigt dabei den des Dimers **25** ($\Delta(E^{\circ'}) = 422 \text{ mV}$) deutlich und lässt erkennen, dass die polymere Verbindung ein noch effektiveres System hinsichtlich kooperativer Effekte zwischen den Metallzentren darstellt.

Das Auftreten von zwei Redoxwellen im Cyclovoltammogramm von **34** kann dahingehend interpretiert werden, dass zunächst eine Oxidation an alternierenden Fe(II)-Zentren stattfindet. Die verbleibenden Fe(II)-Ionen sind anschließend schwerer zu oxidieren, so dass eine zweite Redoxwelle bei höherem Potential resultiert (Schema 4.2.1).



Schema 4.2.1: Schematische Darstellung der sukzessiven Oxidation bzw. Reduktion der Ferroceneinheiten in polymeren Ketten der Verbindung **34**.

Ein ähnlicher Mechanismus wurde bereits von *Manners et al.* für siliciumverbrückte Poly(ferrocenylene) formuliert und durch Studien an Modellsystemen bestätigt.^[77] Die Peak-Abstände in den Cyclovoltammogrammen von Poly(ferrocenylsilan)en, wie sie von *Manners et al.* in großer struktureller Vielfalt dargestellt wurden, befinden sich typischerweise in einem

Bereich von $\Delta(E^{\circ}) = 160 - 290$ mV. Im Vergleich dazu besitzt das im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierte borhaltige Makromolekül **34** ein stärker delokalisiertes Elektronensystem ($\Delta(E^{\circ}) = 705$ mV).

Die cyclovoltammetrischen Messungen legen nahe, dass es auch möglich sein sollte, das Polymer **34** auf chemischem Wege zu oxidieren, ohne dass es zu Zersetzungsreaktionen der Ketten kommt. Zu diesem Zwecke wurden erste Oxidationsversuche mit AgPF_6 durchgeführt.^[78] Durch Überführung der Fe(II)-Zentren in den Fe(III)-Zustand nimmt die zuvor violette Lösung die typisch grün-blaue Farbe von Ferroceniumderivaten an. Im UV-Vis-Spektrum von $[-\text{fc-B}(\text{Mes})-]_n(\text{PF}_6)_n$ (**[34](PF₆)_n**) verschwinden die für **34** charakteristischen Absorptionsbanden fast vollständig; lediglich die Bande bei 302 nm erscheint leicht hypsochrom verschoben als Schulter bei 290 nm ($\epsilon = 1034 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Eine weitere Absorption ist bei $\lambda_{\text{max}} = 255$ nm ($\epsilon = 752 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu beobachten (Abb. 4.2.5). Hierbei ist eine gute Übereinstimmung mit den beiden langwelligsten Banden einer THF-Lösung von Ferroceniumhexafluorophosphat zu verzeichnen ($[\text{FcH}]^+[\text{PF}_6]^-$: $\lambda_{\text{max}} = 215$ nm, 252 nm, 286 nm).^[79]

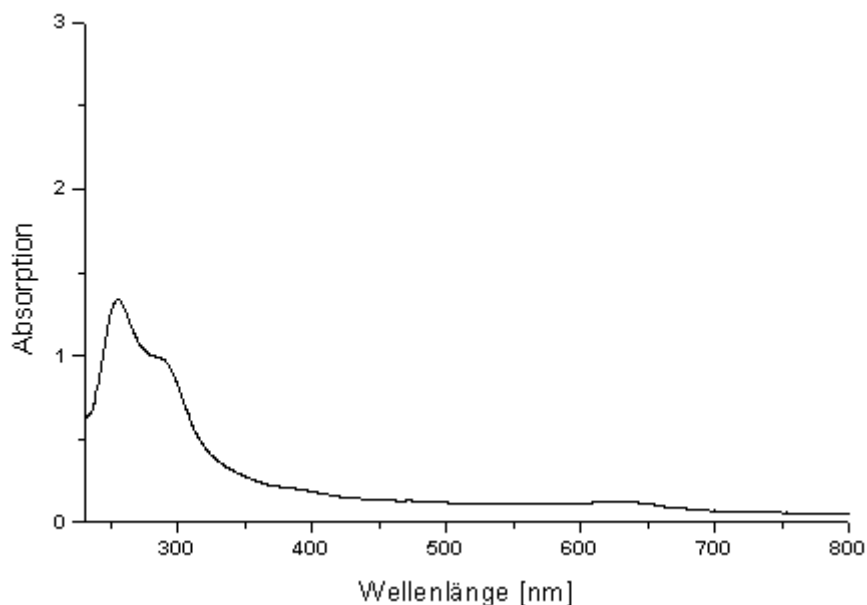


Abb. 4.2.5: UV-Vis-Absorptionsspektrum von **[34](PF₆)_n** in CH_2Cl_2 (1.3 mM).

Um zu überprüfen, ob **34** unter oxidativen Bedingungen tatsächlich stabil ist, wurde die mittlere Kettenlänge von **[34](PF₆)_n** mittels Gelpermeationschromatographie abgeschätzt.

Diese Untersuchungen liefern ein höchst interessantes Ergebnis: Das mittlere Molgewicht der vollständig oxidierten Polymerketten liegt im Bereich von $\bar{M}_n = 100\,000 \text{ g mol}^{-1}$ und somit etwa bei der zwanzigfachen Masse von **34** ($\bar{M}_n = 5160$; Ergebnis der GPC-Analyse).^[80] Ein möglicher Erklärungsansatz besteht in der Annahme, dass es in Lösung zu einer Anionenvermittelten Aggregation der $[-\text{fc}^+-\text{B}(\text{Mes})-]_n$ -Ketten kommt, wodurch Strukturen einer höheren molekularen Masse ausgebildet werden. Die Oxidation der Eisenzentren führt demnach nicht zu Kettenabbaureaktionen, so dass es möglich sein sollte, Polymer **34** durch partielle Überführung der Fe(II)- in Fe(III)-Ionen zu dotieren und auf diese Weise „Molekulare Drähte“ erhöhter Leitfähigkeit zu erzeugen.

Eine weitere Möglichkeit, das Polymer $[-\text{fc}-\text{B}(\text{Br})-]_n$ (**33**) schonend zu derivatisieren, besteht in seiner Umsetzung mit THF.^[66] Die hochreaktive B-Br-Funktion ist in der Lage, den cyclischen Ether bei Raumtemperatur zu spalten, so dass eine Butoxykette in die B-Br-Bindung inseriert wird (Abb. 4.2.6).

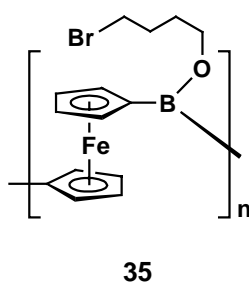


Abb. 4.2.6: 4-Brombutoxy-substituiertes Poly(ferrocenylene) **35**.

Der Brombutoxyrest weist den Vorteil auf, dass er zum einen löslichkeitsvermittelnd wirkt und zum anderen als π -Donor in der Lage ist, das Borzentrum thermodynamisch zu stabilisieren. Eine Untersuchung der Kettenlänge von **35** mittels GPC konnte bislang nicht erfolgreich durchgeführt werden; vermutlich waren ungünstige Wechselwirkungen zwischen **35** und dem Säulenmaterial hierfür verantwortlich. Eine Bestimmung des Molgewichts von **35** anhand von statischer Lichtstreuung unter Verwendung des Zimm-Formalismus^[81] war hingegen möglich. Sie ergab eine mittlere molare Masse von $\bar{M}_w = 7120$, welche einer Anzahl von 21 Wiederholeinheiten entspricht.^[66] Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit dem für das Derivat **34** bestimmten Wert von $\bar{M}_w = 7480$ (24 Wiederholeinheiten).

Bei cyclovoltammetrischen Messungen an einer Dichlormethanolösung von **35** unter Verwendung von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ als Leitsalz findet sich im Gegensatz zum Poly(ferrocenylen) **34** lediglich *eine* reversible Oxidationswelle ($E^{\circ'} = 65 \text{ mV}$), die im Vergleich zu **34** ($E^{\circ'} = 140 \text{ mV}$) bei niedrigerem Potential erscheint.^[66] Die erleichterte Oxidation von **35** gegenüber dem Mesitylderivat ist über den kleineren -M-Effekt der B(ObuBr)-Gruppe im Vergleich zum B(Mes)-Fragment zu erklären. Die Abwesenheit einer zweiten Redoxwelle, wie sie im Cyclovoltammogramm von **34** bei $E^{\circ'} = 845 \text{ mV}$ auftritt, ist vermutlich auf eine Zersetzung der partiell oxidierten Polymerketten zurück zu führen.

Im UV-Vis-Spektrum von **35** liegt das Absorptionsmaximum der langwelligsten Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 475 \text{ nm}$ und zeigt somit eine bathochrome Verschiebung um 19 nm im Vergleich zum Modellsystem $\text{Fc}_2\text{B}(\text{ObuBr})$ (**26**; $\lambda_{\text{max}} = 456 \text{ nm}$). Diese Beobachtung stimmt mit der Erwartung überein, nach der beim Übergang von der dinuclearen Spezies **26** zum polymeren System **35** die Ausdehnung des delokalisierten π -Elektronensystems zunehmen sollte. Stellt man das langwelligste Absorptionsmaximum von **35** dem des Derivats **34** ($\lambda_{\text{max}} = 506 \text{ nm}$) gegenüber, ergibt sich eine Differenz von $\Delta(\lambda_{\text{max}}) = 31 \text{ nm}$. Dies bestätigt ein verringertes Maß an Ladungsdelokalisation im Brombutoxyderivat verglichen mit dem Mesitylsubstituierten System. Ein analoges Bild lieferte bereits die Untersuchung der zugehörigen dinuclearen Modellsysteme **25** ($\lambda_{\text{max}} = 487 \text{ nm}$) und **26** ($\lambda_{\text{max}} = 456 \text{ nm}$; $\Delta(\lambda_{\text{max}}) = 31 \text{ nm}$; Kap. 3.2).

4.3 Poly(ferrocenylen)e mit vierfach koordinierten Borbrücken

Das B-Br-verbrückte Polymer **33** ermöglicht nicht nur die Darstellung der in Kap. 4.2 beschriebenen Verbindungen **34** und **35** mit trigonalen Boratomen, sondern auch die Generierung vierfach koordinierter Borzentren in Poly(ferrocenylen)-Derivaten. Werden hierbei ionische Verbrückungseinheiten erzeugt, erhält man polyanionische bzw. polykationische Systeme, welche im Allgemeinen nur eine geringe Löslichkeit in den gängigen organischen Solventien aufweisen. Um polymere Substanzen hinsichtlich der Kettenlängenverteilung sowie ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften zu untersuchen, bedarf es allerdings in aller Regel homogener Lösungen. Langkettige Kohlenwasserstoffgruppen sind dafür bekannt, die Löslichkeit entsprechender Verbindungen in organischen Lösungsmitteln zu erhöhen. Daher bietet sich die Verwendung des bereits für

die Synthese von mono- und dinuclearen Ferrocenylderivaten eingesetzten Chelatliganden 4,4'-Dinonyl-2,2'-bipyridyl (**10b**) an. Wird $[-fc-B(Br)-]_n$ (**33**) mit **10b** umgesetzt, entsteht das Polykation $[-fc-B(\text{nonylbipy})-]_n^{n+}$ (**[36]ⁿ⁺**), welches vollständig löslich in Dichlormethan ist (Abb. 4.3.1; nonylbipy: 4,4'-Dinonyl-2,2'-bipyridyl).^[82]

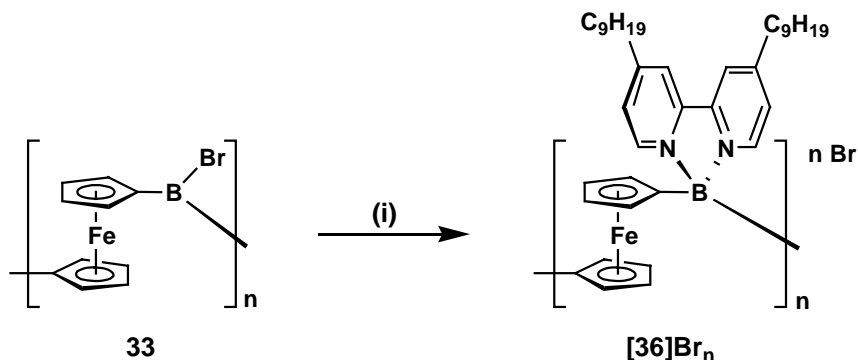


Abb. 4.3.1: Darstellung des polykationischen Systems $[36]^{n+}$: (i) + n eq. 4,4'-Dinonyl-2,2'-bipyridyl (**10b**), CH_2Cl_2 , $-78^\circ C \rightarrow RT$.

Das in Dichlormethan unlösliche Edukt **33** geht durch die Adduktbildung mit **10b** vollständig in Lösung, wobei sich die Farbe des Polymers von leuchtend rot nach violett ändert. Diese Färbung ist typisch für Ferrocenyl-substituierte Bipyridylboroniumionen (vgl. **[12]⁺**, **[13]²⁺** und **[14]²⁺**; Kap. 2.2), und wird auf eine Ladungsübertragung von der Ferroceneinheit auf den Bipyridylboronium-Akzeptor zurück geführt. Es ist daher davon auszugehen, dass ebensolche Charge-Transfer-Phänomene auch im Polymer **[36]Br_n** eine wichtige Rolle spielen.

Die Bestimmung der Kettenlängenverteilung von Verbindung **[36]Br_n** konnte aufgrund ihrer intensiv violetten Farbe nicht durch Lichtstreuungsexperimente erfolgen, da die verwendete Laserstrahlung bei $\lambda = 690$ nm zu stark absorbiert wird. Stattdessen wurde eine GPC-Analyse durchgeführt, die ein mittleres Molekulargewicht von $\overline{M}_w = 3685$ mit einem PDI von 1.14 ergab.^[83] Die Anzahl an Wiederholeinheiten errechnet sich somit zu $n = 6$, was auf deutlich kürzere Oligo(ferrocenylene) verglichen mit den neutralen Verbindungen **34** und **35** hindeutet. Jedoch ist eine starke Adsorption der polykationischen Moleküle an das Säulenmaterial nicht auszuschließen, die dazu führen könnte, dass länger-kettige Vertreter auf der Säule verbleiben und nicht detektiert werden.

Das Cyclovoltammogramm von $[36]Br_n$ zeigt zwei reversible Wellen sowie einen irreversiblen Peak bei $E^{\circ\prime} = 1238$ mV (Abb. 4.3.2). Die erste Oxidation erfolgt bei einem Potential von $E^{\circ\prime} = 349$ mV, der zweite Oxidationsprozess ist bei $E^{\circ\prime} = 933$ mV zu verzeichnen. Es ergibt sich also eine Aufspaltung der Redoxwellen von $\Delta(E^{\circ\prime}) = 584$ mV, woraus eine signifikante Eisen-Eisen-Wechselwirkung über die verbrückende ^{nonyl}Bipy-B-Einheit hinweg deutlich wird. Verglichen mit dem Peak-zu-Peak-Abstand von $\Delta(E^{\circ\prime}) = 151$ mV, der für die dinucleare Modellverbindung $[32]^+$ (Kap. 3.3) ermittelt wurde, bedeutet dies eine deutliche Zunahme. Es ist jedoch auch hier darauf hinzuweisen, dass für die Messungen Leitsalze mit unterschiedlichen Anionen zum Einsatz kamen ($[32]^+$: $[PF_6]^-$; $[36]^{n+}$: $[B(C_6F_5)_4]^-$), was einen direkten Vergleich der beiden Werte nur eingeschränkt zulässt.

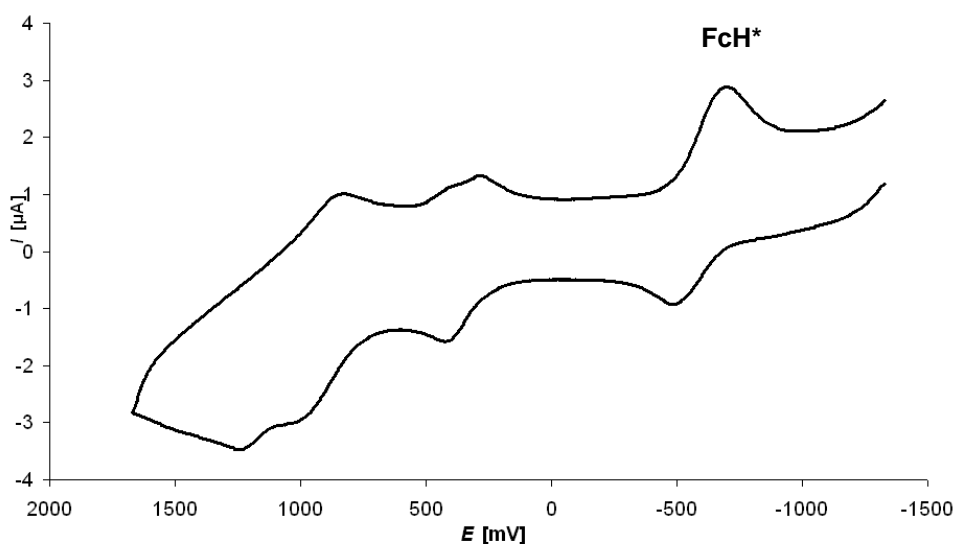


Abb. 4.3.2: Cyclovoltammogramm einer CH_2Cl_2 -Lösung von $[36]Br_n$ aufgenommen bei $25^\circ C$ unter Verwendung von $[^nBu_4N][B(C_6F_5)_4]$ als Leitsalz und einem Silberdraht als Pseudoreferenzelektrode; Vorschubgeschwindigkeit $v = 0.20$ $V s^{-1}$; Verwendung von FcH^* als internem Standard; Referenzierung gegen FcH/FcH^+ .

Von besonderem Interesse ist eine Gegenüberstellung der elektrochemischen Messungen an Polymer $[36]Br_n$ und Polymer **34** mit seinen dreifach koordinierten Borbrücken, um die Kommunikation der Ferroceneinheiten in Poly(ferrocenylene)en des Typs **XVI** mit der in Systemen des Typs **XVII** (Abb. 4.1) zu vergleichen (**34**: $E^{\circ\prime}_1 = 140$ mV, $E^{\circ\prime}_2 = 845$ mV, $\Delta(E^{\circ\prime}) = 705$ mV; $[36]Br_n$: $E^{\circ\prime}_1 = 349$ mV, $E^{\circ\prime}_2 = 933$ mV, $\Delta(E^{\circ\prime}) = 584$ mV). Wie erwartet

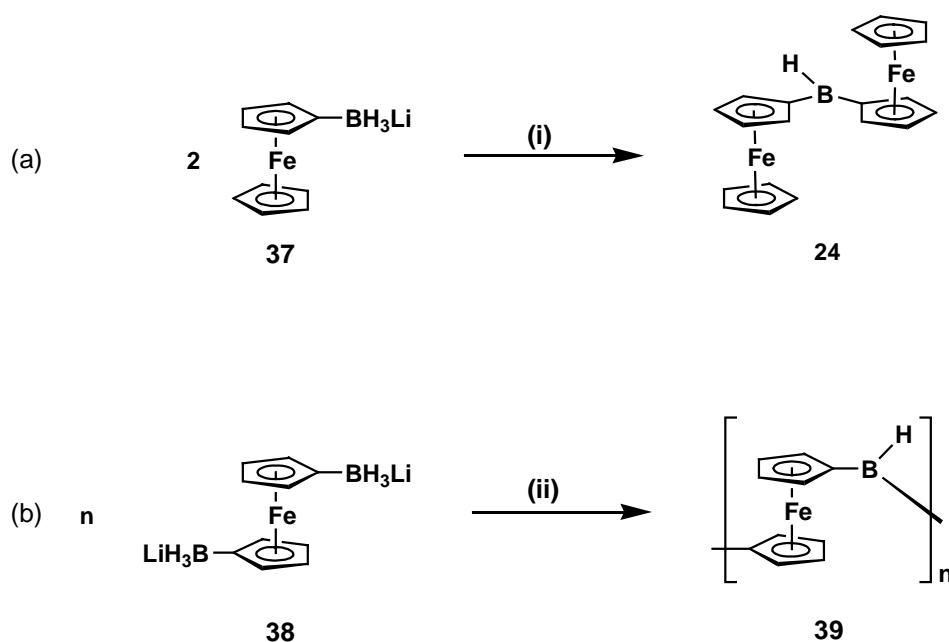
ist die Einführung zusätzlicher positiver Ladung in Verbindung **[36]ⁿ⁺** deutlich erschwert. Auch die zweite Oxidation in **[36]Br_n** erfolgt bei anodischerem Potential. Der kleinere $\Delta(E^\circ)$ -Wert des Poly(ferrocenylen)s mit vierfach koordinierten Boratomen lässt auf eine Verringerung des Ausmaßes der elektronischen Wechselwirkung zwischen den Eisenzentren im Vergleich mit **34** schließen. Dieses Ergebnis ist konsistent mit den für die Modellsysteme **25** und **[32]⁺** beobachteten Trends.

Die Anwesenheit der Bipyridylboronium-Akzeptoren und der damit verbundenen positiven Ladung verändert das UV-Vis-Spektrum von **[36]Br_n** gegenüber dem des neutralen Polymers **34** deutlich. Es sind nun nicht mehr die drei ferrocenbasierten Absorptionsbanden zu erkennen, sondern lediglich zwei sich überlagernde Banden bei $\lambda_{\max} = 300 \text{ nm}$ ($\epsilon = 13673 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und $\lambda_{\max} = 309 \text{ nm}$ ($\epsilon = 13407 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die Gegenüberstellung dieser Werte mit denen der niedermolekularen Verbindung **[32]⁺** zeigt einen anderen Trend als bei den bisher beschriebenen Vergleichen zwischen korrespondierenden dinuclearen und polymeren Systemen. Die Absorptionsmaxima des Polymers **[36]Br_n** erscheinen bei deutlich niedrigeren Wellenlängen als die von **[32]⁺** ($\lambda_{\max} = 500 \text{ nm}$ ($\epsilon = 10089 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); $\lambda_{\max} = 534 \text{ nm}$ ($\epsilon = 9690 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)). Die Ursache für diesen Effekt ist bislang nicht verstanden.

In Kapitel 4.2 und 4.3 konnte gezeigt werden, dass sich das neuartige Polymer $[-\text{fc-B}(\text{Br})-]_n$ hervorragend als Edukt eignet, um borverbrückte Poly(ferrocenylen)-Derivate sowohl mit trigonal als auch mit tetragonal koordinierten Borzentren darzustellen. Die beschriebenen Systeme besitzen Kettenlängen im Bereich von etwa 20 bzw. 6 Wiederholeinheiten und weisen eindeutige Merkmale ausgeprägter Eisen-Eisen-Wechselwirkungen auf. Das Ausmaß dieser Interaktion der Eisenzentren hängt dabei von der Hybridisierung der Boratome und der Natur ihrer Substituenten ab.

4.4 Polykondensationsreaktion als Zugang zu Polymeren des Typs $[-fc-B(H)-]_n$

Nicht nur Bromdiferrocenylboran (**23**) ist leicht zugänglich, sondern auch die Stammverbindung Diferrocenylboran (**24**) mit einer B-H-Brücke, wie bereits im Rahmen vorangegangener Untersuchungen in unserem Arbeitskreis gefunden wurde. Ausgehend von Lithiumferrocenylborhydrid (**37**) wurde eine Reaktion gefunden, welche zur dinuclearen Spezies **24** führt (Schema 4.4.1 (a)).^[43] Verbindung **24** wurde schon zuvor als mögliches Intermediat bei der Bildung von Fc_2BBR (**23**) diskutiert (Kap. 3.1). Behandelt man **37** mit einem Überschuss an Trimethylchlorsilan, wird ein Hydridsubstituent abgespalten und es kommt nachfolgend zu einer Kondensation des intermediär entstandenen instabilen Ferrocenylborans $FcBH_2$.^[43]



Schema 4.4.1: (a) Darstellung der dinuclearen Spezies Fc_2BH (**24**): (i) + exc. Me_3SiCl , Et_2O , $-78^\circ C \rightarrow RT$; (b) Darstellung des Poly(ferrocenylene)s $[-fc-B(H)-]_n$ (**39**): (ii) + exc. Me_3SiCl , SMe_2 , RT , 6d.

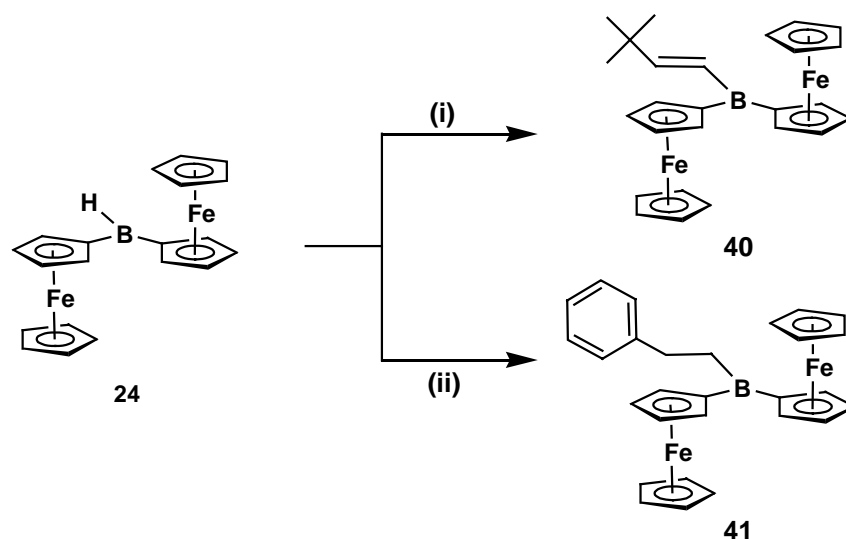
Eine analoge Kupplungsreaktion kann bei Einsatz des diborylierten Monomers **38** zum Aufbau polymerer Strukturen des Typs $[-fc-B(H)-]_n$ (**39**) genutzt werden, die über B-H-

Brücken verbundene Ferrocenyleneinheiten enthalten (Schema 4.4.1 (b)).^[43,44] Die Darstellung des Polymers $[-fc-B(H)-]_n$ (**39**) erfolgt im Donorlösungsmittel Dimethylsulfid (SMe₂) in Anwesenheit eines Überschusses an Trimethylchlorsilan. Nach Abspaltung je eines Hydridsubstituenten bildet sich zunächst das Lewis-Säure-Base-Addukt $1,1'-fc(BH_2 \cdot SMe_2)_2$. Dieses steht im Gleichgewicht mit den (partiell) donorfreen Spezies $1,1'-fc(BH_2 \cdot SMe_2)(BH_2)$ und $1,1'-fc(BH_2)_2$, welche Kondensationsreaktionen eingehen und polymere Ketten bilden können. Das Gleichgewicht liegt auf der Adduktseite, weshalb die Bildung des Polymers **39** eine lange Reaktionszeit beansprucht. Der Reaktionsfortschritt kann anhand einer Farbänderung des Reaktionsgemisches von orange nach rot verfolgt werden. Parallel dazu geht **38** zunehmend in Lösung.

Sowohl die Darstellungsmethode über eine Kondensationsreaktion als auch die Struktur der dinuclearen Verbindung **24** und des Polymers **39** erinnern an die B-Br-verbrückten Systeme Fc_2BBr (**23**) bzw. $[-fc-B(Br)-]_n$ (**33**). Während die weitere Umsetzung von **23** und **33** mittels nucleophiler Substitutionen erfolgte, bietet sich im Falle von **24** bzw. **39** die Möglichkeit einer Derivatisierung über Hydroborierungsreaktionen.

4.5 Derivatisierung von Fc_2BH und $[-fc-B(H)-]_n$ mittels Hydroborierungsreaktionen

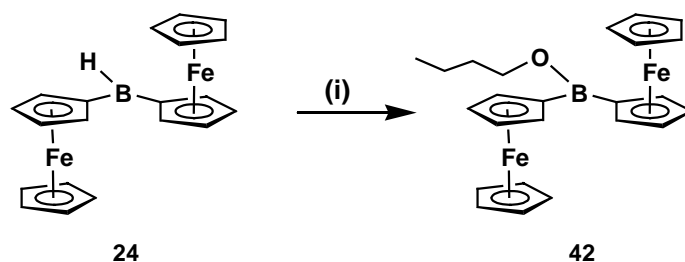
Die erfolgreiche Anwendung von mono- und dinuclearen Ferrocenylboranen als Hydroborierungsreagenzien wurde bereits von *Scheibitz et al.* beschrieben.^[43] Beispielsweise lieferte die Reaktion von **24** mit *tert*-Butylacetylen in quantitativer Ausbeute das 1,2-disubstituierte Olefin **40**. Darüber hinaus gelang es im Rahmen der vorliegenden Arbeit, Styrol mittels **24** unter Bildung des Alkyldiferrocenylborans $Fc_2B(C_2H_4Ph)$ (**41**) zu hydroborieren (Schema 4.5.1).^[84] Die Reaktion verläuft in Toluol bei Raumtemperatur bereitwillig, wobei die vollständige Umsetzung durch eine Verschiebung der ¹¹B-NMR-Resonanz von $\delta = 54.7$ (**24**) nach $\delta = 64.7$ (**41**) und das Auftreten zweier Multipletts in der Alkylregion des ¹H-NMR-Spektrums angezeigt wird ($\delta = 3.03 - 2.96$ ppm bzw. $1.85 - 1.78$ ppm).^[85]



Schema 4.5.1: Derivatisierung von Fc_2BH (**24**) mittels Hydroborierungsreaktionen: (i) + *tert*-Butylacetylen, CD_2Cl_2 , RT (nach Lit.^[43]); (ii) + Styrol, Toluol, RT.

Die hohen Selektivitäten dieser Hydroborierungsreaktionen in Bezug auf die Bildung der Anti-Markovnikow-Produkte sowie die sehr guten Ausbeuten sind beste Voraussetzungen dafür, diese Reaktionen auch für die Derivatisierung des Polymers **39** zu nutzen.

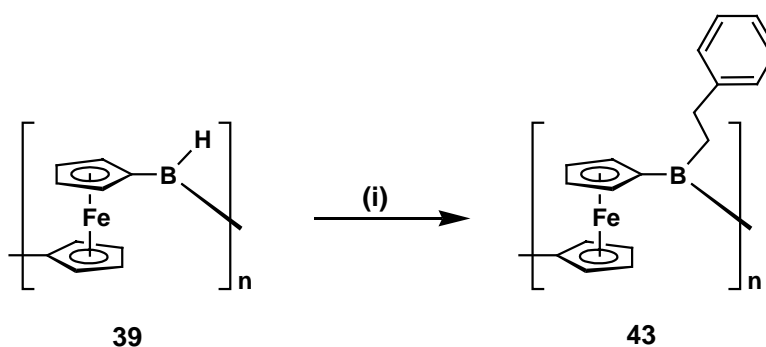
Nicht nur Olefine und Alkine sind als Substrate für die Umsetzung mit **24** einsetzbar, auch reaktive Carbonylverbindungen wie Aldehyde und Ketone kommen in Frage. Ihre Verwendung birgt den Vorteil, dass durch eine regioselektive Addition der B-H-Bindung alkoxysubstituierte Borzentren erzeugt werden, wodurch nicht nur das Spektrum der zugänglichen Derivate von **24** und **39** erweitert wird, sondern auch eine erhöhte Stabilität der Lewis-sauren Borzentren erreichbar ist. In ersten Versuchen zur Umsetzung von Diferrocenylboran mit Butyraldehyd konnte hier gezeigt werden, dass die Einführung eines Butoxyrestes am Boratom auf diesem Wege prinzipiell möglich ist (Schema 4.5.2).^[86] Das ^{11}B -NMR-Spektrum des Produkts $Fc_2B(OBu)$ (**42**) zeigt ein einziges Signal bei $\delta = 46.0$, wobei die chemische Verschiebung sehr ähnlich zu der des oben beschriebenen Brombutoxyderivats **26** ist ($\delta (^{11}B) = 45.2$). Da jedoch das 1H -NMR-Spektrum Signale mehrerer borfreier Nebenprodukte zeigt, besteht noch Optimierungsbedarf hinsichtlich der Reaktionsbedingungen dieser Synthese.



Schema 4.5.2: Darstellung von *Butoxydiferrocenylboran* (**42**):

(i) + *Butyraldehyd*, CH_2Cl_2 , $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$.

Um die polymere Spezies $[-\text{fc-B(H)}-]_n$ (**39**) mittels einer Hydroborierungsreaktion zu derivatisieren, wurde Styrol als Substrat ausgewählt und mit **39** zu dem in Schema 4.5.3 dargestellten Derivat $[-\text{fc-B}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Ph})-]_n$ (**43**) umgesetzt. Das unlösliche Edukt **39** wurde hierzu in Dichlormethan suspendiert und Styrol bei Raumtemperatur zugegeben.^[87] Parallel zur Bildung von **43** klarte die Suspension auf. Es blieb ein nicht umgesetzter Feststoff zurück, der etwa 20 % des eingesetzten Edukts ausmachte und bislang nicht eindeutig identifiziert werden konnte. Die klare rote Reaktionslösung wurde nach 12 h vom unlöslichen Niederschlag abgetrennt, unter vermindertem Druck auf ein Volumen von etwa 1 ml eingengt und zur Reinigung mehrfach aus Hexan umgefällt.



Schema 4.5.3: Darstellung des *alkylsubstituierten Poly(ferrocenylene)s* **43**:

(i) + *exc. Styrol*, CH_2Cl_2 , 12h, RT.

Die polymere Natur von **43** führt erwartungsgemäß zu verbreiterten Signalen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, welche in den Bereichen 7.40 – 6.95, 4.72 – 4.23, 3.01 – 2.74 und 1.80 – 1.61 ppm liegen. Sie können den Phenylprotonen, den 1,1'-Ferrocendiyleinheiten sowie den

CH₂-Gruppen zugeordnet werden und stimmen gut mit den Signalen der Modellverbindung **41** überein (7.36 – 7.34, 4.64, 3.03 – 2.96 und 1.85 – 1.78 ppm).^[84]

Das UV-Vis-Spektrum von [-fc-B(C₂H₄Ph)-]_n (**43**) zeigt zwei Absorptionsbanden mit Maxima bei $\lambda_{\max} = 363$ nm ($\epsilon = 358$ M⁻¹ cm⁻¹) und $\lambda_{\max} = 496$ nm ($\epsilon = 154$ M⁻¹ cm⁻¹) (Abb. 4.5.1). Diese Werte sind vergleichbar mit den Daten für das Polymer [-fc-B(Mes)-]_n (**34**; $\lambda_{\max} = 302, 337, 506$ nm), welches ebenfalls ausschließlich Kohlenstoffsubstituenten an den Borzentren trägt. Die kurzwelligste Bande bei $\lambda_{\max} = 302$ nm ist im Falle von **43** unter der Lösungsmittelabsorption jedoch nicht zu erkennen. Zieht man die Absorptionsmaxima von Ferrocen ($\lambda_{\max} = 326$ nm, 440 nm) als Vergleich heran, ist als Folge der Ausweitung des delokalisierten π -Elektronensystems entlang der Polymerhauptkette eine Rotverschiebung der Banden von **43** um etwa 30 bis 40 nm zu verzeichnen.

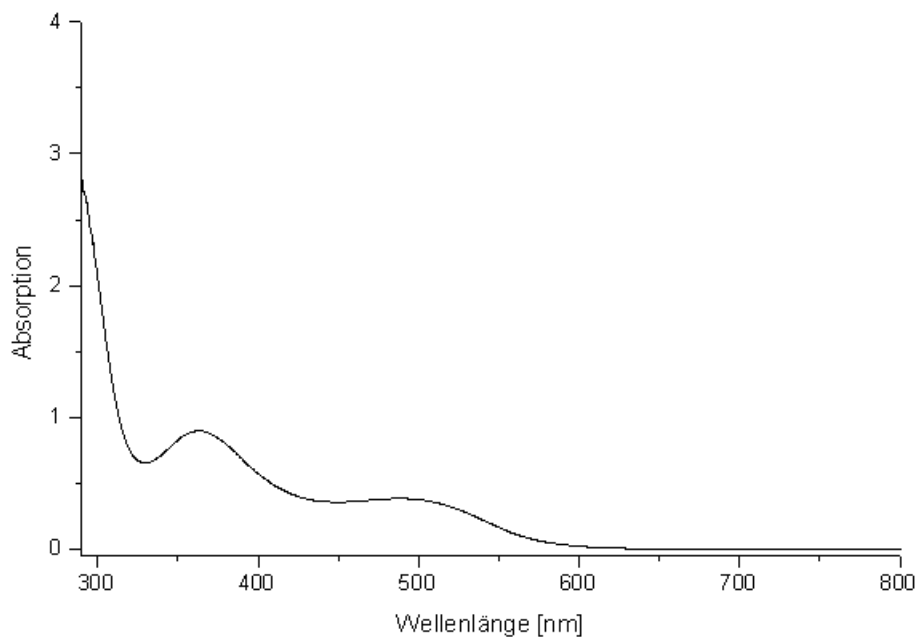


Abb. 4.5.1: UV-Vis-Spektrum von **43** in CH₂Cl₂ (2.5 mM).

Elektrochemische Messungen wurden an **43** unter Verwendung von [ⁿBu₄N][B(C₆F₅)₄] als Leitsalz durchgeführt. Das Cyclovoltammogramm zeigt nur eine breite Redoxwelle bei $E^{\circ'} = 38$ mV, die zudem nicht vollständig reversibel ist ($\Delta(E^{p,f} - E^{p,r}) = 186$ mV; vgl. FcH*: $\Delta(E^{p,f} - E^{p,r}) = 122$ mV). Das Potential von $E^{\circ'} = 38$ mV belegt, dass der Redoxvorgang gegenüber dem Bezugssystem FcH/FcH⁺ ($E^{\circ'} = 0$ mV) geringfügig erschwert ist, jedoch

deutlich bereitwilliger abläuft als der erste Oxidationsprozess im Mesitylderivat **34** ($E^{\circ'} = 140$ mV).

Eine erste Abschätzung der Kettenlängenverteilung von **43** erfolgte mittels MALDI-TOF-Messungen. Der Peak mit dem höchsten Verhältnis $m/z = 2381$ ist einem Oligomer mit acht Wiederholeinheiten zuzuschreiben. Ein mit diesem Ergebnis konsistentes Bild liefern vorläufige GPC-Untersuchungen, die zwei Banden bei Retentionszeiten von $\tau = 19.63$ min und 20.29 min zeigen.^[88] Anhand eines Vergleichs mit Ferrocen ($M = 186.04$ g/mol; $\tau = 22.27$ min) bzw. einem Polystyrolstandard des Molgewichts $M = 4920$ g/mol ($\tau = 15.88$ min) kann trotz des nichtlinearen Zusammenhangs zwischen Retentionszeit und Molgewicht die qualitative Aussage getroffen werden, dass eher kurzkettige Oligomere vorliegen. Um quantitative Aussagen treffen zu können, bedarf es einer verbesserten Eichung der Retentionszeiten durch Einsatz mehrerer unterschiedlicher Polymerstandards sowie einer Erweiterung der Software, die zum gegenwärtigen Zeitpunkt leider nicht verfügbar war.

Dennoch kann anhand einer Gegenüberstellung der Derivate **34** und **35**, die ausgehend von $[-fc-B(Br)-]_n$ erhalten wurden, mit der Substanz **43**, welche durch Umsetzung von $[-fc-B(H)-]_n$ synthetisiert wurde, eine erste Aussage über die Leistungsfähigkeit der beiden alternativen Polymerisationsrouten getroffen werden. Demnach liefert die Kondensationsreaktion von $1,1'-fc(BBr_2)_2$ (**2**) mit $HSiEt_3$ längere Polymerketten als die Umsetzung von $1,1'-fc(BH_3Li)_2$ (**38**) mit Me_3SiCl in Anwesenheit des Donors SMe_2 . Weitergehende Untersuchungen bezüglich des Mechanismus der Polymerisation von **38** sollten zusätzlichen Aufschluss über diesen Befund liefern können.

5. 1,1'-Ferrocendiyl-Metall-Cluster

In den vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, dass die Untersuchung von Eisen-Eisen-Wechselwirkungen in Poly(ferrocenyl)en mit unterschiedlichen verbrückenden Einheiten ein interessantes Forschungsgebiet ist und zu Verbindungen führt, die das Potential haben, als „Molekulare Drähte“ zu fungieren.^[42,51,69,77] Alternativ dazu sind auch solche Oligometallkomplexe attraktiv, bei denen die Wechselwirkung zwischen den Metallzentren auf einem direkten Kontakt dieser Atome beruht. Mit Hilfe ferrocenbasierter Liganden ließen sich bereits Koordinationsverbindungen des Typs A und B (Abb. 5.1) darstellen und eine Bindung zwischen Metall- und Eisenatom nachweisen.

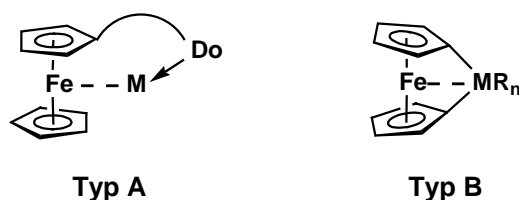


Abb. 5.1: Klassifizierung von Ferrocenyl-Metall-Verbindungen (Do = Donoratom, z.B. N, S; M = Metallatom).

Vertreter des Typs A sind in der Literatur für M = Ni (Do = S),^[89] Ti (Do = N)^[90] und Zn (Do = N)^[91] bekannt. Das Interesse an solchen Systemen beruht auf der Möglichkeit, das Ausmaß der Eisen-Metall-Wechselwirkung durch elektrochemische Oxidation des Ferrocenrückgrates zu beeinflussen und somit die Reaktivität von M^{n+} reversibel und unter milden Bedingungen zu modulieren.

Auch unsubstituierte 1,1'-Ferrocendiyleinheiten $[fc]^{2-}$ können als chelatisierende Liganden gegenüber Metallionen dienen, so dass Metalla[1]ferrocenophan-Verbindungen entstehen (Typ B; M = Al,^[92] Ga,^[93] Sn^[94] und Zr^[95]). Darüber hinaus existieren Beispiele für supramolekulare Aggregate aus drei 1,1'-Ferrocendiylresten, die einen sechsfach negativ geladenen Hohlraum bilden. In diesem Hohlraum können unterschiedliche Metallionen eingeschlossen werden, wobei deren Anzahl von der chemischen Natur der Ionen abhängt. Literaturbekannt sind die Cluster-Strukturen $[(fc)_3U(Li)_2 \cdot (Pyridin)_3]$,^[96] $[(fc)_3(Al)(AlEt)(AlEt_2)]$,^[97] $[(fc)_3(Mg)_3(Li)_2 \cdot (TMP)_2 \cdot (Pyridin)_2]$ ^[98] und $[(fc)_3(Li)_6 \cdot (TMEDA)_2]$ ^[99] mit einem U^{IV} -, einem Al^{3+} -, drei Mg^{2+} - bzw. vier Li^+ -Ionen

(TMP: Tetramethylpiperidid; TMEDA: Tetramethylethylendiamin). Das gemeinsame Strukturmotiv besteht aus einer trigonalen Anordnung dreier parallel ausgerichteter $[\text{fc}]^{2-}$ -Einheiten, wobei die verbrückenden Metallionen über die freien Elektronenpaare der deprotonierten Cyclopentadienylnringe koordiniert werden. Die Cluster können daher als oligonucleare Metalla[1]ferrocenophane aufgefasst werden.

Als besonders interessant für weiterführende Untersuchungen erschien uns die Synthese von Fe(II)-Komplexen des 1,1'-Ferrocendiyls, da auf diese Weise ein System mit homoatomaren Wechselwirkungen zwischen Eisenzentren unterschiedlicher chemischer Umgebung zugänglich sein könnte. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang durch die Reaktion des TMEDA-Addukts von 1,1'-Dilithioferrocen $[(\text{fc})_3(\text{Li})_6 \cdot (\text{TMEDA})_2]$ (**44**) mit FeCl_2 im stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 die Synthese des pentanuclearen Fe(II)-Clusters $[(\text{fc})_3(\text{Fe})_2(\text{Li})_2 \cdot (\text{TMEDA})_2]$ (**45**), welcher das bis dahin unbekannte Strukturmerkmal eines Ferra[1]ferrocenophans aufweist.^[100] Violette Kristalle der Verbindung **45** wurden aus Benzol durch langsames Einengen des Lösungsmittels erhalten (monokline Raumgruppe C_2/c). Die röntgenkristallographische Untersuchung der Festkörperstruktur zeigt, dass **45** drei ausschließlich η^5 - π -koordinierte Fe(II)-Zentren $[\text{Fe}(1), \text{Fe}(1A), \text{Fe}(2)]$ mit zwei ausschließlich η^1 - σ -koordinierten Eisenatomen $[\text{Fe}(3), \text{Fe}(3A)]$ vereint (Abb. 5.2). Jedes Molekül von **45** besitzt eine zweizählige Drehachse, die parallel zum Cyclopentadienylnring C(31) bis C(35) durch Fe(2) verläuft. Die drei 1,1'-Ferrocendiyleinheiten sind stufenförmig parallel angeordnet und durch zwei Fe(II)- und zwei $[\text{Li} \cdot (\text{TMEDA})]^+$ -Ionen verknüpft. Der anionische Kern $[(\text{fc})_3(\text{Fe})_2]^{2-}$ besteht aus zwei Ferra[1]ferrocenophan-Einheiten, die durch eine 1,1'-Ferrocendiylbrücke verbunden sind (Abb. 5.3). Um Tetrakoordination zu erreichen, bilden die Eisenatome Fe(3) und Fe(3A) jeweils eine zusätzliche Fe-Cp- σ -Bindung aus (Fe(3)-C(21A) bzw. Fe(3A)-C(21); gestrichelte Linie in Abb. 5.3) und sind somit an alle drei $[\text{fc}]^{2-}$ -Liganden gebunden. Die Eisenzentren Fe(3) und Fe(1) nähern sich auf einen Abstand von 2.686(1) Å. Dieser Wert ist vergleichbar mit den $\text{Fe} \cdots \text{M}$ -Distanzen in *trans*- $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{Fe}^{\text{I}} \cdots \text{Fe}^{\text{I}} = 2.539(1)\text{Å}$),^[101] $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-S})\text{W}(\text{CO})_5]$ ($\text{Fe}^{\text{II}} \cdots \text{Fe}^{\text{II}} = 2.592(4)\text{Å}$)^[102] und $[(\text{fcS}_2)\text{Ni}(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ ($\text{Fe}^{\text{II}} \cdots \text{Ni}^{\text{II}} = 2.886(1)\text{Å}$),^[89] in welchen die Autoren direkte Metall-Metall-Bindungen postuliert haben. Noch deutlich kürzer ist der Eisen-Eisen-Abstand zwischen den Nicht-Ferrocen-Eisenatomen in **45** [$\text{Fe}(3) \cdots \text{Fe}(3A) = 2.465(1)\text{Å}$].

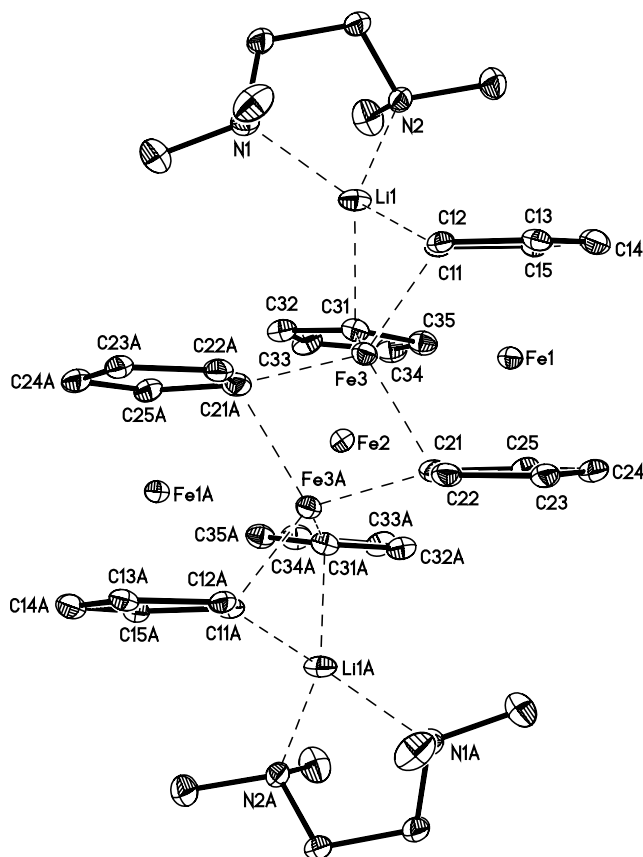


Abb. 5.2: Festkörperstruktur des pentanuclearen Fe(II)-Clusters $[(fc)_3(Fe)_2(Li)_2 \cdot (TMEDA)_2]$ (45). Die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

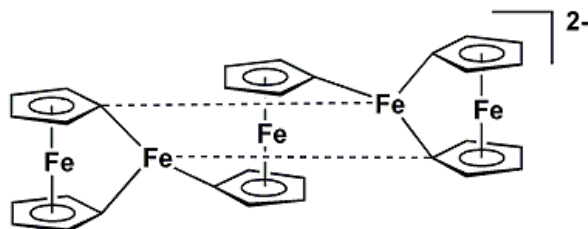


Abb. 5.3: Schematische Darstellung des $[(fc)_3(Fe)_2]^{2-}$ -Kerns von Komplex 45.

Die magnetischen Eigenschaften von **45** wurden mittels SQUID-Messungen untersucht. Hierzu wurde das effektive magnetische Moment μ_{eff} in einem Temperaturbereich von 300 K bis 2 K bei einem äußeren Magnetfeld von 0.1 T bestimmt (Abb. 5.4). Unter der Annahme, dass die Ferrocen-Fe(II)-Ionen im üblichen *low-spin*-Zustand ($S = 0$) vorliegen, sind die zwei σ -gebundenen Eisenzentren die einzigen Spinträger. Auf der Basis dieses Modells kann jedem dieser beiden Fe(II)-Ionen ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 5.3 \mu\text{B}$ ($T > 80 \text{ K}$) zugeordnet werden. Dieser Wert steht in Einklang mit den typischen magnetischen Momenten für *high-spin*-Fe(II)-Zentren ($S = 2$), welche im Bereich von $5.1 - 5.7 \mu\text{B}$ liegen (schraffierter Bereich in Abb. 5.4).^[103]

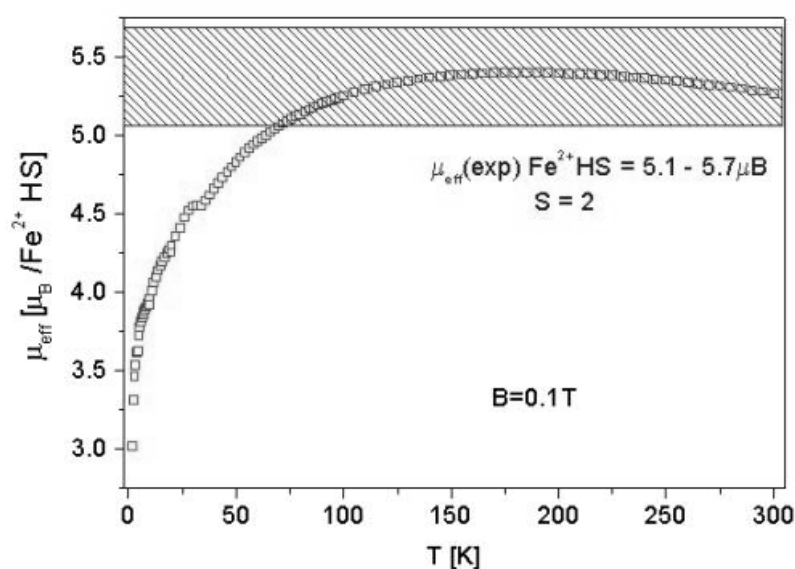


Abb. 5.4: Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Moments μ_{eff} von **45** bei einem äußeren Magnetfeld von 0.1 T.

Die paramagnetische Natur von **45** hat zur Folge, dass keine aussagekräftigen NMR-Spektren aufgenommen werden konnten.

MALDI-TOF-Messungen der luft- und wasserempfindlichen Substanz **45** ergaben Hinweise auf die Zersetzungsprodukte einer Probe, die für kurze Zeit der Luft ausgesetzt worden war. Erwartungen, nach denen durch Hydrolyse Ferrocen freigesetzt werden sollte, wurden nicht bestätigt. Das Spektrum beinhaltet vielmehr eine Serie von äquidistanten Peaks ($\Delta(m/z) = 184$) im Bereich von $m/z = 368$ bis $m/z = 1840$, wobei der erste Peak dem $[-\text{fc}_2-]^+$ -Fragment, der letzte dem $[-\text{fc}_{10}-]^+$ -Ion zugeordnet werden kann. Die konstante Massendifferenz zwischen benachbarten Peaks entspricht einer 1,1'-Ferrocendiyl-

Wiederholeinheit und zeigt die Bildung von Oligo(ferrocenylen)en an. Dieser Befund ist höchst interessant, da er auf oxidative C-C-Kupplungsreaktionen unter den beschriebenen experimentellen Bedingungen hindeutet. Da ein vergleichbares Peakmuster im MALDI-TOF-Spektrum einer Probe von $[(\text{fc})_3(\text{Li})_6 \cdot (\text{TMEDA})_2]$ (**44**) nicht zu beobachten war, ist anzunehmen, dass die η^1 -koordinierten Eisenatome eine entscheidende Rolle im Reaktionsgeschehen spielen.

Das für die Darstellung von $[(\text{fc})_3(\text{Fe})_2(\text{Li})_2 \cdot (\text{TMEDA})_2]$ (**45**) verwendete TMEDA-Addukt von 1,1'-Dilithioferrocen (**44**) liegt im Kristallgitter als trinuclearer Cluster $[(\text{fc})_3(\text{Li})_6 \cdot (\text{TMEDA})_2]$ vor.^[99] Im Kontext der vorliegenden Arbeit konnte erstmals das dinucleare THF-Addukt $[(\text{fc})_2(\text{Li})_4 \cdot (\text{THF})_6]$ (**46**) durch Kristallisation von $[(\text{fc})_3(\text{Li})_6 \cdot (\text{TMEDA})_2]$ aus einer THF-Lösung erhalten werden.^[104] Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass die orangefarbenen Kristalle der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ neben einem Molekül **46** zwei THF-Moleküle in der asymmetrischen Einheit enthalten (Abb. 5.5). 1,1'- $\text{fcLi}_2 \cdot (\text{THF})_3$ liegt im festen Zustand als zentrosymmetrisches Dimer aus zwei Ferrocendiyleinheiten vor, welche die vier Lithiumionen binden. Letztere sind verzerrt tetraedrisch koordiniert und weisen zwei unterschiedliche Umgebungen auf: Die internen Lithiumionen Li(2) und Li(2A) verbrücken jeweils die beiden Cyclopentadienylringe eines $[\text{fc}]^{2-}$ -Liganden und bilden eine weitere Bindung zu einem Cp-Ring der benachbarten Ferrocendiyleinheit aus. Durch Anlagerung eines THF-Moleküls wird schließlich Tetrakoordination erreicht [Li(2)-C(11) = 2.213(3) Å; Li(2)-C(21) = 2.280(3) Å; Li(2)-C(21A) = 2.294(3) Å; Li(2)-O(51) = 2.008(3) Å]. Die terminalen Atome Li(1) und Li(1A) hingegen sind von je einem Cp-Ring beider $[\text{fc}]^{2-}$ -Gruppen sowie von zwei THF-Molekülen umgeben [Li(1)-C(11) = 2.181(3) Å; Li(1)-C(21A) = 2.252(3) Å; Li(1)-O(31) = 1.999(3) Å; Li(1)-O(41) = 1.984(3) Å].

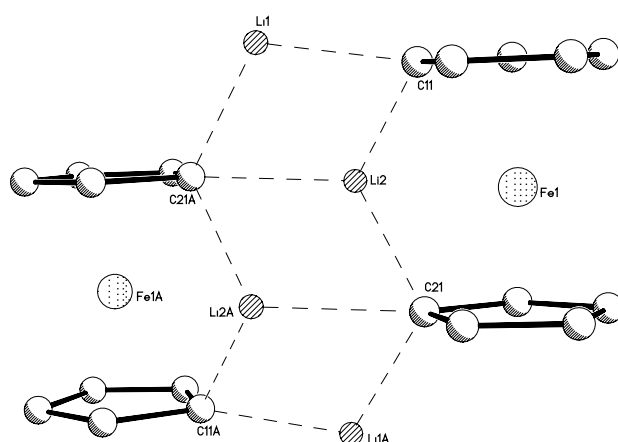
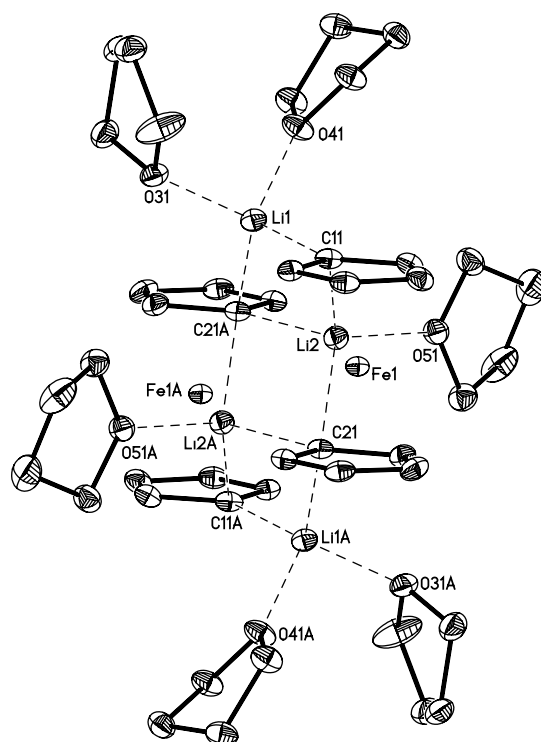


Abb. 5.5: Einkristall-Röntgenstruktur von $[(fc)_2(Li)_4(THF)_6]$ (**46**) (oben; die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %; Wasserstoffatome und im Kristall eingebaute Lösungsmittelmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet) und Koordination der Lithiumionen an die Ferrocendiyleinheiten (unten; die koordinierten THF-Moleküle sind nicht abgebildet).

6. Zusammenfassung

Ferrocenbasierte Polymere haben in den vergangenen Jahrzehnten reges Interesse hervorgerufen, welches in ihren einzigartigen optischen und elektronischen Eigenschaften begründet ist. Diese sind auf die Anwesenheit der redoxaktiven Eisenionen sowie auf kooperative Effekte entlang des Polymerstrangs zurück zu führen. Die substanzspezifischen Merkmale hängen dabei nicht nur von der Position der Ferroceneinheiten im Makromolekül ab, sondern auch von der chemischen Natur der verbrückenden Einheiten. Hier bewähren sich solche Atome und Gruppen, die in der Lage sind, Elektronendichte zu übertragen. Ein in dieser Hinsicht besonders viel versprechendes Element ist Bor, da es im sp^2 -hybridisierten Zustand ein leeres p-Orbital besitzt und dieses für die Übertragung von Ladungsdichte zur Verfügung stellen kann.

Vor diesem Hintergrund galt es nun auf der Basis neuartiger Kondensationsreaktionen zunächst Diferrocenylborane zu synthetisieren und anhand ausgewählter Derivate Kenntnisse über charakteristische Eigenschaften dieser Substanzklasse zu gewinnen. Die kurzkettigen Moleküle dienten als Modellverbindungen für Poly(ferrocenyl)en, welche im Mittelpunkt des zweiten Teils dieser Arbeit standen.

Als monomere Bausteine für die Darstellung dinuclearer und polymerer Strukturen wurden die borylierten Ferrocene $FcBBr_2$ (**1**) und $1,1'$ - $fc(BBr_2)_2$ (**2**) gewählt [$Fc = (C_5H_5)Fe(C_5H_4)$; $fc = (C_5H_4)_2Fe$]. Beide Verbindungen sind ausgehend von Ferrocen und Bortribromid in guten Ausbeuten zugänglich.

Der nächste Schritt bestand in der Verknüpfung zweier Ferrocenylborane zu dinuclearen Komplexen, den kleinstmöglichen Systemen, an denen eine Wechselwirkung zwischen den Eisenionen untersucht werden kann. Hierfür wurden zwei Kondensationsreaktionen weiterentwickelt, welche zuvor in unserem Arbeitskreis entdeckt worden waren: (i) die Umsetzung von $FcBBr_2$ (**1**) mit Triethylsilan als Hydridüberträger unter Bildung von Bromdiferrocenylboran (**23**) in hoher Reinheit und Ausbeute; (ii) eine alternative Reaktion, in der Lithiumferrocenylborhydrid ($FcBH_3Li$; **37**) mit Trimethylchlorsilan zur Darstellung von Diferrocenylboran (**24**) versetzt wird (Abb. 6.1).

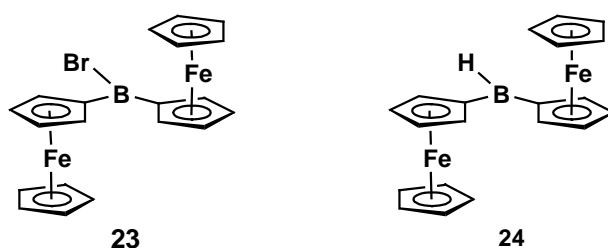


Abb. 6.1: Dinucleare Ferrocenylborane Fc_2BBr (**23**) und Fc_2BH (**24**).

Der Mechanismus der Triethylsilan-vermittelten Kupplungsreaktion wurde in Kooperation mit Prof. Dr. M. Holthausen (Universität Frankfurt) mittels quantenchemischer Rechnungen aufgeklärt. Die Untersuchungen zeigten, dass die Gesamtreaktion $2 FcBBr_2 + 3 HSiMe_3 \rightarrow Fc_2BBr + \frac{1}{2} (BH_3)_2 + 3 BrSiMe_3$ exotherm verläuft ($\Delta G_R = -26.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) und dass alle konkurrierenden Reaktionspfade in die alleinige Bildung des experimentell beobachteten Produkts **23** münden.

Übertragen auf die zweifach borylierten Monomere $1,1'$ - $fc(BBr_2)_2$ (**2**) und $1,1'$ - $fc(BH_3Li)_2$ (**38**) liefern die genannten Verknüpfungsreaktionen die Poly(ferrocenylene) $[-fc-B(Br)-]_n$ (**33**) und $[-fc-B(H)-]_n$ (**39**; Abb. 6.2). Beide Materialien sind für eine direkte Bestimmung der Kettenlängenverteilung zu reaktiv und mussten daher in stabilere Derivate überführt werden. Geeignete Derivatisierungsreaktionen wurden zunächst an den dinuclearen Modellen **23** und **24** optimiert.

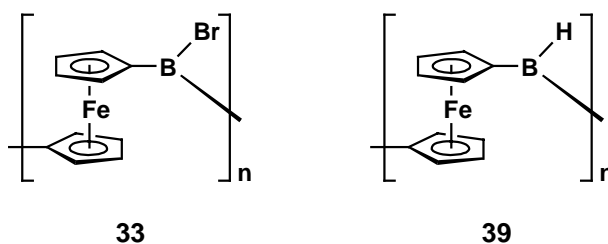


Abb. 6.2: Borverbrückte Poly(ferrocenylene) $[-fc-B(Br)-]_n$ (**33**) und $[-fc-B(H)-]_n$ (**39**).

Ausgehend von **23** lieferten die Umsetzungen mit $[\text{CuMes}]_n$ ($n = 2, 5$), THF oder $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$ die Verbindungen **25** – **27**. Über die Hydroborierung von Styrol bzw. Butyraldehyd mit **24** waren **41** bzw. **42** zugänglich (Abb. 6.3).

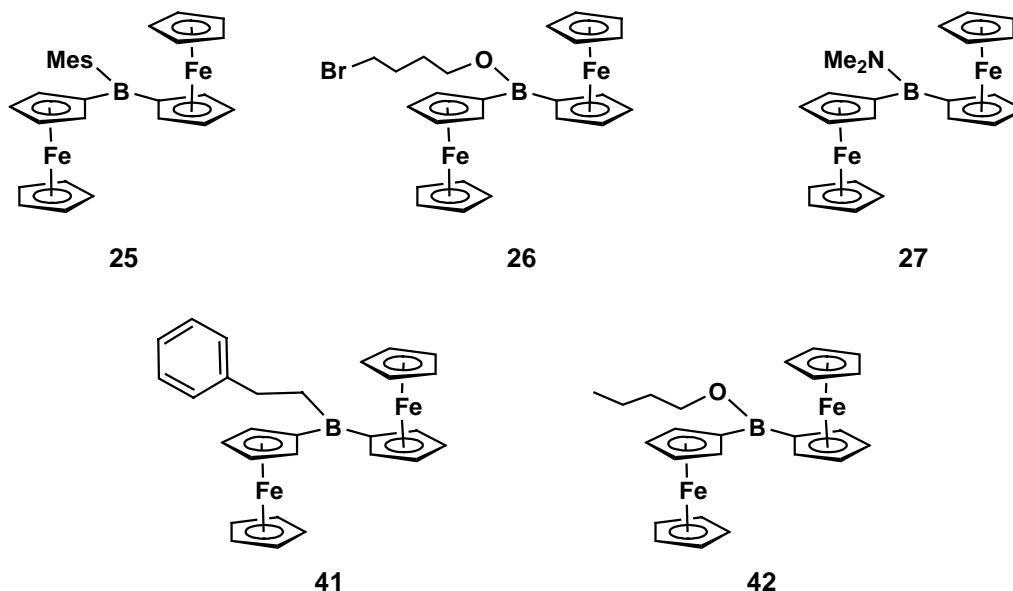


Abb. 6.3: Übersicht über die synthetisierten Diferrocenylborane mit dreifach koordinierten Borzentren.

Auch dinucleare Modellsysteme mit vierfach koordinierten Borbrücken sind unter Verwendung von **23** darstellbar. In Ergänzung zu dem bekannten Ferrocenylborat $[\text{Fc}_2\text{BMe}_2]^-$ und dem Bipyridylboroniumion $[\text{Fc}_2\text{B}(2,2'\text{-bipy})]^+$ wurde die neutrale Verbindung $\text{Fc}_2\text{B}(5\text{-F-PyInd})$ (**30**) synthetisiert (2,2'-bipy = 2,2-Bipyridyl; 5-F-PyInd = 5-Fluoro-2-(2'-pyridyl)indolyl; Abb. 6.4).

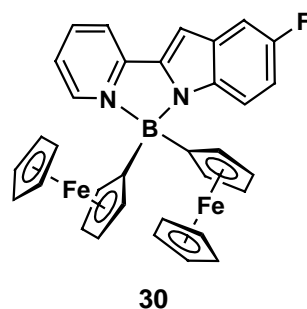


Abb. 6.4: Neutrales Diferrocenylboran-Addukt $\text{Fc}_2\text{B}(5\text{-F-PyInd})$ (**30**).

Für die Umwandlung des Polymers **33** (Abb. 6.2) stellten sich schließlich die Reaktionen mit $[\text{CuMes}]_n$ bzw. THF als optimal heraus; Verbindung **39** lässt sich in zufrieden stellender Weise über die Hydroborierung von Styrol funktionalisieren (Polymere **34**, **35**, **43**; Abb. 6.5).

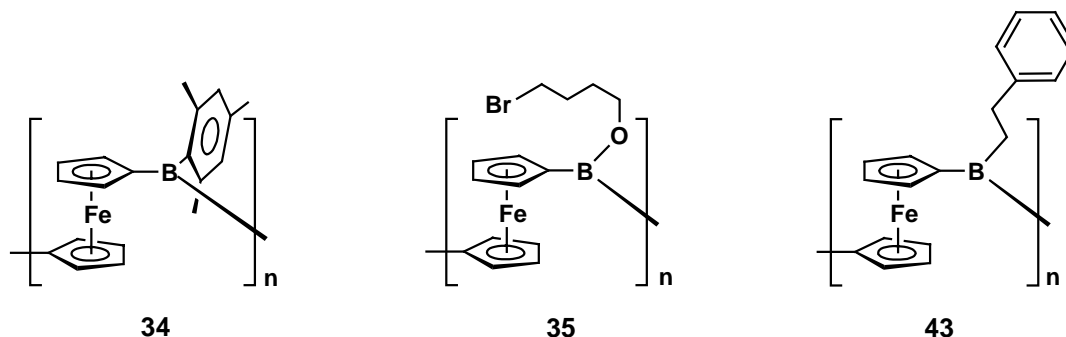


Abb. 6.5: Lösliche Poly(ferrocenylene)s mit sp^2 -hybridisierten Borbrücken.

Mittels massenspektrometrischer, chromatographischer und Lichtstreuungs-Messungen gelang in Kooperation mit Prof. Dr. F. Jäkle (Rutgers University, Newark, USA) die Bestimmung der Molmassenverteilung der Polymere. Die mittlere Anzahl an Wiederholeinheiten liegt für **34** und **35** im Bereich von $n = 20$; für **43** ist sie mit $n = 8$ deutlich niedriger.

Ein polykationisches System $[\mathbf{36}]^{n+}$ mit tetragonalen Boratomen konnte ausgehend von $[-\text{fc-B}(\text{Br})-]_n$ (**33**) und 4,4'-Dinonyl-2,2'-bipyridyl synthetisiert werden (Abb. 6.6) und weist Kettenlängen im Bereich von $n = 6$ auf.

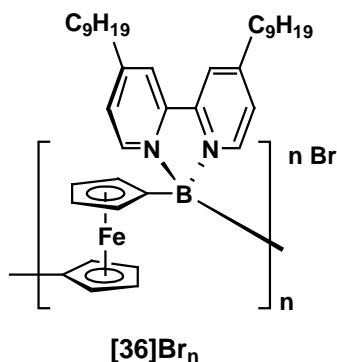


Abb. 6.6: Polykationisches System $[\mathbf{36}]Br_n$.

Die Untersuchung der Eisen-Eisen-Wechselwirkungen in den beschriebenen Systemen erfolgte vor allem mittels cyclovoltammetrischer Messungen. Als Maß für den Grad dieser Wechselwirkung wurde die Differenz $\Delta(E^{\circ'})$ zwischen den Redoxpotentialen chemisch äquivalenter Eisenzentren herangezogen.

Um den Einfluss von Substituenten unterschiedlicher π -Donorstärke an einer trigonalen Borbrücke auf die Kommunikation der Eisenzentren aufzuklären, sind die Diferrocenylborane **25** bis **27** sowie die Poly(ferrocenylene) **34** und **35** untersucht worden. Hinsichtlich der Ausprägung der genannten Wechselwirkung zeichnet sich unter den dinuclearen Systemen das Mesityl-substituierte Derivat **25** besonders aus ($\Delta(E^{\circ'}) = 422$ mV), welches allerdings von der analogen polymeren Verbindung **34** sogar noch deutlich übertroffen wird ($\Delta(E^{\circ'}) = 705$ mV). Ein Austausch der Mesitylreste gegen stärkere π -Donoren führte in allen Fällen zu einer verringerten Eisen-Eisen-Kommunikation.

Das neutrale Diferrocenylboran-Addukt **30** ist hinsichtlich seines elektrochemischen Verhaltens mit den geladenen Verbindungen $[\text{Fc}_2\text{BMe}_2]^-$ und $[\text{Fc}_2\text{B}(2,2'\text{-bipy})]^+$ verglichen worden. Alle drei Substanzen zeigen Wechselwirkungen der Ferroceneinheiten über die tetrakoordinierten Borzentren hinweg, welche auf ein gewisses Maß an Ladungsdelokalisation hindeuten. Die elektronische Kommunikation der Metallatome ist somit nicht an die Anwesenheit von sp^2 -hybridisierten Boratomen gebunden, fällt jedoch gegenüber **25** und **26** merklich geringer aus.

Ein entsprechendes Bild ergab sich aus der Untersuchung der polykationischen Verbindung $[\mathbf{36}]^{n+}$: die Interaktion der Eisenzentren ist verglichen mit den neutralen Polymeren **34** und **35** weniger stark ausgeprägt ($[\mathbf{36}]^{n+}$: $\Delta(E^{\circ'}) = 584$ mV), übertrifft aber wiederum die der dinuclearen Modellverbindung $[\text{Fc}_2\text{B}(\text{nonyl}\text{bipy})]^+$ ($\Delta(E^{\circ'}) = 151$ mV; $\text{nonyl}\text{Bipy} = 4,4'$ -Dinonyl-2,2'-bipyridyl).

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass sich das neuartige Polymer $[-\text{fc-B}(\text{Br})-]_n$ (**33**) hervorragend als Edukt eignet, um vielfältige borverbrückte Poly(ferrocenylene)-Derivate sowohl mit trigonalen als auch mit tetragonalen Borzentren darzustellen. Die beschriebenen Systeme weisen eindeutige Merkmale von Eisen-Eisen-Wechselwirkungen entlang der Polymerhauptkette auf, wobei sich das Ausmaß dieser Interaktionen über die Wahl der Substituenten an den Boratomen gezielt beeinflussen lässt. Die dargestellten Materialien besitzen somit großes Potential für die Entwicklung „Molekularer Drähte“ auf der Nanoskala.

7. Literaturverzeichnis

- [1] C. U. Pittman, C. E. Carraher, M. Zeldin, J. E. Sheats, B. M. Culbertson, *Metal-Containing Polymeric Materials*, Plenum, New York, **1996**.
- [2] R. D. Archer, *Inorganic and Organometallic Polymers*, Wiley VCH, Weinheim, **2001**.
- [3] A. S. Abd-El-Aziz, C. E. Carraher, C. U. Pittman, J. E. Sheats, M. Zeldin, *Macromolecules Containing Metal and Metal-like Elements, Vol.1*, Wiley, Hoboken, NJ, **2003**.
- [4] I. Manners, *Synthetic Metal-Containing Polymers*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [5] D. W. Bruce, D. O'Hare, *Inorganic Materials*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Toronto, **1996**.
- [6] D. L. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1770.
- [7] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, 5, 264.
- [8] B. J. Holliday, T. M. Swager, *Chem. Commun.* **2005**, 23.
- [9] H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2575.
- [10] *Handbook of Conducting Polymers*, Second Edition, eds. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, **1997**.
- [11] N. J. Long, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 37.
- [12] Y. Fujikura, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Chem. Lett.* **1975**, 1067.
- [13] K. Sonogashira, S. Takahashi, N. Hagihara, *Macromolecules* **1977**, 10, 879.
- [14] W. J. Blau, H. J. Byrne, D. J. Cardin, A. P. Davey, *J. Mater. Chem.* **1991**, 1, 245.
- [15] J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 842.
- [16] V. Lloveras, J. Vidal-Gancedo, D. Ruiz-Molina, T. M. Figueira-Duarte, J.-F. Nieregarten, J. Veciana, C. Rovira, *Faraday Discuss.* **2006**, 131, 291.
- [17] T. Hirao, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 226, 81.
- [18] A. Tárraga, P. Molina, D. Curiel, M. D. Velasco, *Organometallics* **2001**, 20, 2145.
- [19] F. S. Arimoto, A. C. Haven, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6295
- [20] I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, New York, **1998**.

- [21] K. H. Pannell, J. M. Rozell, J. M. Zeigler, *Macromolecules* **1988**, *21*, 276.
- [22] H. R. Allcock, K. D. Lavin, G. H. Riding, *Macromolecules* **1985**, *18*, 1340.
- [23] R. Dinnebier, H.-W. Lerner, L. Ding, K. Shankland, W. I. F. David, P. W. Stephens, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 310.
- [24] E. W. Neuse, L. Bednarik, *Macromolecules* **1979**, *12*, 187.
- [25] T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, M. Katada, I. Motoyama, H. Sano, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *73*, 75.
- [26] M. Rehan, *Acta Polymer.* **1998**, *49*, 201.
- [27] K. Ma, M. Scheibitz, S. Scholz, M. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *652*, 11.
- [28] W. Ruf, M. Fueller, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *64*, C45.
- [29] W. Ruf, T. Renk, W. Siebert, *Z. Naturforsch. B* **1976**, *31*, 1028.
- [30] T. Renk, W. Ruf, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, 1.
- [31] D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246.
- [32] Y. Z. Ni, R. Rulkens, J. K. Pudelski, I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 637.
- [33] D. A. Foucher, I. Manners, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1993**, *14*, 63.
- [34] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, R. E. Meads, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 345.
- [35] D. Seyferth, H. P. Withers, *Organometallics* **1982**, *1*, 1275.
- [36] E. W. Neuse, G. J. Chris, *J. Macromol. Sci., Chem.* **1967**, *A-1*, 371.
- [37] J. K. Pudelski, D. P. Gates, R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1506.
- [38] A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1995**.
- [39] R. Rulkens, R. Resendes, A. Verma, I. Manners, K. Murti, E. Fossum, P. Miller, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1997**, *30*, 8165.
- [40] A. Berenbaum, H. Braunschweig, R. Dirk, U. Englert, J. C. Green, F. Jäkle, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5765.
- [41] F. Jäkle, A. Berenbaum, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2762

- [42] M. Scheibitz, J. B. Heilmann, R. F. Winter, M. Bolte, J. W. Bats, M. Wagner, *Dalton Trans.* **2005**, 159.
- [43] M. Scheibitz, J. W. Bats, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2004**, *23*, 940.
- [44] M. Scheibitz, *Dissertation*, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2004**.
- [45] M. Scheibitz, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, I. Nowik, R. H. Herber, A. Krapp, M. Lein, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 584.
- [46] A. Appel, F. Jäkle, T. Priermeier, R. Schmid, M. Wagner, *Organometallics* **1996**, *15*, 1188.
- [47] R. F. W. Bader, F. W. Biegler-König, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 317.
- [48] A. H. Ilkhechi, *Dissertation*, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2005**.
- [49] Synthese von FcB(Mes)Br (**7**): FcBBr₂ (**1**) (0.610 g, 1.717 mmol) wurde in Toluol (20 ml) gelöst und auf -78°C gekühlt. Eine Lösung von [CuMes]_n (0.345 g, 1.889 mmol) in Toluol (10 ml) wurde langsam zugetropft und die Reaktionsmischung auf RT erwärmt. Nach Rühren über Nacht wurde die Lösung von ungelöstem Feststoff befreit. Der Rückstand wurde mit Toluol (5 ml) extrahiert und das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen im Vakuum entfernt. Das Produkt blieb als dunkelroter mikrokristalliner Feststoff zurück. Ausbeute: 0.594 g (88 %). ¹H-NMR (250.1 MHz, CDCl₃): δ = 6.85 (s, 2H, C₆H₂), 4.77, 4.50 (2 x vtr, ³J = 1.9 Hz, 2 x 2H, C₅H₄), 4.28 (s, 5H, C₅H₅), 2.36 (s, 6H, o-CH₃), 2.32 (s, 3H, p-CH₃). ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 138.5, 138.1, 127.8 (C₆H₂), 76.6, 75.6 (C₅H₄), 69.8 (C₅H₅), 22.8 (o-CH₃), 21.2 (p-CH₃), n.b. (C-B). ¹¹B-NMR (128.4 MHz, CDCl₃): δ = 66.8 (h_{1/2} = 420 Hz).
- [50] Die Synthese von 1,1'-fc(B(Mes)Br)₂ (**8**) erfolgte nach einer Vorschrift beschrieben in: F. Jäkle, I. Manners, *Organometallics* **1999**, *18*, 2628.
- [51] J. B. Heilmann, M. Scheibitz, Y. Qin, A. Sundararaman, F. Jäkle, T. Kretz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 934
- [52] Kristallstrukturanalyse von 1,1'-fc(BMes)₂ (**9**): C₄₆H₅₂B₂Fe, *M* = 682.35 g mol⁻¹, tetragonal, Raumgruppe *I4₁/acd*, *a* = 22.3648(18) Å, *c* = 29.826(3) Å, *V* = 14918(2)

\AA^3 , $Z = 16$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.215 \text{ mg/m}^3$, $\mu = 0.436 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 5824$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 173(2) \text{ K}$, Kristallabmessungen $0.13 \times 0.10 \times 0.08 \text{ mm}^3$, $2\theta_{\text{max}} = 50.2^\circ$, 25447 gemessene Reflexe, 3306 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.1370$), 3306 berücksichtigte Reflexe, semiempirische Absorptionskorrektur, max./min. Transmission 0.9660/0.9455, 222 Parameter, $R1 = 0.1771$ (alle Daten), $wR2 = 0.1831$ (alle Daten), max./min. Restelektronendichte 0.387/-0.361 e \AA^{-3} . Die Daten wurden an einem STOE-IPDS-II Zweikreis-Diffraktometer an einem im Öltropfen gekühlten Kristall gesammelt. Zur Strukturlösung und -verfeinerung wurden die Programme SHELXS-97 und SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1997) benutzt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit anisotropen Auslenkungsparametern für Nicht-H-Atome gegen F_2 verfeinert. Alle H-Atome wurden mit dem Reiter-Modell verfeinert.

- [53] Y. S. Sohn, D. N. Hendrickson, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3603.
- [54] K. L. Rinehart, D. E. Bublitz, D. H. Gustafson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 970.
- [55] F. F. de Biani, T. Gmeinwieser, E. Herdtweck, F. Jäkle, F. Laschi, M. Wagner, P. Zanello, *Organometallics* **1997**, *16*, 4776.
- [56] M. D. Thomson, M. Novosel, H. G. Roskos, T. Müller, M. Scheibitz, M. Wagner, F. F. de Biani, P. Zanello, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3281.
- [57] K. Ma, F. F. de Biani, M. Bolte, P. Zanello, M. Wagner, *Organometallics* **2002**, *21*, 3979.
- [58] Q. D. Liu, M. S. Mudadu, H. Schmider, R. Thummel, Y. Tao, S. I. Wang, *Organometallics* **2002**, *21*, 4743.
- [59] J. B. Heilmann, *Diplomarbeit*, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2003**.
- [60] Synthese von $[\text{FcB}(5\text{-F-PyInd})\text{Me}]\text{BF}_4$ (**[15]BF₄**): Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von $\text{FcB}(5\text{-F-PyInd})\text{Me}$ (**15**) (0.397 g, 0.942 mmol) in Toluol (10 ml) wurde unter Lichtausschluss eine Lösung von AgBF_4 (0.202 g, 0.942 mmol) in THF (5 ml) zugetropft. Nach Erwärmen des Reaktionsgemisches auf RT verfärbte sich die orangefarbene Lösung nach grün und es bildete sich ein Niederschlag von elementarem Silber. Die überstehende Lösung wurde in ein zweites Gefäß überführt, das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt und der Rückstand mit THF (10 ml) extrahiert. Die klare, türkisfarbene THF-Lösung wurde weiter umgesetzt. Aufgrund

- der paramagnetischen Natur von **[15]BF₄** konnte keine NMR-spektroskopische Charakterisierung erfolgen.
- [61] Reduktion von [FcB(5-F-PyInd)Me]BF₄ (**[15]BF₄**): Zur THF-Lösung von **[15]BF₄** wurde bei RT eine Hydrazin-Hydrat-Lösung (0.082 g, 1.638 mmol) mit Hilfe einer Spritze durch ein Septum zugetropft. Nach wenigen Sekunden erfolgte ein Farbumschlag von grün nach orange. Die Lösung wurde für 10 min bei RT gerührt und das Lösungsmittel anschließend bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ (10 ml) aufgenommen und mit dest. H₂O (10 ml) versetzt. Nach Ausschütteln wurde die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (5 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten. Ausbeute (bezogen auf die eingesetzte Menge an **15**): 0.204 g (52 %). Die ¹H-, ¹¹B- und ¹³C- NMR-Daten stimmen mit denen von **15** überein.
- [62] N. Matsumi, K. Naka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5112.
- [63] C. Elschenbroich, M. Wolf, O. Burghaus, K. Harms, J. Pebler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2173.
- [64] D. O. Cowan, P. Shu, F. L. Hedberg, M. Rossi, T. J. Kistenmacher, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1304.
- [65] K. Venkatasubbaiah, L. N. Zakharov, W. S. Kassel, A. L. Rheingold, F. Jäkle, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2.
- [66] J. B. Heilmann, Y. Qin, F. Jäkle, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, zur Veröffentlichung angenommen.
- [67] Synthese von Fc₂B(NMe₂) (**27**): Me₂NSiMe₃ (0.148 g, 1.262 mmol) wurde mit einer Spritze langsam zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von Fc₂BBr (**23**) (0.341 g, 0.741 mmol) in Toluol (7 ml) getropft. Die Lösung wurde 10 min bei -78°C gerührt und anschließend auf RT erwärmt. Nach Rühren für 12 h wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und Fc₂B(NMe₂) als oranger mikrokristalliner Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.295 g (94 %). ¹H (CDCl₃, 250.1 MHz): δ = 4.46, 4.37 (2x vtr, ³J = 1.7 Hz, 2 x 4H, C₅H₄), 4.10 (s, 10H, C₅H₅), 3.22 (s, 6H, CH₃). ¹³C (CDCl₃, 62.9 MHz): δ = 75.9, 70.0 (C₅H₄), 68.5 (C₅H₅), 42.7 (CH₃). ¹¹B (CDCl₃, 128.4 MHz): δ = 41.2 (h_{1/2} = 360 Hz).
- [68] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247.

- [69] S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 637.
- [70] Synthese von [ⁿBu₄N][B(C₆F₅)₄]: Die Synthese ist literaturbekannt.^[71] Dennoch sei an dieser Stelle die praktische Durchführung beschrieben: Zu einer Lösung von Li[B(C₆F₅)₄]·2.5Et₂O (1.040 g, 1.194 mmol) in Methanol (3 ml) wurde (ⁿBu₄N)Br (0.770 g, 2.387 mmol) in Methanol (2 ml) bei RT unter Rühren zugetropft. Anschließend wurde Millipore-Wasser (0.3 ml) zugegeben und die Lösung zunächst für 30 min auf 0°C, dann über Nacht auf –25°C gekühlt. Es bildete sich an dieser Stelle kein Niederschlag, weshalb das Lösungsmittelgemisch unter vermindertem Druck entfernt wurde. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (3 ml) aufgenommen und die erhaltene Lösung über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels wurde als Rückstand ein gelblicher Feststoff erhalten. Das Rohprodukt wurde aus warmem Dichlormethan (2 ml) umkristallisiert, indem solange Diethylether zugetropft wurde, bis sich ein Niederschlag zu bilden begann. Die Lösung wurde dann für 1 h auf 0°C gekühlt und anschließend über Nacht bei –25°C gelagert, wobei sich Kristalle bildeten. Die überstehende Lösung wurde entfernt und die Kristalle mit Hexan (3 ml) gewaschen. Die Umkristallisation wurde wiederholt und das erhaltene Reinprodukt für 12 h bei 100°C im Ölpumpenvakuum getrocknet.
- [71] R. J. LeSuer, C. Buttolph, W. E. Geiger, *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 6395.
- [72] W. H. Morrison Jr., D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2331.
- [73] (a) Synthese von [Fc₂B(4,4'-Dinonyl-2,2'-bipyridyl)]Br (**[32]Br**): Zu einer auf –78°C gekühlten Lösung von Fc₂BBr (**23**) (0.727 g, 1.579 mmol) in Toluol (10 ml) wurde eine Lösung von 4,4'-Dinonyl-2,2'-bipyridyl (0.710 g, 1.737 mmol) in Toluol (10 ml) langsam zugetropft. Nach dem Erwärmen der Mischung auf RT wurde Toluol (10 ml) zugefügt und die dunkelviolette Lösung über Nacht gerührt, wobei ein Niederschlag entstand. Dieser wurde abfiltriert und in Toluol (20 ml) gelöst. Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel auf ca. 2 ml eingeeengt. Durch Zugabe von Hexan (20 ml) wurde das Produkt ausgefällt und nach Abfiltrieren und Waschen mit Hexan (10 ml) als dunkelvioletter Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.894 g (65 %). ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 10.17, 8.76, 7.77 (n.a., 3 x 2H, bipy), 4.25, 3.87 (n.a., 2 x 4H, C₅H₄), 3.80 (s, 10H, C₅H₅), 3.12, 1.89, 1.39, 1.31, 1.20, 0.82 (n.a., 38 H, C₉H₁₉). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 163.4, 145.1, 141.8, 127.1, 126.2 (bipy), 70.9, 70.0 (C₅H₄), 68.5 (C₅H₅), 36.2, 31.7, 30.2, 29.3, 29.3, 29.2, 29.1, 22.5, 14.0 (C₉H₁₉), n.b. (C_{ipso}). ¹¹B-NMR (128.4 MHz, CDCl₃): δ = 6.6 (h_{1/2} = 510 Hz).

(b) Synthese von $[\text{Fc}_2\text{B}(4,4'\text{-Dinonyl-2,2'\text{-bipyridyl)}]\text{BPh}_4$ (**[32]BPh₄**): Eine Lösung von $\text{Fc}_2\text{B}(4,4'\text{-Dinonyl-2,2'\text{-bipyridyl)}\text{Br}$ (**[32]Br**) (0.150 g, 0.173 mmol) in Ethanol (12 ml) wurde tropfenweise zu einer Lösung von NaBPh_4 (0.296 g, 0.865 mmol) in Ethanol (10 ml) gegeben, wobei sich ein violetter Niederschlag bildete. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Ethanol (10 ml) und dest. H_2O (30 ml) gewaschen und in CH_2Cl_2 (10 ml) aufgenommen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Ausbeute: 0.145 g (76 %). $\text{C}_{72}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{B}_2\text{Fe}_2$ (1108.77): ber. C 78.00, H 7.45, N 2.53; gef. C 77.49, H 7.52, N 2.64.

[74] C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3051.

[75] H. Yamamoto, *Lewis Acid Reagents: A Practical Approach*, Oxford University Press, New York, **1999**.

[76] Die zahlengemittelte molare Masse \overline{M}_n ist definiert als

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

(n_i : Anzahl der Polymere in der Probe mit i Wiederholeinheiten; M_i : Molmasse der Polymere mit i Wiederholeinheiten); die molare Masse M_i des i -mers wird demnach mit dem relativen Zahlenanteil, den dieses Polymer hat, gewichtet.

Die gewichtsgemittelte molare Masse \overline{M}_w ist definiert als

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i};$$

die molare Masse M_i des i -mers wird demnach mit dem relativen Massenanteil, den dieses Polymer hat, gewichtet.

Der Polydispersitätsindex (PDI) ist ein Maß für die Molmassenverteilung einer Polymerprobe und ist als das Verhältnis von gewichtsgemittelter molarer Masse und zahlengemittelter molarer Masse definiert:

$$PDI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \geq 1.$$

[77] P. Nguyen, P. Gómez-Elipé, I. Manners, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1515.

[78] Synthese von $[-\text{fc-B}(\text{Mes})-]_n(\text{PF}_6)_n$ (**[34](PF₆)_n**): Eine auf -78°C gekühlte Lösung von $[-\text{fc-B}(\text{Mes})-]_n$ (**34**) (0.017 g, 0.054 mmol) in THF (5 ml) wurde vorgelegt und eine Lösung von AgPF_6 (0.014 g, 0.055 mmol) in THF (2 ml) mittels einer Spritze durch

- ein Septum zugetropft. Nach Rühren bei -78°C für 15 min wurde die Lösung auf RT erwärmt und für weitere 30 min gerührt. Die türkisfarbene Lösung wurde von unlöslichen Bestandteilen abgetrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 0.021 g (85 %). Aufgrund der paramagnetischen Natur von $[\mathbf{34}](\text{PF}_6)_n$ konnte keine NMR-spektroskopische Charakterisierung erfolgen.
- [79] Die UV-Vis-Absorption von $[\text{FcH}^+][\text{PF}_6^-]$ wurde aufgrund von Löslichkeitsproblemen bei Verwendung von CH_2Cl_2 in THF vermessen.
- [80] GPC-Trennung von $[\mathbf{34}](\text{PF}_6)_n$: Die GPC-Trennung erfolgte an einem Gerät der Firma Sykam, ausgestattet mit einer HPLC-Pumpe (S 1121). Für die Detektion wurde ein UV-Detektor (Sykam, S 3310) und ein RI-Detektor (Sykam, RI 2000) verwendet. Zur Trennung wurden zwei Säulen hintereinandergeschaltet (Säule 1: Firma Phenomenex, Phenogel $10\ \mu$, $10^3\ \text{\AA}$, Größe: $300 \times 7.80\ \text{mm}$, 10 micron; Säule 2: Firma Phenomenex, Phenogel $10\ \mu$, $10^4\ \text{\AA}$, Größe: $300 \times 7.80\ \text{mm}$, 10 micron). Die Durchflussrate betrug 1 ml THF/min. Die Säulen wurden mit Polystyrol-Standards kalibriert ($M = 6035000, 483000, 19720, 1260$; Polymer Laboratories). $\tau_{\text{RI}} [\text{min}] = 9.04 (M = 6035000), 9.65 (M = 483000), 13.56 (M = 19720), 17.81 (M = 1260), 10.86 ([\mathbf{34}](\text{PF}_6)_n)$.
- [81] B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 1093.
- [82] Synthese von $[-\text{fc-B}(\text{nonylbipy})-]_n\text{Br}_n$ ($[\mathbf{36}]\text{Br}_n$): Zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von $[-\text{fc-B}(\text{Br})-]_n$ (**33**) (1.092 g, 3.975 mmol r.u.) in CH_2Cl_2 (20 ml) wurde eine Lösung von 4,4'-Dinonyl-2,2'-bipyridyl (1.788 g, 4.374 mmol) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Nach der Filtration der resultierenden dunkelvioletten Lösung von ungelöstem Feststoff wurde das Lösungsmittel entfernt. Zur Entfernung von überschüssigem Bipyridyl wurde der Rückstand mit Toluol (10 ml) versetzt, die Suspension für 10 min gerührt und filtriert. Der zurückbleibende Feststoff wurde in CH_2Cl_2 (2 ml) aufgenommen und das Produkt mit Hexan (20 ml) aus der Lösung ausgefällt, wobei es als grau-violettes Pulver erhalten wurde. Ausbeute: 2.179 g (80%). $^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.50 - 8.68, 8.47 - 7.88$ (6 H, bipy), $4.43 - 4.00, 3.95 - 3.23$ (8 H, C_5H_4), $3.20 - 2.71, 2.10 - 1.58, 1.56 - 1.02, 0.97 - 0.67$ (38 H, C_9H_{19}).
- [83] Die GPC-Trennung erfolgte an einem Gerät der Firma Water Breeze, ausgestattet mit einem Autosampler (717plus), einer binären HPLC-Pumpe (1525), einem dualen UV-Detektor (2487) und einem RI-Detektor (2414). Für die Trennung wurde eine Serie

- von Styragel-Säulen (Polymer Laboratories; 5 μm Mix- D, 5 μm Mix-C, and 10 μm Mix-B) hintereinandergeschaltet, die bei 70°C gehalten wurden. Die Durchflussrate betrug 1 ml DMF/min. Die Säulen wurden mit Polystyrol-Standards kalibriert (Polymer Laboratories).
- [84] Synthese von $\text{Fc}_2\text{B}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Ph})$ (**41**): Fc_2BH (**24**) (0.192 g, 0.503 mmol) wurde in Toluol (7 ml) bei RT vorgelegt und Styrol (0.5 ml) mittels einer Spritze durch ein Septum zugegeben. Die Lösung wurde über Nacht bei RT gerührt und die flüchtigen Bestandteile anschließend im Vakuum entfernt, wobei man das Produkt als orangefarbenen mikrokristallinen Feststoff erhält. Ausbeute: 0.176 g (96 %). $^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.36 - 7.35$ (m, 5H, C_6H_5), 4.64 (n.a., 8H, C_5H_4), 4.11 (s, 10H, C_5H_5), 3.03 – 2.96 (m, 2H, CH_2), 1.85 – 1.78 (m, 2H, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 128.4, 127.8, 125.5$ (C_6H_5), 75.8, 73.6 (C_5H_4), 68.7 (C_5H_5), 67.9, 34.7 (CH_2), n.b. (C_{ipso}). $^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 64.7$ ($h_{1/2} = 570$ Hz).
- [85] Die Synthese von **41** wurde alternativ auch in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel durchgeführt, lieferte jedoch im Vergleich zur Reaktion in Toluol ein weniger sauberes Produkt.
- [86] Synthese von $\text{Fc}_2\text{B}(\text{OBu})$ (**42**): Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von Fc_2BH (**24**) (0.122 g, 0.320 mmol) in CH_2Cl_2 (7 ml) wurde Butyraldehyd (0.039 g, 0.544 mmol) mit Hilfe einer Spritze durch ein Septum zugetropft. Nach Rühren bei -78°C für 30 min und Erwärmen auf RT wurden die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und ein orangefarbener Feststoff erhalten (0.133g). $^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.51, 4.46$ (2 x vtr, $^3J = 1.63$ Hz, 2 x 4H, C_5H_4), 4.31 (tr, $^3J = 6.25$ Hz, 2H, CH_2), 4.18 (s, 5H, C_5H_5), 1.78 – 1.46, 1.09 – 0.89 (m, 7H, CH_2/CH_3); folgende Signale konnten keiner Verbindung zugeordnet werden: 4.86 (vtr, $^3J = 1.75$ Hz, 0.9H), 4.65 (vtr, $^3J = 1.75$ Hz, 3.1H), 4.59 (vtr, $^3J = 1.63$ Hz, 5.6H), 4.20 (s, 1.7H), 4.1 (s, 14.1H), 2.39 (dtr, $^3J = 0.75$ Hz, 7.25 Hz, 0.7H). $^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 46.0$ ($h_{1/2} = 740$ Hz).
- [87] Synthese von $[-\text{fc-B}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Ph})-]_n$ (**43**): Eine Lösung von Styrol (0.909 g, 8.728 mmol) in CH_2Cl_2 (10 ml) wurde bei RT tropfenweise zu einer Suspension von $[-\text{fc-B}(\text{H})-]$ (**39**) (0.415 g, 2.119 mmol r.u.) gegeben und über Nacht bei RT gerührt. Die rote Lösung wurde von unlöslichen Bestandteilen abgetrennt und der Rückstand mit CH_2Cl_2 digeriert. Die vereinigten organischen Phasen wurden auf ein Volumen von 2 ml eingengt und das Produkt in Hexan (25 ml) ausgefällt, wobei man es als roten mikrokristallinen Feststoff erhält. Ausbeute: 0.326 g (51 %). $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz,

- CDCl₃): δ = 7.40 – 6.95 (5H, C₆H₅), 4.72 – 4.23 (8H, C₅H₄), 3.01 – 2.74 (2H, CH₂), 1.80 – 1.61 (2H, CH₂).
- [88] Die GPC-Trennung erfolgte an einem Gerät der Firma Sykam, ausgestattet mit einer HPLC-Pumpe (S 1121), einem UV-Detektor (Sykam, S 3310) und ein RI-Detektor (Sykam, RI 2000). Zur Trennung wurden zwei Säulen hintereinander geschaltet (Säule 1: Firma Phenomenex, Phenogel 10 μ , 10³ Å, Größe: 300 x 7.80 mm, 10 micron; Säule 2: Firma Phenomenex, Phenogel 10 μ , 10⁴ Å, Größe: 300 x 7.80 mm, 10 micron). Die Durchflussrate betrug 1 ml THF/min. τ_{RI} [min] = 19.63, 20.29.
- [89] S. Takemoto, S. Kuwata, Y. Nishibayashi, M. Hidai, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6428.
- [90] A. Shafir, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9212.
- [91] M. Enders, G. Kohl, H. Pritzkow, *Organometallics* **2002**, *21*, 1111.
- [92] J. A. Schachner, C. L. Lund, J. W. Quail, J. Müller, *Organometallics* **2005**, *24*, 785.
- [93] J. A. Schachner, C. L. Lund, J. W. Quail, J. Müller, *Organometallics* **2005**, *24*, 4483.
- [94] T. Baumgartner, F. Jäkle, R. Rulkens, G. Zech, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10062.
- [95] R. Broussier, A. Da Rold, B. Gautheron, Y. Dromzee, Y. Jeannin, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1817.
- [96] A. Bucaille, T. Le Borgne, M. Ephritikhine, J.-C. Daran, *Organometallics* **2000**, *19*, 4912.
- [97] H. Braunschweig, C. Burschka, G. K. B. Clentsmith, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4906.
- [98] K. W. Henderson, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, R. B. Rowlings, *Chem. Commun.* **2001**, 1678
- [99] I. R. Butler, W. R. Cullen, J. Ni, S. J. Rettig, *Organometallics* **1985**, *4*, 2196.
- [100] I. Sänger, J. B. Heilmann, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Commun.* **2006**, 2027.
- [101] A. Mitschler, B. Rees, M. S. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3390.
- [102] K. Kuge, H. Tobita, H. Ogino, *Chem. Commun.* **1999**, 1061.
- [103] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1995**.

- [104] Synthese von $[(fc)_2(Li)_4 \cdot (THF)_6]$ (**46**): In einer Glovebox (Argon als Schutzgas) wurde $[(fc)_3(Li)_6 \cdot (TMEDA)_2]$ (**44**) (0.100 g, 0.121 mmol) in THF (2 ml) suspendiert und für 2 Tage bei RT gerührt. Die Mischung wurde von festen Rückständen abfiltriert. Bei -25°C wurde das Filtrat durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels eingeeengt. Nach ca. 2 Wochen wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete orangefarbene Kristalle erhalten. Ausbeute ca. 40 %. Kristallstrukturanalyse von **46**: $\text{C}_{48}\text{H}_{72}\text{Fe}_2\text{Li}_4\text{O}_7$, $M = 900.52 \text{ g mol}^{-1}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.8205(9) \text{ \AA}$, $b = 10.6036(9) \text{ \AA}$, $c = 11.7149(10) \text{ \AA}$, $\alpha = 74.735(7)^\circ$, $\beta = 80.070(7)^\circ$, $\gamma = 84.505(7)^\circ$, $V = 1157.60(18) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.292 \text{ mg/m}^3$, $\mu = 0.675 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 480$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 173(2) \text{ K}$, Kristallabmessungen $0.52 \times 0.48 \times 0.45 \text{ mm}^3$, $2\theta_{\text{max}} = 51.4^\circ$, 22572 gemessene Reflexe, 4365 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0465$), 4365 berücksichtigte Reflexe, semiempirische Absorptionskorrektur, max./min. Transmission 0.7510/0.7204, 289 Parameter, $R1 = 0.0315$ (alle Daten), $wR2 = 0.0799$ (alle Daten), max./min. Restelektronendichte $0.372/-0.390 \text{ e \AA}^{-3}$. Die Daten wurden an einem STOE-IPDS-II Zweikreis-Diffraktometer an einem im Öltropfen gekühlten Kristall gesammelt. Zur Strukturlösung und -verfeinerung wurden die Programme SHELXS-97 und SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1997) benutzt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit anisotropen Auslenkungsparametern für Nicht-H-Atome gegen F_2 verfeinert. Alle H-Atome wurden mit dem Reiter-Modell verfeinert.

8. Anhang

8.1 Vollständige Publikationsliste

8.1.1 Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Journalen

1. M. C. Haberecht, J. B. Heilmann, A. Haghiri, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 904-913.
„Multiply Borylated Arenes: X-ray Crystal Structure Analyses and Quantum Chemical Calculations”
2. M. Scheibitz, J. B. Heilmann, R. F. Winter, M. Bolte, J. W. Bats, M. Wagner, *Dalton Trans.* **2005**, 159-170.
„Electronic interactions in oligoferrocenes with cationic, neutral and anionic four-coordinate boron bridges”
3. J. B. Heilmann, M. Scheibitz, Y. Qin, A. Sundararaman, F. Jäkle, T. Kretz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 934-939.
„A Synthetic Route to Borylene-Bridged Poly(ferrocenylene)s”
4. I. Sängler, J. B. Heilmann, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Commun.* **2006**, 2027-2029.
„The pentanuclear Fe^{II} cluster $[(C_5H_4)_6Fe_5]^{2-}$: bringing together ferrocene sandwiches and homoleptic Fe^{II} -cyclopentadienyl σ -complexes”
5. J. B. Heilmann, Y. Qin, F. Jäkle, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, zur Veröffentlichung angenommen. – Eingeladener Beitrag zum Sonderheft für Prof. Dr. Dr. h.c. mult. W. A. Hermann.
„Boron-Bridged Poly(ferrocenylene)s as Promising Materials for Nanoscale Molecular Wires”

8.1.2 Vorträge und Posterpräsentationen

1. J. B. Heilmann, M. Scheibitz, M. Wagner
4th Ferrocene Symposium, 24.-25. Februar 2005, Heidelberg:

Vortrag: „*Polymerisation of Ferrocenylboranes via Hydroboration Reactions or BH₃ Elimination*”
2. J. B. Heilmann, M. Scheibitz, H.-W. Lerner, M. Wagner
230th ACS National Meeting, 27.-31. August 2005, Washington D.C.:

Vortrag: „*Polymerisation of Ferrocenylboranes via Hydroboration Reactions or BH₃ Elimination*”
3. J. B. Heilmann, M. Scheibitz, M. Wagner
Internationale Tagung „Spin- and charge-correlations in molecule-based materials”,
17.-19. Oktober 2005, Königstein:

Poster: „*Poly(ferrocenylene)s with Boron Bridges*”

8.2 Ausgewählte Publikationen

8.2.1 „Electronic interactions in oligoferrocenes with cationic, neutral and anionic four-coordinate boron bridges”

M. Scheibitz, J. B. Heilmann, R. F. Winter, M. Bolte, J. W. Bats, M. Wagner,

Dalton **2005**, 159-170.

Anmerkung: Von den sechs in der Veröffentlichung diskutierten Verbindungen wurden die beiden Substanzen **6** und **10** von mir synthetisiert und kristallisiert. Darüber hinaus habe ich gemeinsam mit Matthias Scheibitz und Rainer F. Winter die cyclovoltammetrischen Messungen an den beschriebenen Systemen durchgeführt.

Electronic interactions in oligoferrocenes with cationic, neutral and anionic four-coordinate boron bridges

Matthias Scheibitz,^a Julia B. Heilmann,^a Rainer F. Winter,^b Michael Bolte,^a Jan W. Bats^c and Matthias Wagner^{*a}

^a Institut für Anorganische Chemie, J.W. Goethe-Universität Frankfurt, Marie-Curie-Str. 11, D-60439, Frankfurt (Main), Germany. E-mail: Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de

^b Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569, Stuttgart, Germany

^c Institut für Organische Chemie, J.W. Goethe-Universität Frankfurt, Marie-Curie-Str. 11, D-60439, Frankfurt (Main), Germany

Received 3rd September 2004, Accepted 27th October 2004

First published as an Advance Article on the web 23rd November 2004

Dinuclear and trinuclear ferrocene complexes {[Fc₂BMe₂]Li, [Fc-BMe₂-fc-BMe₂-Fc]Li₂, Fc₂B(pyind), [Fc₂B(bipy)]PF₆, [Fc-B(bipy)-fc-B(bipy)-Fc](PF₆)₂} bearing anionic, uncharged, and cationic four-coordinate boron bridges have been synthesized (Fc: ferrocenyl; fc: 1,1'-ferrocenylene; pyind: 5-fluoro-2-(2'-pyridyl)indolyl; bipy: 2,2'-bipyridyl). The molecular structures of [Fc₂BMe₂]Li(12-crown-4)₂, [Fc-BMe₂-fc-BMe₂-Fc](Li(12-crown-4))₂, Fc₂B(pyind), and [Fc₂B(bipy)]PF₆ were determined by X-ray crystallography. The anionic aggregates [Fc₂BMe₂]⁻ and [Fc-BMe₂-fc-BMe₂-Fc]²⁻ are very sensitive to air and moisture whereas bromide salts of their cationic counterparts [Fc₂B(bipy)]⁺ and [Fc-B(bipy)-fc-B(bipy)-Fc]²⁺ may be dissolved in water without decomposition. Cyclic voltammograms of the diferrocene species show two well-resolved one-electron transitions separated by 0.21 V ([Fc₂BMe₂]Li; E^o = -0.43 V, -0.64 V; vs. FcH/FcH⁺), 0.18 V (Fc₂B(pyind); E^o = -0.03 V, -0.21 V), and 0.16 V ([Fc₂B(bipy)]PF₆; E^o = +0.23 V, +0.07 V), which indicates electronic interactions between the two ferrocenyl substituents. Two redox waves with an intensity ratio of 1 : 2 are observed in the cyclic voltammograms of the trinuclear derivatives [Fc-BMe₂-fc-BMe₂-Fc]Li₂ and [Fc-B(bipy)-fc-B(bipy)-Fc](PF₆)₂. In the case of the BMe₂-bridged species, the electrochemically unique central ferrocenylene unit is oxidized at a much more cathodic potential value (E^o = -1.21 V) than the two terminal ferrocenyl substituents (E^o = -0.51 V). The opposite is true in the case of the B(bipy)-bridged trimer where oxidation of the terminal ferrocenyl groups (E^o = +0.03 V) precedes oxidation of the internal iron atom (E^o = +0.26 V). The Fe(II)/Fe(III) redox potentials of the mono- and dianionic species differ to a much larger extent from the redox potential of parent ferrocene (E^o = 0 V) than the E^o values of the corresponding mono- and dicationic derivatives. Apart from electrostatic interactions, the electrochemical properties of BMe₂- and B(bipy)-bridged oligoferrocenes are determined by the pronounced positive inductive effect of triorganoborate substituents together with positive σ/π* hyperconjugation on the one hand and ferrocene-to-B(bipy) charge transfer on the other.

Introduction

Research on metal containing polymer precursors and polymers has developed into a flourishing field of coordination chemistry because the materials created are highly interesting due to their optical, electronic or magnetic properties.^{1,2} Among all the compounds developed so far, organometallic macromolecules are receiving increasing attention since the first high molecular weight poly(ferrocenylenes) **I** (Fig. 1) with skeletal iron atoms became available *via* the ring-opening polymerisation (ROP) of strained ring-tilted [1]ferrocenophanes.³⁻⁵

Our group is particularly interested in boron-bridged oligoferrocenylenes for which the ROP synthesis approach proved to be far less efficient than for the analogous silicon- or germanium-bridged derivatives **I**.^{6,7} In an alternative strategy, the facile formation of boron–nitrogen adduct bonds was exploited for the generation of polymers [-(Me₂BC₅H₄)Fe(C₅H₄BMMe₂)-pyrazine]_n and [-(Me₂BC₅H₄)Fe(C₅H₄BMMe₂)-4,4'-bipyridyl]_n.⁸⁻¹⁰ A detailed investigation of these and related materials provided strong evidence for charge transfer between the ferrocene donors and the electron-poor organic bridges.^{8,11} The polymers are insoluble in all common solvents; their structure in the solid state was determined by X-ray diffraction. In order to increase the number of iron atoms within the polymer backbone, we then attempted to replace the aromatic amine donors with 3,3',4,4'-tetramethyl-1,1'-diphosphaferrocene. However, no

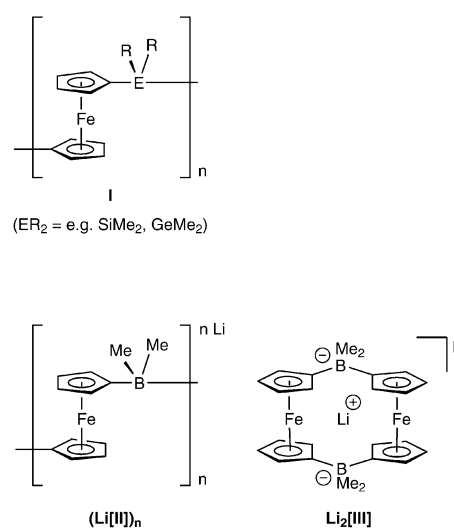
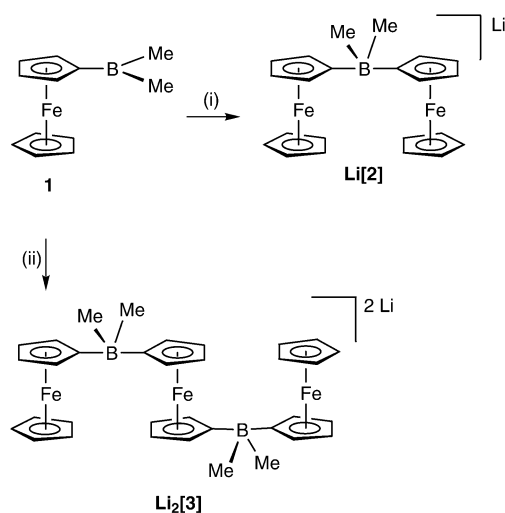


Fig. 1 Poly(ferrocenylenes) **I** generated by ring opening polymerisation of ferrocenophanes, the target polymer **(Li(I)II)_n** and its cyclic congener **Li₂(III)**.

polymeric material was formed upon treatment of this difunctional Lewis base with 1,1'-bis(dimethylboryl)ferrocene or 1,1'-bis(dibromoboryl)ferrocene. While the methyl derivative did not

form P–B adducts at all, the bromo derivative just gave an open-chain dinuclear complex featuring only one P–B bond.¹² We therefore came to the conclusion that more strongly Lewis basic ferrocene derivatives were required. One obvious candidate was 1,1'-dilithioferrocene, which is not only easy to prepare but also able to form strong boron–carbon σ bonds. Initial efforts to prepare macromolecules (**Li**[**II**])_n (Fig. 1) from 1,1'-bis(dimethylboryl)ferrocene and 1,1'-dilithioferrocene resulted in a mixture of oligomeric products containing substantial amounts of the cyclic dimer **Li**₂[**III**] (Fig. 1), which was isolated by crystallization and turned out to be a highly efficient lithium scavenger.¹³ Work is currently in progress to separate the different linear oligomers and to determine their molecular weight by GPC techniques. During these workup and purification steps, it turned out that the compounds (**Li**[**II**])_n are highly sensitive to air. This is in accordance with exploratory electrochemical investigations on our product mixtures which revealed a sizable cathodic shift of the Fe(II)/Fe(III) redox transitions in these materials compared to parent ferrocene.

Since an investigation of well-defined short-chain oligomers is, by itself, already helpful for an understanding of the properties of BMe₂-bridged poly(ferrocenyls), we synthesized the anionic di- and triferrocene complexes **Li**[**2**] and **Li**₂[**3**] (Scheme 1) in order to study their electrochemical behaviour and to determine their molecular structure in the solid state. For comparison, we also prepared the mono- and dinuclear compounds **6** and **10** (Scheme 2) featuring four-coordinate yet uncharged boron substituents, as well as complexes [**11**]**PF**₆ and [**14**](**PF**₆)₂ (Scheme 3) in which two and three ferrocene moieties are linked *via* four-coordinate cationic boron bridges.

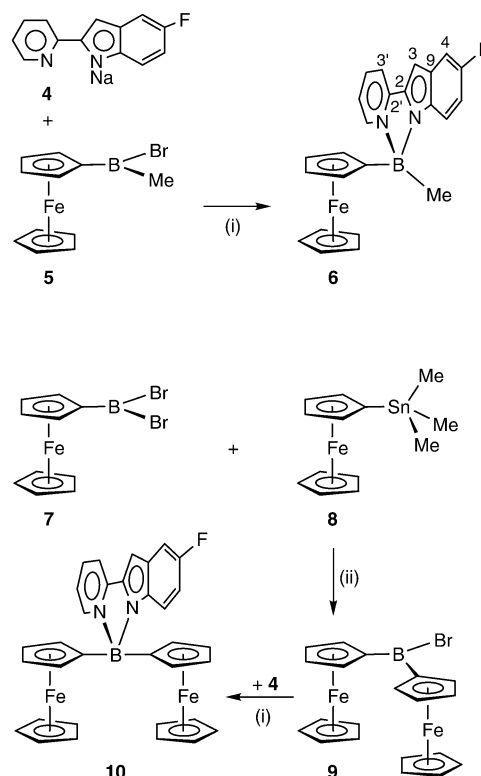


Scheme 1 Synthesis of di- and trinuclear ferrocene complexes **Li**[**2**] and **Li**₂[**3**] with anionic four-coordinate boron bridges. (i) + FcLi, THF, 0 °C to r.t.; (ii) + 1,1'-fc(Li-TMEDA)₂, THF, –78 °C to r.t.

Results and discussion

Synthesis and spectroscopy

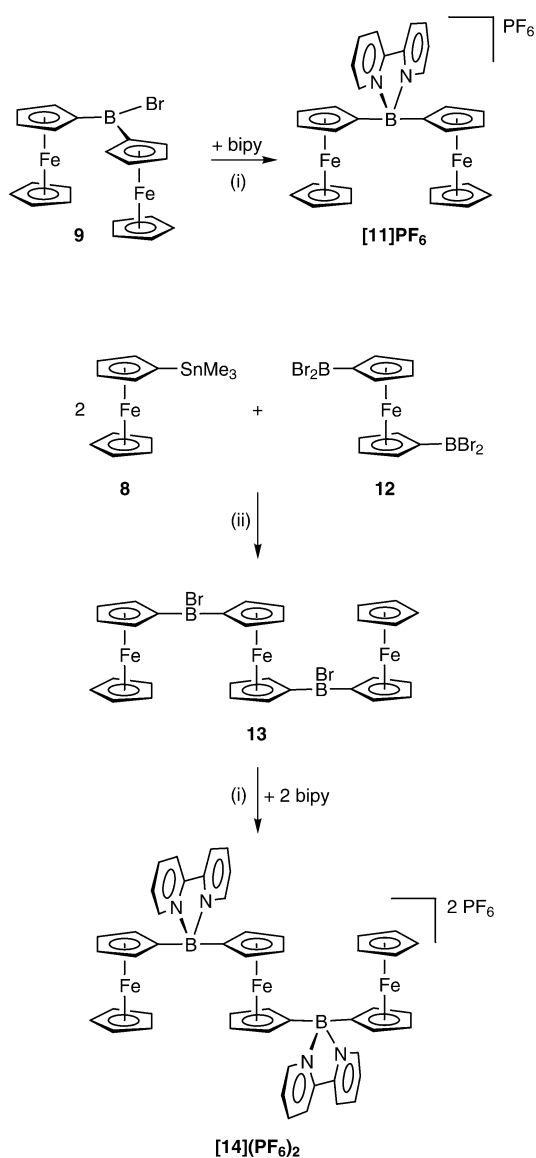
The di- and trinuclear ferrocene complexes **Li**[**2**] and **Li**₂[**3**] were synthesized in THF *via* the reaction of FcBMe₂, **1**, with FcLi (1 equiv.) and 1,1'-fc(Li-TMEDA)₂ (0.5 equiv.), respectively [Scheme 1; Fc = (C₅H₅)Fe(C₅H₄), fc = (C₅H₄)₂Fe]. X-Ray quality crystals formed from CH₂Cl₂ (**Li**[**2**]) and THF/diethyl ether (**Li**₂[**3**]) after addition of 12-crown-4. Both compounds are highly sensitive to air and moisture. Treatment of the sodium salt **4**, prepared from 5-fluoro-2-(2'-pyridyl)indole and NaH in THF, with FcB(Me)Br, **5**, in toluene gave the monoferrocene derivative **6** in moderate yield (Scheme 2). In order to get access to the analogous diferrocenyl complex **10** (Scheme 2), we first reacted FcBBr₂, **7**, with FcSnMe₃, **8**, which yielded



Scheme 2 Synthesis of mono- and dinuclear ferrocene complexes **6** and **10** with neutral four-coordinate boron bridges. (i) toluene, –78 °C to r.t.; (ii) benzene, r.t.

the dinuclear compound **9** featuring a three-coordinate boron bridge. Subsequent addition of **4** led to the formation of **10**. Crystals of **6** and **10** suitable for X-ray crystal structure determinations were obtained from CDCl₃ and toluene, respectively. In the latter case, the crude material was contaminated with a small amount of ferrocene which could neither be fully removed by column chromatography (dichloromethane/ethyl acetate 10 : 1) nor by sublimation. Only a few single crystals of **10** were obtained and these contained 0.25 equiv. of ferrocene. Apparently, the ferrocene is necessary to stabilize the crystal packing of compound **10** since numerous attempts to grow single crystals from the ferrocene depleted mother liquor failed. The monocationic diferrocenyl complex [**11**]**PF**₆ is readily available from **9** and 2,2'-bipyridyl (Scheme 3). Using NH₄PF₆ in water, the bromide salt of [**11**]⁺ was quantitatively transformed into the corresponding hexafluorophosphate salt which is more suitable for cyclic voltammetric measurements. Similar to the synthesis of **9**, the triferrocene species **13** was prepared from two equivs. of FcSnMe₃, **8**, and one equiv. of 1,1'-fc(BBr₂)₂, **12**, in toluene. Subsequent addition of 2,2'-bipyridyl followed by salt metathesis gave the target molecule [**14**](**PF**₆)₂ in excellent overall yield (Scheme 3).

The ¹¹B NMR spectra of the compounds under investigation here display characteristic high-field resonances at –21.2 ppm (**Li**[**2**]), –19.2 ppm (**Li**₂[**3**]), 4.5 ppm (**6**), 4.1 ppm (**10**), 7.3 ppm ([**11**]**PF**₆), and 7.2 ppm ([**14**](**PF**₆)₂) testifying to the presence of four-coordinate boron nuclei.^{14,15} It follows from a comparison of these values that the electron density is indeed highest at the boron atoms of the negatively charged species **Li**[**2**] and **Li**₂[**3**]. Removal of the excess electron and replacement of electron releasing methyl groups by electronegative sp² hybridized nitrogen donors leads to a substantial charge depletion at boron as evidenced by a downfield shift of $\Delta(\delta(^{11}\text{B})) = 25.3$ upon going from **Li**[**2**] to **10**. Introduction of a positive charge, as in the case of [**11**]**PF**₆ and [**14**](**PF**₆)₂, has only a minor additional effect [*cf.* $\delta(^{11}\text{B})([\text{11}]\text{PF}_6) - \delta(^{11}\text{B})(\text{10}) = 3.2$], likely because this charge is not localized at the boron centre but efficiently



Scheme 3 Synthesis of di- and trinuclear ferrocene complexes **[11]PF₆** and **[14](PF₆)₂** with cationic four-coordinate boron bridges. (i) toluene, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ to r.t.; + NH_4PF_6 , water, r.t. (ii) toluene, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ to r.t.

spread over the entire B(bipy) entity (bipy: 2,2'-bipyridyl). The very narrow line widths of the ^{11}B NMR signals of **Li[2]** ($h_{\frac{1}{2}} = 10\text{ Hz}$) and **Li[3]** ($h_{\frac{1}{2}} = 20\text{ Hz}$) are consistent with a highly symmetric BC_4 surrounding as opposed to the less symmetric BC_2N_2 substitution pattern in, for example, **10** ($h_{\frac{1}{2}} = 370\text{ Hz}$) and **[11]PF₆** ($h_{\frac{1}{2}} = 250\text{ Hz}$).

The methyl groups of **Li[2]** and **Li[3]** resonate at $\delta(^1\text{H}) = -0.12$ and -0.13 , respectively. Due to unresolved $^2J_{\text{BH}}$ coupling, both signals appear as broad multiplets. In the ^{13}C NMR spectra, the methyl substituents give rise to 1 : 1 : 1 : 1 quartets at $\delta(^{13}\text{C}) = 14.8$ ($^1J_{\text{CB}} = 41.7\text{ Hz}$; **Li[2]**) and $\delta(^{13}\text{C}) = 14.6$ ($^1J_{\text{CB}} = 40.9\text{ Hz}$; **Li[3]**). In contrast to **Li[2]**, which exhibits only two ^1H and two ^{13}C NMR resonances for the substituted cyclopentadienyl rings, four C_5H_4 (each integrating 1H) and four C_5H_4 signals are found in the case of **6** (C_{ipso} is broadened beyond detection due to quadrupolar relaxation¹⁴). This observation agrees well with the molecular structure suggested for this compound (Scheme 2) since coordination of the unsymmetric 5-fluoro-2-(2'-pyridyl)indolyl ligand makes the boron atom a chiral centre and renders all C_5H_4 atoms magnetically inequivalent (similar features are observed in the ^1H and ^{13}C NMR spectrum of **10**). Consistent with this view, both α and both β protons of a given C_5H_4 ring in the 2,2'-bipyridyl derivatives **[11]PF₆** and **[14](PF₆)₂** possess the same chemical shifts. As has already been

discussed in a previous paper on related ferrocene-based 2,2'-(bipyridyl)boronium salts like **[IV]⁺**¹⁶ (Fig. 2), boron chelation causes characteristic changes in the ^1H and ^{13}C NMR spectra of the 2,2'-bipyridyl ligand. The resulting shift values exhibited by **[11]PF₆** and **[14](PF₆)₂** are almost identical to those of compound **[IV]⁺** and thus do not merit further discussion.

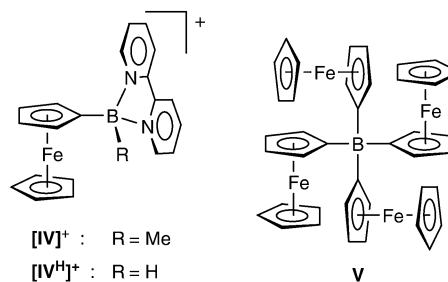


Fig. 2 The B(bipy)Me-substituted ferrocene **[IV]⁺**, its model system **[IVH]⁺**, and ferrocenyltris(ferrocenyl)borate **V**.

Crystal structure determinations

Selected crystallographic data of **Li[2](12-crown-4)₂**, **Li[3](12-crown-4)₄**, **6**, **10**, and **[11]PF₆** are summarized in Table 1.

In the lithium diferrocenyldimethylborate complex **Li[2](12-crown-4)₂** (monoclinic, $C2/c$), which crystallizes together with 1 equiv. of CH_2Cl_2 , the $[\text{Fc}_2\text{BMe}_2]^-$ anion possesses approximate C_{2v} symmetry (Fig. 3).

Intermolecular contacts to the $\text{Li}(12\text{-crown-4})_2^+$ counterion correspond to normal van der Waals interactions. The boron atom maintains an almost perfect tetrahedral coordination sphere [largest angular distortion from the ideal value of 109° : $\text{C}(11)\text{-B}(1)\text{-C}(21) = 105.8(1)^{\circ}$]. B–C bonds to the sp^3 -hybridized methyl groups [$\text{B}(1)\text{-C}(1') = 1.634(3)\text{ \AA}$, $\text{B}(1)\text{-C}(1'') = 1.642(3)\text{ \AA}$] possess the same length as B–C bonds involving the sp^2 -hybridized *ipso*-carbon atoms of the cyclopentadienyl rings [$\text{B}(1)\text{-C}(11) = 1.641(3)\text{ \AA}$, $\text{B}(1)\text{-C}(21) = 1.638(3)\text{ \AA}$], an effect which is also apparent in other ferrocenylborane adducts of the general formula $\text{FcB}(\text{Me})\text{RR}'$.^{13,16–22} Significant differences are obvious in the Fe–C distances within the ferrocenyl substituents. While the bond lengths between Fe(1) and the C(31)-cyclopentadienyl ring [Fe(2) and C(1)-cyclopentadienyl] fall in the range between $2.031(2)\text{ \AA}$ and $2.057(2)\text{ \AA}$ [$2.034(2)\text{ \AA}$ and $2.052(2)\text{ \AA}$] with a mean of 2.045 \AA [2.045 \AA], the distances between Fe(1) and the C(21)-cyclopentadienyl ring [Fe(2) and C(11)-cyclopentadienyl] are spread over a much broader range between $2.031(2)\text{ \AA}$ and $2.098(2)\text{ \AA}$ [$2.033(2)\text{ \AA}$ and $2.102(2)\text{ \AA}$] with a mean of 2.053 \AA [2.055 \AA]. By far the longest Fe–C bonds are established to the *ipso*-carbon atoms, *i.e.* $\text{Fe}(1)\text{-C}(21) = 2.098(2)\text{ \AA}$ and $\text{Fe}(2)\text{-C}(11) = 2.102(2)\text{ \AA}$. If this bond stretch was simply due to steric repulsion between the BMe_2 fragment and the C_5H_5 ligands, one would also expect an elongation of the $\text{Fe}(1)\text{-C}(31)$ and the $\text{Fe}(2)\text{-C}(1)$ bond. The opposite, however, is true in that they possess the smallest values of all Fe–C bonds. It is important to note in this context that lithium ferrocenylborohydride $[\text{FcBH}_3]\text{Li}(12\text{-crown-4})_2$ ²² shows an even larger Fe– C_{ipso} distance ($2.110(3)\text{ \AA}$) than **Li[2](12-crown-4)₂** even though any steric strain inflicted by the small BH_3 moiety is certainly negligible. This leads to the conclusion that ferrocene distortion may originate from the electronic rather than the steric properties of the strongly σ -donating borate substituent. The $\text{C}(11)\text{-B}(1)[\text{C}(21)\text{-B}(1)]$ vector is directed almost orthogonal to the C(21)-cyclopentadienyl ring [C(11)-cyclopentadienyl ring; *cf.* $\text{C}(11)\text{-B}(1)\text{-C}(21)\text{-C}(22) = -88.1(2)^{\circ}$, $\text{C}(21)\text{-B}(1)\text{-C}(11)\text{-C}(12) = 79.2(2)^{\circ}$; dihedral angle $\text{C}(11)\text{C}(12)\text{C}(13)\text{C}(14)\text{C}(15)//C}(21)\text{C}(22)\text{C}(23)\text{C}(24)\text{C}(25) = 77.7^{\circ}$].

Table 1 Crystallographic data for **Li[2](12-crown-4)₂·CH₂Cl₂**, **Li₂[3](12-crown-4)₄**, **6**, **10**, and **[11]PF₆**

Compound	Li[2](12-cr.-4)₂	Li₂[3](12-cr.-4)₄	6	10	[11]PF₆
Formula	C ₃₈ H ₅₆ BF ₂ LiO ₈ ·CH ₂ Cl ₂	C ₆₆ H ₁₀₂ B ₂ Fe ₃ Li ₂ O ₁₆	C ₂₄ H ₂₀ BFFeN ₂	C ₃₃ H ₂₆ BFFe ₂ N ₂ ·0.5C ₇ H ₈ ·0.25C ₁₀ H ₁₀ Fe	C ₃₀ H ₂₆ BF ₆ Fe ₂ N ₂ P
<i>M</i>	855.20	1354.53	422.08	684.64	682.01
<i>T</i> /K	100(2)	173(2)	173(2)	173(2)	145(2)
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>C2/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> /Å	33.7681(17)	9.7070(10)	9.7151(13)	9.1241(12)	12.1586(14)
<i>b</i> /Å	25.2931(11)	11.2570(10)	13.5859(14)	29.760(3)	21.716(4)
<i>c</i> /Å	22.5567(11)	15.763(2)	14.4080(19)	23.503(3)	15.4748(15)
<i>a</i> /°	90	79.386(8)	90	90	90
<i>β</i> /°	122.115(3)	80.220(8)	95.585(11)	101.133(10)	108.429(11)
<i>γ</i> /°	90	86.776(8)	90	90	90
<i>V</i> /Å ³	16317.7(13)	1667.8(3)	1892.7(4)	6261.7(13)	3876.4(9)
<i>Z</i>	16	1	4	8	4
<i>D_c</i> /g cm ⁻³	1.392	1.349	1.481	1.452	1.169
<i>F</i> (000)	7200	720	872	2824	1384
<i>μ</i> (Mo-Kα)/mm ⁻¹	0.891	0.709	0.819	1.076	0.836
2θ _{max} /°	55.12	52.74	51.72	51.40	62.06
Measured reflections	110409	31017	9524	54585	62615
Unique reflections (<i>R</i> _{int})	18539 (0.0826)	6785 (0.0988)	3611 (0.0812)	11719 (0.2293)	11213 (0.0664)
Observed reflections [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	11675	4688	2420	4710	6713
Parameters refined	955	403	262	827	442
<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0328	0.0480	0.0433	0.0620	0.1537
<i>wR</i> 2 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0536	0.1105	0.0848	0.0959	0.4018
GOOF on <i>F</i> ²	0.885	0.934	0.902	0.740	2.362
Largest diff. peak and hole/e Å ³	0.758, -0.862	0.683, -0.521	0.548, -0.509	0.409, -0.426	3.515, -2.132

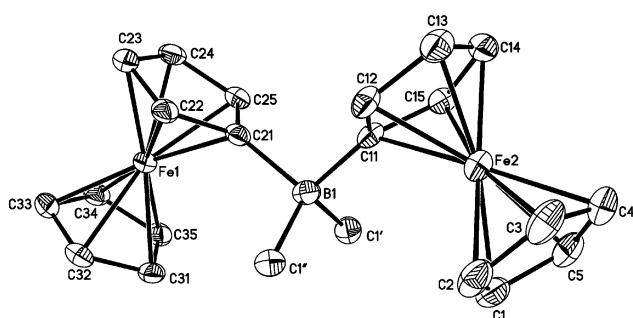


Fig. 3 Molecular structure of **Li[2](12-crown-4)₂·CH₂Cl₂** (hydrogen atoms and Li(12-crown-4)₂ counterion omitted for clarity; thermal ellipsoids at the 50% probability level). Selected bond lengths [Å], angles [°], torsion angles [°], and dihedral angles [°]: B(1)–C(11) = 1.641(3), B(1)–C(21) = 1.638(3), B(1)–C(1') = 1.634(3), B(1)–C(1'') = 1.642(3), Fe(1)···Fe(2) = 6.697; C(11)–B(1)–C(21) = 105.8(1), C(11)–B(1)–C(1') = 110.3(2), C(11)–B(1)–C(1'') = 109.2(2), C(1')–B(1)–C(1'') = 111.0(2), C(21)–B(1)–C(1') = 109.7(2), C(21)–B(1)–C(1'') = 110.8(2); C(11)–B(1)–C(21)–C(22) = -88.1(2), C(21)–B(1)–C(11)–C(12) = 79.2(2); C(1)C(2)C(3)C(4)C(5)//C(11)C(12)C(13)C(14)C(15) = 1.2, C(21)C(22)C(23)C(24)C(25)//C(31)C(32)C(33)C(34)C(35) = 2.3, C(11)C(12)C(13)C(14)C(15)//C(21)C(22)C(23)C(24)C(25) = 77.7.

The trinuclear aggregate **Li₂[3](12-crown-4)₄** (triclinic, *P* $\bar{1}$; Fig. 4) lies on an inversion center and forms separated ion pairs with two Li(12-crown-4)₂⁺ complexes.

All structural parameters including torsion angles and dihedral angles of the C(11)-ferrocenyl/B(1)Me₂/C(21)-ferrocenyl subunit are virtually identical to those of **Li[2](12-crown-4)₂**. The molecular structure of **Li₂[3](12-crown-4)₄** has to be compared with the structure of the isoelectronic carbon-bridged species in its Fe(II) ([Fc-CMe₂-fc-CMe₂-Fc]⁰)²³ and Fe(III) states ([Fc-CMe₂-fc-CMe₂-Fc]³⁺).²⁴ In contrast to **Li₂[3](12-crown-4)₄**, the neutral triferrocene [Fc-CMe₂-fc-CMe₂-Fc]⁰ (monoclinic, *P2₁/a*) adopts an unsymmetrical conformation with inequivalent Fe···Fe separations of 5.716 Å and 6.456 Å, both of which are significantly shorter than the Fe(1)···Fe(2) distance in **Li₂[3](12-crown-4)₄** (6.731 Å). Similar to **Li₂[3](12-crown-4)₄**, the Fe–C_{ipso} bonds in [Fc-CMe₂-fc-CMe₂-Fc]⁰ are longer

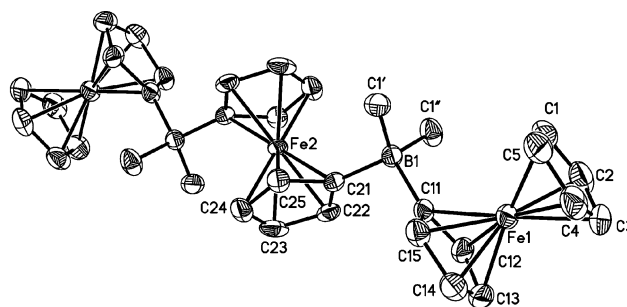


Fig. 4 Molecular structure of **Li₂[3](12-crown-4)₄** (hydrogen atoms and Li(12-crown-4)₂ counterions omitted for clarity; thermal ellipsoids at the 50% probability level). Selected bond lengths [Å], angles [°], torsion angles [°], and dihedral angles [°]: B(1)–C(11) = 1.641(4), B(1)–C(21) = 1.635(4), B(1)–C(1') = 1.648(5), B(1)–C(1'') = 1.655(4), Fe(1)···Fe(2) = 6.731; C(11)–B(1)–C(21) = 104.9(2), C(11)–B(1)–C(1') = 109.8(2), C(11)–B(1)–C(1'') = 109.8(2), C(1')–B(1)–C(1'') = 111.1(3), C(21)–B(1)–C(1') = 110.4(2), C(21)–B(1)–C(1'') = 110.6(2); C(12)–C(11)–B(1)–C(21) = 88.9(4), C(22)–C(21)–B(1)–C(11) = -78.9(3); C(1)C(2)C(3)C(4)C(5)//C(11)C(12)C(13)C(14)C(15) = 1.1, C(11)C(12)C(13)C(14)C(15) // C(21)C(22)C(23)C(24)C(25) = 99.5. Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: -*x*, -*y* + 1, -*z* + 1.

(2.050(2) Å, 2.056(2) Å, 2.065(2) Å, 2.067(2) Å) than the other iron–carbon bonds. This effect is, however, far less pronounced than in the case of **Li₂[3](12-crown-4)₄** [Fe(1)–C(11) = 2.112(3) Å, Fe(2)–C(21) = 2.115(2) Å] which lends additional support to our hypothesis that Fe–C_{ipso} bond elongation is rooted in the electronic rather than the steric properties of the BMe₂ bridge. Only negligible differences are observed in the conformation of [Fc-CMe₂-fc-CMe₂-Fc](O₃SCF₃)₃ (monoclinic, *C2/m*) on the one hand and **Li₂[3](12-crown-4)₄** on the other (intramolecular Fe···Fe distances in both molecules are 6.536 Å and 6.731 Å, respectively). The triferrocene moieties of both compounds are arranged in the stepped formation that has been predicted by MMX calculations on the related silicon-bridged [Fc-SiMe₂-fc-SiMe₂-Fc]⁰ to be a minimum energy conformation of such kinds of triferrocene oligomers.²⁵

The mononuclear complex **6** (Fig. 5) contains a chiral boron centre but crystallizes from CDCl_3 as a racemate in the achiral space group $P2_1/c$.

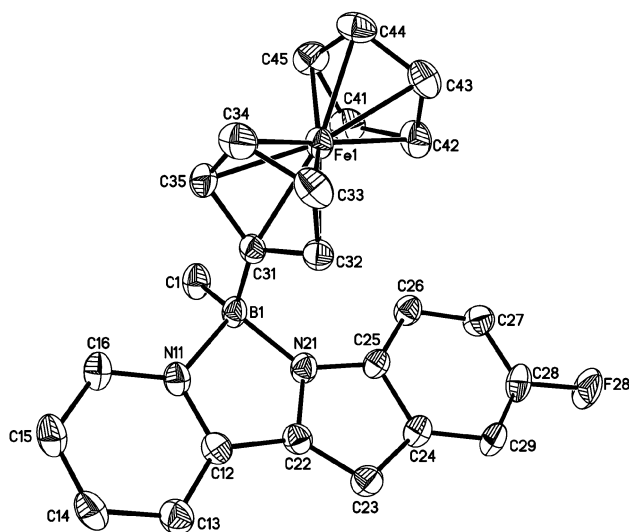


Fig. 5 Molecular structure of **6** (hydrogen atoms omitted for clarity; thermal ellipsoids at the 50% probability level). Selected bond lengths [Å], angles [°], torsion angles [°], and dihedral angles [°]: B(1)–C(1) = 1.598(5), B(1)–C(31) = 1.609(5), B(1)–N(11) = 1.633(4), B(1)–N(21) = 1.565(4), N(11)–C(12) = 1.357(4), N(21)–C(22) = 1.376(4); C(31)–B(1)–C(1) = 118.1(3), C(31)–B(1)–N(11) = 103.9(2), C(31)–B(1)–N(21) = 110.5(3), N(11)–B(1)–C(1) = 110.0(3), N(11)–B(1)–N(21) = 94.3(2), N(21)–B(1)–C(1) = 116.5(3); C(32)–C(31)–B(1)–N(11) = 86.3(3), C(32)–C(31)–B(1)–N(21) = –13.8(4); C(31)C(32)C(33)C(34)C(35)//C(41)C(42)C(43)C(44)C(45) = 1.2, B(1)N(11)C(12)C(22)N(21)//C(31)–C(32)C(33)C(34)C(35) = 86.8.

The 5-fluoro-2-(2'-pyridyl)indolyl ligand forms both a prototype dative bond [B(1)–N(11) = 1.633(4) Å] and a prototype covalent bond [B(1)–N(21) = 1.565(4) Å] to the boron atom, with the latter being shorter by 0.068(4) Å. Both B–C bonds are again equal within experimental error [B(1)–C(1) = 1.598(5) Å, B(1)–C(31) = 1.609(5) Å]. An inspection of bond angles reveals that the boron atom suffers severe distortions of the ideal tetrahedral configuration with N(11)–B(1)–N(21) = 94.3(2)° being the smallest and C(31)–B(1)–C(1) = 118.1(3)° the largest angle. The conformation of **6** is such that the boron-pyridyl bond B(1)–N(11) is directed perpendicular to the ferrocenyl substituent [C(32)–C(31)–B(1)–N(11) = 86.3(3)°] while the second B–N bond lies almost in the plane of the cyclopentadienyl ring [C(32)–C(31)–B(1)–N(21) = –13.8(4)°]. Very similar conformations have been found previously for [IV]PF₆ (monoclinic, $P2_1$; Fig. 2),¹⁶ the analogous 1,10-phenanthroline derivative (monoclinic, $P2_1/c$),²⁶ as well as for the two pseudopolymorphs of a related ferrocenylborane adduct²¹ featuring a chelating 2,5-bis(2'-pyridyl)pyrazine donor instead of the 2,2'-bipyridyl ligand (both pseudopolymorphs crystallize in the triclinic space group $P\bar{1}$). The experimentally determined conformation of [IV]⁺ was also reproduced by DFT calculations on the monocationic model system [IV]^{H+} (Fig. 2) using B3P86/6-31G(d) for C, B, N, H and the SDD pseudopotential in combination with a DZP valence basis set for Fe.¹¹ It is important to note in this context, that the two dative boron–nitrogen bonds of [IV]⁺ are significantly different in length. The B–N bond perpendicular to the cyclopentadienyl ring, which relates to B(1)–N(11) in **6**, is 1.613(4) Å long ([IV]^{H+}: 1.596 Å), while the other possesses a length of only 1.580(4) Å ([IV]^{H+}: 1.579 Å). This correspondence between the experimentally determined and the theoretically predicted structures implies that the distortions of the N–B–N fragment are caused by internal molecular forces, as opposed to crystal packing forces. We suggest that a hyperconjugative interaction between the filled p orbital of the *ipso*-carbon atom

and the σ^* orbital of the parallel aligned B–N bond may be the reason for the elongation of this bond and provide a pathway for charge-transfer from ferrocene to the B(bipy) acceptor.

Single crystals of **10** (monoclinic, $P2_1/c$) were grown by slow evaporation of its toluene solution at room temperature. The crystal lattice contained two crystallographically independent molecules of **10**, one molecule of toluene and half a molecule of ferrocene in the asymmetric unit. Both molecules of **10** possess very similar structural features. Thus, structural parameters of only one of them are given in Fig. 6.

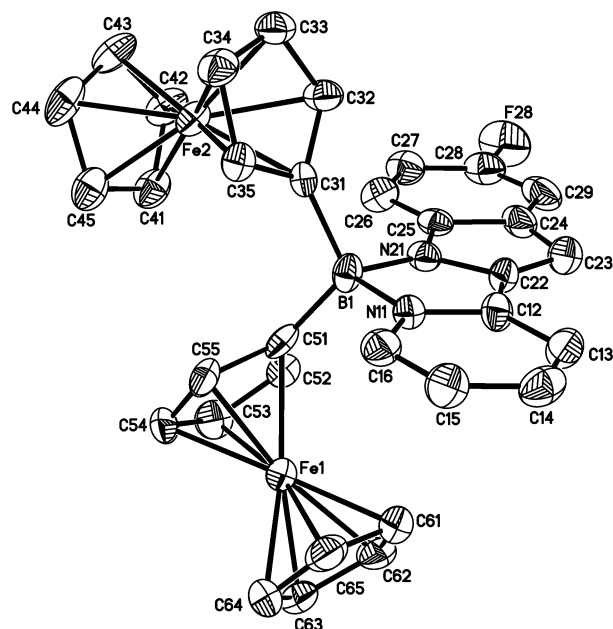


Fig. 6 Molecular structure of **10** (hydrogen atoms omitted for clarity; thermal ellipsoids at the 50% probability level). Selected bond lengths [Å], angles [°], torsion angles [°], and dihedral angles [°]: B(1)–C(31) = 1.629(9), B(1)–C(51) = 1.586(11), B(1)–N(11) = 1.611(9), B(1)–N(21) = 1.573(9), N(11)–C(12) = 1.349(8), N(21)–C(22) = 1.363(9), Fe(1)⋯Fe(2) = 5.711; C(31)–B(1)–C(51) = 115.0(6), C(31)–B(1)–N(11) = 109.5(5), C(31)–B(1)–N(21) = 110.0(5), N(11)–B(1)–C(51) = 112.8(5), N(11)–B(1)–N(21) = 94.7(5), N(21)–B(1)–C(51) = 113.1(5); C(32)–C(31)–B(1)–N(11) = 110.6(7), C(32)–C(31)–B(1)–N(21) = 7.8(10), C(32)–C(31)–B(1)–C(51) = –121.3(8), C(52)–C(51)–B(1)–N(11) = –117.0(7), C(52)–C(51)–B(1)–N(21) = –11.0(9), C(52)–C(51)–B(1)–C(31) = 116.4(7); C(31)C(32)C(33)C(34)C(35)//C(41)C(42)C(43)C(44)C(45) = 2.3, C(51)C(52)C(53)C(54)C(55)//C(61)C(62)C(63)C(64)C(65) = 2.7, C(31)C(32)C(33)C(34)C(35)//C(51)C(52)C(53)C(54)C(55) = 122.5, C(31)C(32)C(33)C(34)C(35)//B(1)N(11)C(12)C(22)N(21) = 68.4, C(51)C(52)C(53)C(54)C(55)//B(1)N(11)C(12)C(22)N(21) = 54.5.

The position of the C(31)-ferrocenyl group relative to the pyridylindolyl moiety is similar to **6** with torsion angles of C(32)–C(31)–B(1)–N(11) = 86.3(3)° (**6**) and 110.6(7)° (**10**). The conformation adopted by the C(51)-ferrocenyl-B(pyridylindolyl) fragment, however, is distinctly different from that of the C(31)-ferrocenyl-B(pyridylindolyl) unit, since the organometallic substituent is rotated by $\approx 180^\circ$ about its B–C bond [torsion angle C(52)–C(51)–B(1)–N(11) = –117.0(7)°]. Interestingly, the two different conformations correspond to two significantly different B–cyclopentadienyl bond lengths, which amount to 1.629(9) Å in the case of B(1)–C(31) and 1.586(11) Å in the case of B(1)–C(51). Corresponding boron–nitrogen bond lengths possess the same value within the 3σ error margin both in **6** [B(1)–N(11) = 1.633(4) Å, B(1)–N(21) = 1.565(4) Å] and in **10** [B(1)–N(11) = 1.611(9) Å, B(1)–N(21) = 1.573(9) Å].

Attempts to crystallize the B(bipy)-bridged dinuclear ferrocene complex using various different counterions resulted in single crystals of [11]Br, [11]O₃SCF₃, and [11]PF₆. In all three cases, the crystal lattices contained large amounts of solvate molecules. The structures of [11]Br and [11]O₃SCF₃ were thus seriously disordered and could not be refined. A crystal

structure determination of **[11]PF₆** (monoclinic, *P2₁/c*) was more successful and confirmed the molecular structure already derived from NMR spectroscopy (Fig. 7).

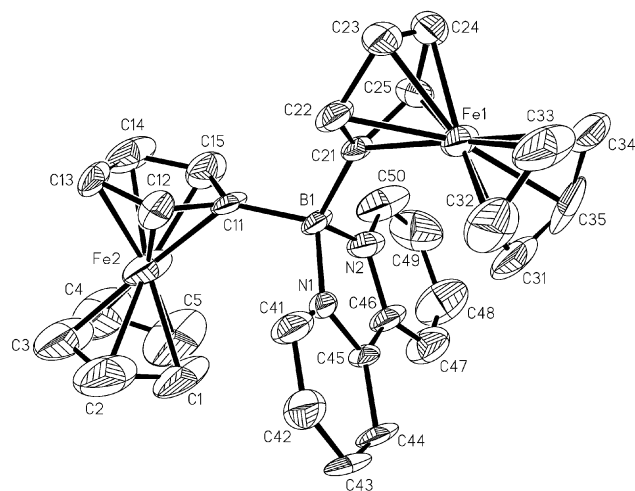


Fig. 7 Molecular structure of **[11]PF₆** (hydrogen atoms and PF₆⁻ counterion omitted for clarity; thermal ellipsoids at the 50% probability level). Selected bond lengths [Å], angles [°], torsion angles [°], and dihedral angles [°]: B(1)–C(11) = 1.599(9), B(1)–C(21) = 1.616(8), B(1)–N(1) = 1.576(8), B(1)–N(2) = 1.562(9), Fe(1)···Fe(2) = 6.600; C(11)–B(1)–N(1) = 111.1(5), C(11)–B(1)–N(2) = 112.0(5), C(21)–B(1)–N(1) = 112.2(5), C(21)–B(1)–N(2) = 112.2(5), C(11)–B(1)–C(21) = 111.6(4), N(1)–B(1)–N(2) = 97.0(4); C(11)–B(1)–C(21)–C(22) = 65.7(8), C(21)–B(1)–C(11)–C(12) = –79.9(8); C(1)C(2)C(3)C(4)–C(5)//C(11)C(12)C(13)C(14)C(15) = 5.2, C(21)C(22)C(23)C(24)C(25)//C(31)C(32)C(33)C(34)C(35) = 3.7, C(11)C(12)C(13)C(14)C(15)//C(21)C(22)C(23)C(24)C(25) = 77.3.

The conformation of **[11]PF₆** in the solid state resembles that of its BMe₂-bridged analog **Li[2]**(12-crown-4)₂ (Fig. 3) if a 2,2'-bipyridyl ligand is substituted for the two methyl groups [C(11)–B(1)–C(21)–C(22) = 65.7(8), C(21)–B(1)–C(11)–C(12) = –79.9(8)]. Bond lengths and angles of **[11]PF₆** do not depart appreciably from the values observed for other 2,2'-bipyridylboronium substituted ferrocenes.^{16,27–29}

Electrochemical investigations

Table 2 summarizes the electrochemical parameters of the redox events exhibited by compounds **Li[2]**, **Li₂[3]**, **6**, **10**, **[11]PF₆** and **[14](PF₆)₂**. All electrode potentials discussed in this paragraph are referenced against the ferrocene/ferrocenium couple. For review articles on metal–metal interactions in linked metallocenes see refs. 5, 30 and 31.

The electrochemical properties of the dinuclear species **Li[2]**, **10**, and **[11]PF₆**, which have been investigated in CH₂Cl₂ solutions, are considered first (Fig. 8).

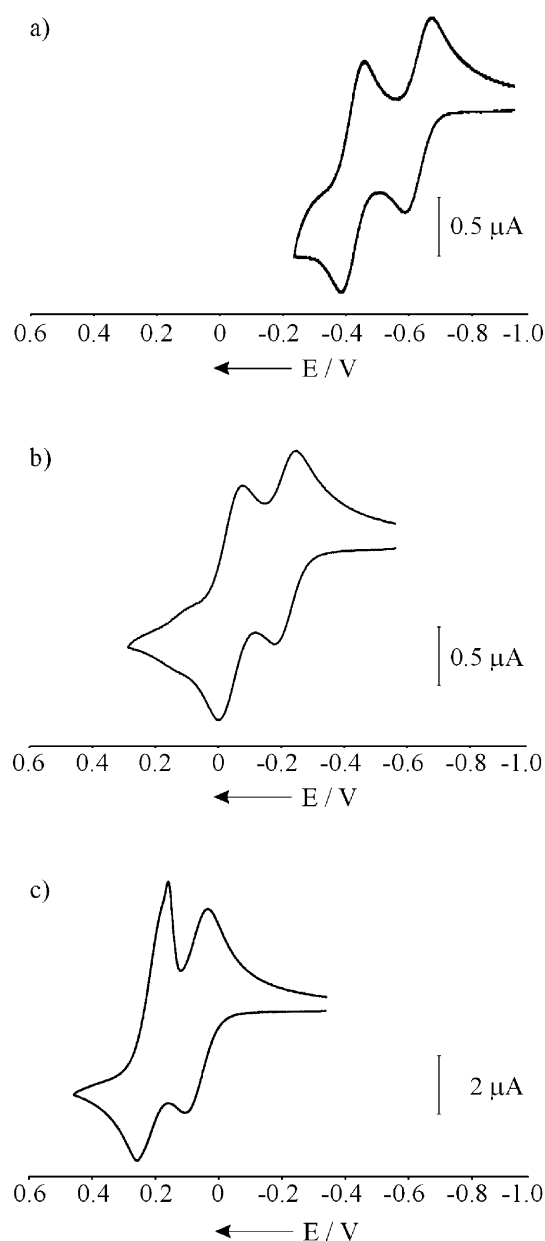


Fig. 8 Cyclic voltammograms recorded at a platinum electrode on CH₂Cl₂ solutions containing [NBu₄][PF₆] (0.1 mol l⁻¹) and a) **Li[2]** (0.6 × 10⁻³ mol l⁻¹), b) **10** (0.6 × 10⁻³ mol l⁻¹), **[11]PF₆** (0.6 × 10⁻³ mol l⁻¹); only the Fe(II)/Fe(III) redox waves are shown.

Since the BMe₂ bridged **Li[2]** tends to decompose upon oxidation at room temperature, it was measured at –78 °C. Cyclic voltammograms of **10** and **[11]PF₆** were recorded at 20 °C. Under these conditions, all three compounds display chemically

Table 2 Formal electrode potentials E° (V vs. FcH/FcH⁺) and peak-to-peak separations ΔE_p (mV, at 0.2 Vs⁻¹) for the Fe(II)/Fe(III) redox changes exhibited by compounds **Li[2]**, **Li₂[3]**, **6**, **10**, **[11]PF₆** and **[14](PF₆)₂**

	E° _{terminal}	$\Delta E_{p(i)}$	E° _{interior}	$\Delta E_{p(i)}$	$T/^{\circ}\text{C}$	Solvent	$\Delta E_{p(\text{FcH})}$
Li[2]	–0.43/–0.64	90/100	—	—	–78	CH ₂ Cl ₂	100
Li₂[3]	–0.51	330	–1.21	210	–78	CH ₂ Cl ₂	250
6	–0.19	140	—	—	20	CH ₂ Cl ₂	140
10	–0.03/–0.21	80/70	—	—	20	CH ₂ Cl ₂	70
[11]PF₆ ^a	+0.23/+0.07	110/100	—	—	20	CH ₂ Cl ₂	90
	+0.13/+0.01	90/100	—	—	20	H ₃ CCN	70
[14](PF₆)₂ ^b	+0.03	100	+0.26	90	20	H ₃ CCN	80

^a Formal electrode potentials for the B(bipy)-centered reduction processes in CH₂Cl₂: $E^{\circ} = -1.29$ V ($\Delta E_p = 90$ mV), –2.35 V (peak potential value), and in H₃CCN: $E^{\circ} = -1.39$ V ($\Delta E_p = 80$ mV), –2.13 V ($\Delta E_p = 100$ mV). ^b Formal electrode potentials for the B(bipy)-centered reduction processes: $E^{\circ} = -1.38$ V ($\Delta E_p = 130$ mV), –2.16 V ($\Delta E_p = 130$ mV).

reversible oxidation processes as evidenced by the following criteria: where it is possible to determine them, the current ratios i_{pc}/i_{pa} are constantly equal to 1, the current functions $i_{pa}/v^{1/2}$ remain constant, and the peak-to-peak separations ($\Delta E_{p(i)}$, $\Delta E_{p(i)}$) do not depart appreciably from the value found for the internal ferrocene standard ($\Delta E_{p(\text{FcH})}$, Table 2; theoretically expected value for a chemically and electrochemically reversible one-electron step: 59 mV at 293 K). It should be noted that deviations from the ideal signal shape in the case of **[11]PF₆** are due to electrode adsorption of the electro-generated trication **[11]³⁺**. This effect is less pronounced at higher scan rates and absent in CH₃CN solution. All three dinuclear complexes **Li[2]**, **10**, and **[11]PF₆** exhibit two well-resolved Fe(II)/Fe(III) redox waves of relative intensity 1 : 1 (Table 2). They are assigned to successive one-electron transitions at the two ferrocenyl moieties and point to the presence of an electronic interaction between them. For obvious reasons, the anionic compound **[2]⁻** possesses the most cathodic redox potential ($E^{\circ}(\text{[2]}^-/2) = -0.64$ V), the neutral species **10** adopts an intermediate position ($E^{\circ}(\text{10}/\text{[10]}^+) = -0.21$ V), and the cationic molecule **[11]⁺** is oxidized at the most anodic potential ($E^{\circ}(\text{[11]}^+/\text{[11]}^{2+}) = +0.07$ V). On the basis of a purely electrostatic model, one would expect the difference in the redox potentials of the two Fe(II)/Fe(III) transitions to be smallest in the case of **Li[2]** and largest in the case of **[11]PF₆**, because the energy required to introduce a third positive charge into **[11]²⁺** should be disproportionately larger than the energy required to introduce a first positive charge into the neutral species **2**. The opposite trend, however, is observed in the series **Li[2]** ($E^{\circ}(\text{[2]}^-/2) = -0.64$ V, $E^{\circ}(2/\text{[2]}^+) = -0.43$ V; $\Delta E^{\circ} = 0.21$ V), **10** ($E^{\circ}(\text{10}/\text{[10]}^+) = -0.21$ V, $E^{\circ}(\text{[10]}^+/\text{[10]}^{2+}) = -0.03$ V; $\Delta E^{\circ} = 0.18$ V), and **[11]PF₆** ($E^{\circ}(\text{[11]}^+/\text{[11]}^{2+}) = +0.07$ V, $E^{\circ}(\text{[11]}^{2+}/\text{[11]}^{3+}) = +0.23$ V; $\Delta E^{\circ} = 0.16$ V). This leads to the conclusion that more subtle mechanisms of ferrocene-ferrocene interaction have to be taken into account including not only the influence of counterions but also some degree of charge delocalisation *via* the four-coordinate boron bridges. A comparison of the electrochemical properties of **Li[2]** and the ferricenyltris(ferrocenyl)borate zwitterion **V** (Fig. 2) furnishes further valuable information. It was anticipated that there would be little or no charge transfer through the coordinatively saturated boron atom. Cyclic voltammetry, however, revealed four reversible oxidation potentials at -0.62 V, -0.35 V, -0.15 V, and -0.03 V (*cf.* **Li[2]**: $E^{\circ} = -0.64$ V, -0.43 V). Moreover, a very broad band with a maximum near 2200 nm was detected in the electronic absorption spectrum of **V**. Both the presence of an intervalence electronic transition and the electrochemical data establish **V** as a mixed valence system and the authors suggested that electron transfer may proceed *via* a through-space mechanism. We note in passing that the ΔE° values of 0.21 V, 0.18 V, and 0.16 V determined for **Li[2]**, **10**, and **[11]PF₆**, respectively, are in the same range as the ΔE° values observed for the SiMe₂-bridged oligo(ferrocenylenes) Fc-[SiMe₂-fc]_x-SiMe₂-Fc ($x = 0-6$; $\Delta E^{\circ} = ca. 0.2$ V).³³ The two strongly cathodic redox waves of **[11]PF₆** ($E^{\circ} = -1.29$ V, -2.35 V), each representing a one-electron transition, are to be assigned to the reduction of the 2,2'-bipyridylboronium bridge, which is chemically related to the well-known two-electron acceptor diquat.³⁴ Both electrode potentials are reasonably close to those previously observed for B(bipy)-centred reductions in the case of **[IV]⁺** [$E^{\circ} = -1.43$ V, -2.23 V (peak potential value); hexafluorophosphate salt in CH₂Cl₂].¹⁶

At -78 °C, the cyclic voltammogram of **Li₂[3]** consists of two redox waves ($E^{\circ} = -0.51$ V, -1.21 V), both of them showing features of chemical reversibility (Fig. 9).

Since the peak height of the more anodic couple is twice that of the cathodic one, the former is to be attributed to a two-electron transition and the latter to a one-electron transition. Considering the molecular structure of **[3]²⁻** which possesses (i) one electronically unique interior ferrocenylene moiety directly attached to two negatively charged $-\text{B}(\text{Fc})\text{Me}_2$ groups and (ii)

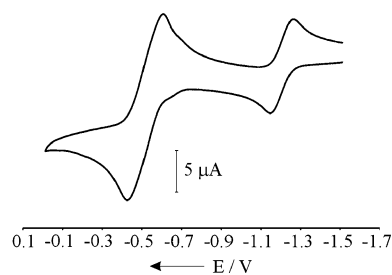


Fig. 9 Cyclic voltammogram recorded at a platinum electrode on a CH₂Cl₂ solution containing [NBu₄][PF₆] (0.1 mol l⁻¹) and **Li₂[3]** (0.5×10^{-3} mol l⁻¹).

two symmetry-related terminal ferrocenyl groups bearing only one anionic substituent, we may safely assume that the central iron atom is oxidized first and the other two subsequently. This assignment is further supported by the electrochemical data of the free macrocycle **[III]²⁻** ($E^{\circ} = -1.02$ V, -1.33 V)¹³ and of **Li₂[1,1'-fc(BMe₃)₂]**,²² which possesses an E° value of -1.22 V. Moreover, the formal electrode potential of the terminal ferrocenyl substituents in **Li₂[3]** ($E^{\circ} = -0.51$ V) agrees nicely with the mean redox potential of the diferrocenyl complex **Li[2]** ($E^{\circ} = -0.43$ V, -0.64 V). The electrochemical behaviour of **Li₂[3]** may be compared to that of the isoelectronic complexes Fc-EMe₂-fc-EMe₂-Fc (E = C, Si). In the cyclic voltammogram of the carbon-bridged derivative, three reversible redox events are resolvable at -0.14 V, 0.00 V, $+0.20$ V, ratio 1 : 1 : 1).²³ Silicon-bridged Fc-SiMe₂-fc-SiMe₂-Fc in CH₂Cl₂/CH₃CN solution shows only two redox waves with relative intensity of 2 : 1 ($E^{\circ} = -0.03$ V, $+0.23$ V).³³ In CH₂Cl₂ solution, however, the -0.03 V wave is resolved into two closely spaced one-electron waves,²⁵ indicating that the two ferrocenyl end groups are oxidized first, followed by oxidation at the interior site.^{23,33} For further in depth studies of electrochemical and structural models for poly(ferrocenylsilane) high polymers the reader is referred to refs.35,36.

The cyclic voltammogram of **[14](PF₆)₂** is characterized by four redox transitions at $E^{\circ} = +0.26$ V, $+0.03$ V, -1.38 V, and -2.16 V with relative peak heights of 1 : 2 : 2 : 2 (Fig. 10).

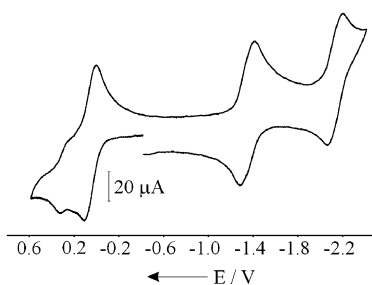


Fig. 10 Cyclic voltammogram recorded at a platinum electrode on a CH₂Cl₂ solution containing [NBu₄][PF₆] (0.1 mol l⁻¹) and **[14](PF₆)₂** (0.5×10^{-3} mol l⁻¹).

Similar to **[11]PF₆**, the two anodic processes are due to ferrocene oxidation, while the two cathodic processes are centred at the B(bipy) bridges. At difference with the trinuclear aggregate **[3]²⁻** where the interior ferrocenylene moiety is oxidized first, oxidation of the terminal ferrocenyl moieties precedes the electron transfer step at the central iron atom in **[14]²⁺**. Qualitatively, this can be explained by the fact that the central iron atom experiences twice the electronic charge of the boron substituents and this charge is of opposite sign in both molecules. At first glance we find it, however, counterintuitive that attachment of two negatively charged substituents to ferrocene leads to a huge cathodic shift of its redox potential (*cf.* the central ferrocenylene moiety in **[3]²⁻** gets oxidized at $E^{\circ} = -1.21$ V) whereas the accumulation of four positive charges in **[14]⁴⁺**

[two at the B(bipy) bridges and two more at the terminal ferricenyl(III) groups] increases the redox potential of the interior ferrocenylene fragment by as little as +0.26 V with respect to parent ferrocene. Similarly, if we go along the series [FcB(Me)bipy]PF₆, [1,1'-fc(B(Me)bipy)₂](PF₆)₂, and [1,1',3,3'-Fe(C₅H₅(B(Me)bipy)₂)₂](PF₆)₄, there is no concomitant increase in the values of the Fe(II)/Fe(III) redox potentials ($E^{\circ} = -0.02$ V, -0.03 V, -0.03 V; in CH₂Cl₂) with increasing number of positively charged sidegroups.¹⁶ In this context, it is revealing to compare the influence exerted by two different kinds of negatively charged borate substituents on the ferrocene/ferrocenium couple. As mentioned above, Li₂[1,1'-fc(BMe₃)₂] possesses a redox potential of $E^{\circ} = -1.22$ V,²² whereas Ti[FcBpz₃] and Ti₂[1,1'-fc(Bpz₃)₂] are oxidized at -0.01 V and -0.02 V, respectively (peak potential values; pz = pyrazol-1-yl).³⁷ This leads to the conclusion, that the negative charge of the borate substituent alone is not the determining factor for the E° value. Apart from the fact that the excess electron is spread over a larger region in the case of Bpz₃, which may to some extent reduce its electrostatic effect on the iron atom, the group electronegativity of a Bpz₃ moiety is supposed to be considerably higher than that of a BMe₃ substituent but comparable to the group electronegativity of the B(Me)bipy fragment. Given that [FcB(Me)bipy]PF₆ and Ti[FcBpz₃] are oxidized at rather similar electrode potentials, it is tempting to speculate that electrostatic effects are of minor importance for an explanation of the electrochemical properties of Li₂[3] and [14](PF₆)₂ and that a major contribution to the cathodic shift of the Li₂[3] redox potential stems from inductive and/or hyperconjugative B(R)Me₂-to-ferrocene charge transfer (R = Me, Fc). Charge-transfer between ferrocene and its boron-containing substituent(s) is also apparent in [11]PF₆, [14](PF₆)₂, [FcB(Me)bipy]PF₆, [1,1'-fc(B(Me)bipy)₂](PF₆)₂, and [1,1',3,3'-Fe(C₅H₅(B(Me)bipy)₂)₂](PF₆)₄, which give intensely purple-coloured solutions. In these molecules, ferrocene acts as electron donor and the B(Me)bipy substituent as the corresponding acceptor as has been found out by transient absorption measurements using femtosecond pump-probe spectroscopy¹¹ (see also the paragraph "crystal structure determination" of this paper). However, the amount of charge transferred is obviously too small to cause a significant anodic shift of the Fe(II)/Fe(III) redox potential of ferrocene-based 2,2'-bipyridylboronium salts.

Apart from electron delocalization effects, possible influences of the counterions should also be considered as becomes evident from an inspection of the redox behaviour of Li₂[III] (Fig. 1). The compound crystallizes from THF/diethyl ether in the presence of 12-crown-4 with one naked Li⁺ ion encapsulated in the macrocyclic framework (Fig. 1). The other Li⁺ ion is complexed by two molecules of crown ether. The contact ion pair {Li[III]}⁻, which remains intact in THF solution (⁷Li NMR spectroscopical control), is oxidized at -0.58 V (irreversible two-electron process). As a result, the Li⁺ ion leaves the cage and a solvent separated species forms. Reduction of the empty macrocycle III back to its [III]²⁻ state occurs in two successive one-electron steps at pronouncedly more cathodic electrode potentials ($E^{\circ} = -1.02$ V, -1.33 V).¹³ In [11]PF₆ and [14](PF₆)₂, the PF₆⁻ ion is comparatively small and thus able to approach the cationic fragment rather closely. Moreover, we are using [NBu₄][PF₆] as the supporting electrolyte in our CV measurements, thereby causing a 200-fold increase in [PF₆]⁻ concentration, which can be expected to further promote the formation of contact ion pairs. Thus, the fact that cationic B(bipy) entities appear to have only a small impact on the Fe(II)/Fe(III) redox potentials may well be due to partial charge compensation. The Li⁺ cations of Li[2], Li₂[3] and Li₂[1,1'-fc(BMe₃)₂], on the other hand, are deeply embedded in ligand spheres of 12-crown-4 and THF molecules and thus kept at a large distance from the anionic part of the molecule. As a result, any effect of electrostatic forces between the boron bridges and the iron atoms is expected to be more pronounced within [2]⁻, [3]²⁻, and [1,1'-fc(BMe₃)₂]²⁻ as compared to [11]PF₆ and [14](PF₆)₂.

Experimental

General considerations

All reactions and manipulations of air-sensitive compounds were carried out in dry, oxygen-free argon using standard Schlenk ware. Solvents were freshly distilled under argon from Na/benzophenone (toluene, benzene, diethyl ether, THF), Na/Pb alloy (hexane, heptane) or from CaH₂ (CH₂Cl₂, CHCl₃, CH₃CN) prior to use. NMR: Bruker DPX 250, AMX 250, AMX 400. ¹¹B NMR spectra are reported relative to external BF₃·Et₂O. All NMR spectra were run at room temperature; abbreviations: s = singlet; d = doublet; vtr = virtual triplet; q = quartet; br = broad; m = multiplet; n.r. = multiplet expected in the ¹H NMR spectrum but not resolved; n.o. = signal not observed; bipy = 2,2'-bipyridyl. FcBBr₂,⁴² FcB(Me)Br,⁴² FcBMe₂,⁴² 1,1'-fc(BBr₂)₂,⁴³ FcSnMe₃,⁴⁴ FcLi,⁴⁵ 1,1'-fc(Li·TMEDA)₂,⁴⁶ and 5-fluoro-2-(2'-pyridyl)indole⁴⁷ were synthesized according to literature procedures.

Preparations

Synthesis of Li[2]. *t*BuLi in pentane (1 mL, 1.50 mmol) was added to a solution of ferrocene (0.325 g, 1.75 mmol) in THF (5 mL) at 0 °C. After the resulting mixture had been stirred for 15 min, FcBMe₂, **1**, (0.259 g, 1.15 mmol) in THF (3 mL) was added dropwise with stirring at 0 °C. The reaction mixture was stirred for one hour at room temperature, evaporated to dryness *in vacuo* and excess ferrocene was sublimed out overnight at 90 °C/10⁻³ torr. The remaining yellow microcrystalline solid was dissolved in CH₂Cl₂ (5 mL) and 12-crown-4 (0.470 g, 2.67 mmol) was added. After filtration, hexane (0.5 mL) was added to the filtrate. The clear orange solution was kept at -25 °C for 24 h to give orange coloured X-ray quality crystals of Li[2](12-crown-4)₂·CH₂Cl₂. Yield: 0.570 g (58%). ¹¹B NMR (THF-d₈, 128.4 MHz): δ -21.2(*h*₁ = 10 Hz). ¹H NMR (THF-d₈, 400.0 MHz): δ -0.12 (m, 6H, CH₃), 3.64 (s, 32H, CH₂), 3.70, 3.81 (2 × vtr, 2 × 4H, ³J_{HH} ≈ ⁴J_{HH} ≈ 1.4 Hz, C₅H₄), 3.84 (s, 10 H, C₅H₅). ¹³C NMR (THF-d₈, 100.6 MHz): δ 14.8 (q, ¹J_{CB} = 41.7 Hz, CH₃), 66.2 (C₅H₄), 67.4 (C₅H₅), 69.6 (CH₂), 72.3 (C₅H₄), n.o. (C_{ipso}). ESI-MS: *m/z* 411 [M - Li]⁻. The compound is highly sensitive to air and the crystals lose CH₂Cl₂ rapidly when isolated at room temperature; a decent elemental analysis was therefore not obtained.

Synthesis of Li₂[3]. FcBMe₂, **1**, (0.107 g, 0.47 mmol) and 1,1'-fc(Li·TMEDA)₂ (0.074 g, 0.17 mmol) were dissolved in THF (3 mL) at -78 °C. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 30 min. Addition of 12-crown-4 (0.326 g, 1.85 mmol) yielded a yellow precipitate. After addition of heptane (3 mL) and stirring for 30 min at room temperature, the solid material was collected on a frit, triturated with heptane (3 × 5 mL) and dried *in vacuo*. A solution of the crude product in THF was layered with diethyl ether to yield X-ray quality crystals of Li₂[3](12-crown-4)₄ by vapour-phase diffusion. Yield: 0.182 g (79%). NMR spectra of the TMEDA adduct: ¹¹B NMR (128.4 MHz, THF-d₈): δ -19.2(*h*₁ = 20 Hz). ¹H NMR (400.0 MHz, THF-d₈): δ -0.13 (br, 12H, CH₃), 2.14 (s, NCH₃), 2.29 (s, CH₂), 3.57, 3.63, 3.70, 3.78 (4 × n.r., 4 × 4H, C₅H₄), 3.82 (s, 10H, C₅H₅). ¹³C NMR (100.6 MHz, THF-d₈): δ 14.6 (q, ¹J_{CB} = 40.9 Hz, CH₃), 46.2 (NCH₃), 58.5 (CH₂), 66.0 (C₅H₄), 67.3 (C₅H₅), 67.4, 70.7, 72.1 (C₅H₄), n.o. (C_{ipso}). The compound is highly sensitive to air; a decent elemental analysis was therefore not obtained.

Synthesis of 4. 5-Fluoro-2-(2'-pyridyl)indole was obtained following a literature procedure.⁴⁷ Since a complete assignment of its ¹H and ¹³C NMR resonances has not been published but is helpful for an interpretation of the NMR spectra of the corresponding B-N adducts, the full NMR spectroscopic characterization of 5-fluoro-2-(2'-pyridyl)indole is given here [primed (') signals refer to the pyridyl fragment]: ¹H NMR

(DMSO- d_6 , 250.1 MHz): δ 6.93 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HF}} = 9.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, H-6), 7.09 (dd, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, H-3), 7.24–7.32 (m, 2H, H-4, H-5'), 7.42 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 4.7$ Hz, H-7), 7.82 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, H-4'), 7.94 (dvtr, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} \approx ^5J_{\text{HH}} \approx 1.2$ Hz, H-3'), 8.59 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, H-6'), 11.71 (n.r., 1H, N-H). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 62.9 MHz): δ 100.6 (d, $^4J_{\text{CF}} = 4.9$ Hz, C-3), 104.9 (d, $^2J_{\text{CF}} = 23.1$ Hz, C-4), 110.6 (d, $^2J_{\text{CF}} = 26.3$ Hz, C-6), 113.0 (d, $^3J_{\text{CF}} = 9.8$ Hz, C-7), 120.0 (C-3'), 122.5 (C-5'), 128.5 (d, $^3J_{\text{CF}} = 10.5$ Hz, C-9), 133.9 (C-8), 137.1 (C-4'), 138.9 (C-2), 149.2 (C-6'), 150.0 (C-2'), 157.2 (d, $^1J_{\text{CF}} = 231.9$ Hz, C-5). ^{19}F NMR (DMSO- d_6 , 235.3 MHz): δ -125.0.

For the preparation of the sodium salt **4**, a slurry of sodium hydride (0.030 g, 1.25 mmol) in THF (5 mL) was added to a solution of 5-fluoro-2-(2'-pyridyl)indole (0.200 g, 0.94 mmol) in THF (5 mL) at -78°C . After H_2 evolution had ceased, the mixture was allowed to warm to room temperature, filtered and the filtrate evaporated to dryness *in vacuo*. The off-white residue obtained was used without further purification. Yield: 0.221 g (100%).

Synthesis of 6. Compound **4** (0.221 g, 0.94 mmol) was suspended in toluene (5 mL), the resulting slurry cooled to -78°C and a solution of $\text{FcB}(\text{Me})\text{Br}$, **5**, (0.255 g, 0.88 mmol) in toluene (10 mL) added slowly with stirring. After warming to room temperature, the reaction mixture was stirred overnight. After filtration, all volatiles were removed from the filtrate under reduced pressure. The resulting solid was further purified by column chromatography (dichloromethane/ethyl acetate 10 : 1). Yield: 0.190 g (51%). Orange coloured X-ray quality crystals of **6** were grown by slow evaporation of its CDCl_3 solution at room temperature. NMR spectroscopy [primed (') signals refer to the pyridyl fragment]: ^{11}B NMR (CDCl_3 , 128.4 MHz): δ 4.5 ($h_{1/2} = 300$ Hz). ^1H NMR (CDCl_3 , 250.1 MHz): δ 3.78 (s, 5H, C_5H_5), 3.87, 3.90, 4.09, 4.11 (4 \times m, 4 \times 1H, C_5H_4), 6.99 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, H-3), 7.00 (vtrd, 1H, $^3J_{\text{HF}} \approx 9.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} \approx 9.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, H-6), 7.33 (dd, 1H, $^3J_{\text{HF}} = 9.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, H-4), 7.36 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, H-5'), 7.57 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 4.7$ Hz, H-7), 7.85 (dvtr, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} \approx ^5J_{\text{HH}} \approx 1.1$ Hz, H-3'), 7.98 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, H-4'), 8.57 (dvtr, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$, $^4J_{\text{HH}} \approx ^5J_{\text{HH}} \approx 1.2$ Hz, H-6'). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz): δ 8.3 (CH_3), 68.2 (C_5H_5), 68.8, 69.0, 71.0, 71.3 (C_5H_4), n.o. (C_{ipso}), 97.5 (d, $^4J_{\text{CF}} = 5.8$ Hz, C-3), 105.9 (d, $^2J_{\text{CF}} = 22.9$ Hz, C-4), 111.9 (d, $^2J_{\text{CF}} = 26.9$ Hz, C-6), 114.6 (d, $^3J_{\text{CF}} = 9.8$ Hz, C-7), 118.5 (C-3'), 120.9 (C-5'), 132.3 (d, $^3J_{\text{CF}} = 10.4$ Hz, C-9), 135.8 (C-8), 137.6 (C-2), 140.7 (C-4'), 141.8 (C-6'), 148.8 (C-2'), 157.8 (d, $^1J_{\text{CF}} = 234.5$ Hz, C-5). ^{19}F NMR (CDCl_3 , 235.3 MHz): δ -125.3. ESI-MS: m/z 422 [M^+]. Elemental analysis: Calcd. for $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{BFFeN}_2$ (422.08): C, 68.30; H, 4.78; N, 6.64. Found: C, 68.61; H, 4.95; N, 6.33%.

Synthesis of 9.

Method A. A solid mixture of FcBBR_2 , **7**, (0.710 g, 2.00 mmol) and FcSnMe_3 , **8**, (0.698 g, 2.00 mmol) was dissolved in 20 mL of C_6H_6 at room temperature and stirred for 8 h, whereupon a colourless precipitate (Me_3SnBr) gradually formed. After filtration and evaporation of solvent under reduced pressure, a red microcrystalline solid was obtained. Yield: 0.533 g (58%).

Method B. To FcBBR_2 , **7** (1.836 g, 5.16 mmol), in toluene (20 mL) was added neat Et_3SiH (1.321 g, 11.36 mmol) at -78°C with stirring. The resulting red solution was allowed to warm to room temperature and stirred overnight. All volatiles were driven off *in vacuo* to yield **9** as a red microcrystalline solid. Yield: 1.034 g (87%). ^{11}B NMR (CDCl_3 , 128.4 MHz): δ 54.9 ($h_{1/2} = 540$ Hz). ^1H NMR (CDCl_3 , 250.1 MHz): δ 4.08 (s, 10H, C_5H_5), 4.61, 4.64 (2 \times vtr, 2 \times 4H, $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, C_5H_4). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz): δ 69.8 (C_5H_5), 75.0, 76.6 (C_5H_4), n.o. (C_{ipso}).

Synthesis of 10. The compound was synthesized similar to **6** from **4** (0.165 g, 0.71 mmol) and Fc_2BBR , **9** (0.294 g, 0.64 mmol), in toluene (15 mL). Yield: 0.087 g (23%). Orange X-ray quality crystals of **10** were grown by slow evaporation of its toluene solution at room temperature. NMR spectroscopy [primed (') signals refer to the pyridyl fragment]: ^{11}B NMR (CDCl_3 , 128.4 MHz): δ 4.1 ($h_{1/2} = 370$ Hz). ^1H NMR (CDCl_3 , 250.1 MHz): δ 3.59 (s, 10 H, C_5H_5), 3.99 (m, 2H, C_5H_4), 4.09–4.13 (m, 6H, C_5H_4), 7.07 (vtrd, 1H, $^3J_{\text{HF}} \approx 9.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} \approx 9.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, H-6), 7.10 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, H-3), 7.39 (dd, 1H, $^3J_{\text{HF}} = 9.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, H-4), 7.45 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, H-5'), 7.74 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 4.8$ Hz, H-7), 7.91 (dvtr, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} \approx ^5J_{\text{HH}} \approx 1.1$ Hz, H-3'), 8.03 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, H-4'), 8.91 (dvtr, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} \approx ^5J_{\text{HH}} \approx 1.2$ Hz, H-6'). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz): δ 67.7 (C_5H_5), 68.4, 68.7, 70.7, 71.5 (C_5H_4), n.o. (C_{ipso}), 98.1 (d, $^4J_{\text{CF}} = 5.7$ Hz, C-3), 106.0 (d, $^2J_{\text{CF}} = 23.0$ Hz, C-4), 112.1 (d, $^2J_{\text{CF}} = 26.8$ Hz, C-6), 115.9 (d, $^3J_{\text{CF}} = 9.7$ Hz, C-7), 118.3 (C-3'), 120.6 (C-5'), 132.4 (d, $^3J_{\text{CF}} = 10.3$ Hz, C-9), 136.4 (C-8), 138.1 (C-2), 140.9 (C-4'), 142.5 (C-6'), 148.6 (C-2'), 157.8 (d, $^1J_{\text{CF}} = 234.9$ Hz, C-5). ^{19}F NMR (CDCl_3 , 235.3 MHz): δ -125.1. ESI-MS: m/z 592 [M^+]. Calcd. for $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{BFFe}_2\text{N}_2$ (592.09): C, 66.94; H, 4.43; N, 4.73. Found: C, 66.45; H, 4.62; N, 4.44%.

Synthesis of [11]PF₆. To a solution of Fc_2BBR , **9** (0.265 g, 0.58 mmol), in toluene (5 mL) was added 2,2'-bipyridyl (0.128 g, 0.82 mmol) in toluene (5 mL) dropwise with stirring at -78°C . After stirring for 30 min, the solution was allowed to warm to room temperature whereupon a brown precipitate formed which was collected on a frit and triturated with toluene (10 mL). The crude product was dissolved in water and added dropwise to an aqueous solution of NH_4PF_6 (0.210 g, 1.29 mmol). The resulting PF_6 salt precipitated as a brown microcrystalline solid which was collected on a frit and dried *in vacuo*. Yield: 0.353 g (89%). Single crystals were obtained by vapour-phase diffusion of diethyl ether into an acetonitrile solution of [11]PF₆. ^{11}B NMR (CD_3CN , 128.4 MHz): δ 7.3 ($h_{1/2} = 250$ Hz). ^1H NMR (CD_3CN , 250.1 MHz): δ 3.86 (s, 10 H, C_5H_5), 4.11, 4.35 (2 \times n.r., 2 \times 4H, C_5H_4), 8.14 (vtr, 2H, $^3J_{\text{HH}} \approx 6.3$ Hz, bipy-5,5'), 8.64 (vtr, 2H, $^3J_{\text{HH}} \approx 7.8$ Hz, bipy-4,4'), 8.73 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, bipy-3,3'), 9.01 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, bipy-6,6'). ^{13}C NMR (CD_3CN , 62.9 MHz): δ 70.0 (C_5H_5), 71.5, 72.4 (C_5H_4), n.o. (C_{ipso}), 123.9 (bipy-3,3'), 129.4 (bipy-5,5'), 144.7 (bipy-6,6'), 145.7 (bipy-4,4'). ESI-MS: m/z 537 [$\text{M} - \text{PF}_6$]⁺. Calcd. for $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{BF}_6\text{Fe}_2\text{N}_2$ (682.01): C, 52.83; H, 3.84; N, 4.11. Found: C, 52.43; H, 3.82; N, 3.85%.

Synthesis of [14](PF₆)₂. A toluene (10 mL) solution of FcSnMe_3 , **8** (1.080 g, 3.10 mmol), was added dropwise with stirring at -78°C to a solution of 1,1'- $\text{fc}(\text{BBR}_2)_2$, **12** (0.781 g, 1.48 mmol), in 10 mL of toluene. The mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 8 h. The solvent and Me_3SnBr were removed overnight at $90^\circ\text{C}/10^{-3}$ torr. The remaining red oil was dissolved in 20 mL of toluene and 2,2'-bipyridyl (0.462 g, 2.96 mmol) in toluene (10 mL) was added dropwise at -78°C whereupon a dark brown precipitate formed. After stirring for one hour at room temperature, the solid material was collected on a frit, triturated with toluene (2 \times 10 mL) and hexane (10 mL), and dried *in vacuo*. The crude product was then dissolved in 30 mL of water, filtered and the clear solution added dropwise at room temperature to an aqueous solution of NH_4PF_6 (1.630 g, 10.00 mmol). [14](PF₆)₂, which precipitated quantitatively, was isolated by filtration, triturated with diethyl ether (2 \times 10 mL) and dried *in vacuo*. Yield: 1.55 g (89%). ^{11}B NMR (CD_3CN , 128.4 MHz): δ 7.2 ($h_{1/2} = 450$ Hz). ^1H NMR (CD_3CN , 400.0 MHz): δ 3.57, 3.62 (2 \times n.r., 2 \times 4H, C_5H_4), 3.68 (s, 10H, C_5H_5), 3.91, 4.26 (2 \times n.r., 2 \times 4H, C_5H_4), 8.16 (vtr, 4H, $^3J_{\text{HH}} \approx 6.4$ Hz, bipy-5,5'), 8.68 (vtr, 4H, $^3J_{\text{HH}} \approx 7.6$ Hz, bipy-4,4'), 8.75 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, bipy-3,3'), 9.02 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, bipy-6,6'). ^{13}C

NMR (CD_3CN , 100.6 MHz): δ 69.2 (C_5H_5), 71.0, 71.1, 71.4, 71.6 (C_5H_4), n.o. (C_{ipso}), 124.1 (bipy-3,3'), 129.6 (bipy-5,5'), 144.8 (bipy-6,6'), 145.9 (bipy-2,2'), 146.0 (bipy-4,4'). ESI-MS: m/z 444 $[\text{M} - 2\text{PF}_6]^{2+}$. Anal. Calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{F}_{12}\text{Fe}_3\text{N}_4\text{P}_2$ (1178.00): C, 50.98; H, 3.59; N, 4.76. Found: C, 50.56; H, 3.45; N, 4.39%.

Crystal structure determinations of $\text{Li}_2[\text{2}](12\text{-crown-4})_2$, **6**, $\text{Li}_2[\text{3}](12\text{-crown-4})_4$, **10**, and $[\text{11}]\text{PF}_6$

Data collections for $\text{Li}_2[\text{2}](12\text{-crown-4})_2$, $\text{Li}_2[\text{3}](12\text{-crown-4})_4$, **6**, and **10** were performed on a STOE IPDS-II two-circle diffractometer with graphite-monochromated $\text{Mo-K}\alpha$ -radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The structures were solved with direct methods⁴⁸ and refined against F^2 by full-matrix least-squares calculations.⁴⁹ Absorption corrections were performed with the MULABS⁵⁰ option in PLATON.⁵¹ All non-H atoms have been refined anisotropically, whereas the H atoms have been treated with a riding model, fixing their displacement parameter to 1.2 or 1.5 (for methyl groups) of the value of their parent atom. The asymmetric unit of $\text{Li}_2[\text{2}](12\text{-crown-4})_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ contains two anions, two Li cations (each coordinated by two crown ether rings), and two dichloromethane molecules. The anion of $\text{Li}_2[\text{3}](12\text{-crown-4})_4$ is located on a centre of inversion. As a result of that, there is just half an anion and one Li cation (coordinated by two crown ether rings) in the asymmetric unit. The crystals of compound **10** were all very small and weakly diffracting. As a result, the data are weak and the R -values rather high. **10** crystallizes with two crystallographically independent but rather similar molecules in the asymmetric unit. Moreover, the crystal lattice contains one molecule of toluene and half a molecule of ferrocene. The Fe atom of the ferrocene molecule is located on a centre of inversion. Consequently, the Cp rings are disordered. They simulate a hexagon in which each C atom has an occupation factor of 5/6. Distance restraints were applied to the toluene molecule. A single crystal of $[\text{11}]\text{PF}_6$ was measured on a SIEMENS SMART diffractometer at a temperature of about 145(2) K. Repeatedly measured reflections remained stable. An empirical absorption correction with program SADABS⁵² gave a correction factor between 0.790 and 1.000. Equivalent reflections were averaged ($R(I)_{\text{internal}} = 0.066$). The structure was determined by direct methods using program SHELXS.⁴⁸ All hydrogen atoms were geometrically positioned and were constrained. The unit cell contains two symmetry related solvate regions of 718 \AA^3 each. No atoms could be located in the solvate regions. The program PLATON/SQUEEZE⁵³ was used to model the solvate density. The solvate density was estimated to contain about 405 electrons cell^{-1} . The non-hydrogen atoms were refined with anisotropic thermal parameters. The structure was refined on F^2 values using program SHELXL-97.⁴⁹ The final difference density was between -2.1 and $+3.5 \text{ e \AA}^{-3}$ near Fe(2). The large displacement parameters of many atoms show the structure to be partly disordered. Especially the PF_6 group is severely distorted.

CCDC reference numbers: 246197 ($\text{Li}_2[\text{2}](12\text{-crown-4})_2$), 246196 ($\text{Li}_2[\text{3}](12\text{-crown-4})_4$), 246198 (**6**), 246199 (**10**), and 249276 ($[\text{11}]\text{PF}_6$).

See <http://www.rsc.org/suppdata/dt/b4/b413581d/> for crystallographic data in CIF or other electronic format.

Electrochemical measurements

Cyclic voltammetry was performed in deaerated acetonitrile and methylene chloride solutions containing $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ (0.1 mol l^{-1}) as the supporting electrolyte. All potential values are reported relative to the FcH/FcH^+ redox couple. The cell for voltammetric studies was designed as detailed in ref.54 Voltammetric scans were referenced by addition of a small amount of ferrocene as internal standard at an appropriate time of the experiment.

Conclusion

In order to investigate the potential of four-coordinate boron atoms to mediate electronic communication between two ferro-

cenyl substituents, we synthesized di- and trinuclear complexes featuring negatively charged BMe_2 bridges on one hand (*i.e.* $\text{Li}_2[\text{2}]$, $\text{Li}_2[\text{3}]$) and positively charged B(bipy) linkers on the other (*i.e.* $[\text{11}]\text{PF}_6$, $[\text{14}](\text{PF}_6)_2$). For comparison, we also prepared the uncharged mono- and diferrocene derivatives **6** and **10** in which the boron atom is chelated by a 2-(2'-pyridyl)indolyl ligand. $\text{Li}_2[\text{2}](12\text{-crown-4})_2$ (monoclinic, $C2/c$), $\text{Li}_2[\text{3}](12\text{-crown-4})_4$ (triclinic, $P\bar{1}$), **6** (monoclinic, $P2_1/c$), **10** (monoclinic, $P2_1/c$), and $[\text{11}]\text{PF}_6$ (monoclinic, $P2_1/c$) were structurally authenticated using X-ray crystallography.

As to be expected, electrostatic forces of attraction or repulsion between the boron bridges and the ferrocene moieties have an influence on the Fe(II)/Fe(III) redox potentials of $\text{Li}_2[\text{2}]$, $\text{Li}_2[\text{3}]$, $[\text{11}]\text{PF}_6$, and $[\text{14}](\text{PF}_6)_2$. Compared to the FcH/FcH^+ standard, a huge cathodic shift is observed in the case of the negatively charged BMe_2 -bridged species whereas the 2,2'-bipyridylboronium derivatives are oxidized at more anodic electrode potentials than parent ferrocene. It is also important to note that the cyclic voltammograms of $\text{Li}_2[\text{2}]$, **10**, and $[\text{11}]\text{PF}_6$ exhibit two well resolved one-electron redox waves rather than one two-electron transition (*cf.* $\text{Li}_2[\text{2}]$: $E^{\circ'} = -0.43 \text{ V}/-0.64 \text{ V}$; **10**: $-0.03 \text{ V}/-0.21 \text{ V}$; $[\text{11}]\text{PF}_6$: $E^{\circ'} = +0.23 \text{ V}/+0.07 \text{ V}$; in CH_2Cl_2 vs. FcH/FcH^+). Interestingly, the absolute shift values are significantly larger for anionic $[\text{2}]^-$ than for its cationic counterpart $[\text{11}]^+$ even though the amount of charge accommodated by both species is the same. Moreover, the $\Delta E^{\circ'}$ splitting between the two corresponding Fe(II)/Fe(III) redox waves decreases from 0.21 V in $\text{Li}_2[\text{2}]$ to 0.18 V in **10** and 0.16 V in $[\text{11}]\text{PF}_6$, which is somewhat surprising because it should be much harder to introduce a third positive charge into $[\text{11}]^{2+}$ than to introduce a first positive charge into the neutral species **2**. This argues against mere electrostatic interactions as the only source of the redox splitting observed in $\text{Li}_2[\text{2}]$, $\text{Li}_2[\text{3}]$, $[\text{11}]\text{PF}_6$, and $[\text{14}](\text{PF}_6)_2$. Other factors like the positive inductive effect of B(R) Me_2 substituents ($\text{R} = \text{Fc}$, fc) and positive hyperconjugation from B-C σ orbitals into π^* orbitals of the C_5H_4 rings are also likely to play an important role.

Each of the trinuclear complexes $\text{Li}_2[\text{3}]$ and $[\text{14}](\text{PF}_6)_2$ is characterized by one one-electron wave and one two-electron Fe(II)/Fe(III) transition ($\text{Li}_2[\text{3}]$: -0.51 V , -1.21 V , ratio 2 : 1; $[\text{14}](\text{PF}_6)_2$: $+0.03 \text{ V}$, $+0.26 \text{ V}$, ratio 1 : 2). Again, relative potential differences within the same cyclic voltammogram as well as absolute shifts of the redox potentials with respect to the FcH/FcH^+ couple are most pronounced in the BMe_2 -bridged aggregate. The electrochemical behaviour of $\text{Li}_2[\text{3}]$ and $[\text{14}](\text{PF}_6)_2$ differs in an important aspect from the redox chemistry of the triferrocenes $\text{Fc-EMe}_2\text{-fc-EMe}_2\text{-Fc}$ ($\text{E} = \text{C}$, Si)^{23,25,33}, which are uncharged isoelectronic analogues of $[\text{3}]^{2-}$. In both these molecules, three reversible one-electron redox processes can be resolved under appropriate measurement conditions thereby indicating the degree of electronic interactions to be higher than in $\text{Li}_2[\text{3}]$ and $[\text{14}](\text{PF}_6)_2$.

The basic idea behind our aim to synthesize poly(ferrocenylenes) with negatively charged borate bridges is to stabilize the Fe(III) state of the constituting ferrocenylene moieties electrostatically and to investigate the electronic and magnetic properties of the macromolecules after (partial) oxidation. Given the background that the zwitterion ferrocenyltris(ferrocenyl)borate **V** (Fig. 2) is a mixed valence species with electronically communicating iron sites, there appears to be a realistic chance to observe electric conductivity or cooperative magnetic behaviour in related polymeric materials. In the light of our studies on short-chain model systems, however, the initial target polymer $(\text{Li}[\text{II}])_n$ (Fig. 1) does no longer appear to be the best choice to reach our goal, given the fact that its di- and trinuclear relatives $\text{Li}_2[\text{2}]$ and $\text{Li}_2[\text{3}]$ (Scheme 1) are not stable upon oxidation at ambient temperature. Moreover, our simple coordination polymerization approach to $(\text{Li}[\text{II}])_n$, which starts from 1,1'- $\text{fc}(\text{BMe}_2)_2/1,1'\text{-fcLi}_2$ and relies on Lewis acid-base pairing, turned out to be less selective than expected in that it produces considerable amounts of cyclic dimer $\text{Li}_2[\text{III}]$ (Fig. 1).

In contrast to $(\text{Li}(\text{III}))_n$, the hypothetical B(bipy)-bridged polymer $(\text{VI})\text{PF}_6)_n$ (Fig. 11) is likely to possess much greater stability as can be deduced from the (electro)chemical properties of its oligomeric congeners $[\text{11}]\text{PF}_6$ and $[\text{14}](\text{PF}_6)_2$ (Scheme 3).

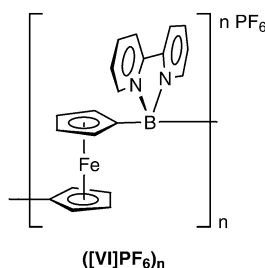
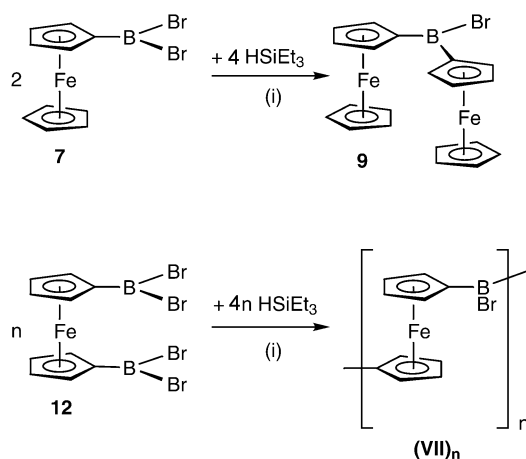


Fig. 11 The B(bipy)-bridged target polymer $(\text{VI})\text{PF}_6)_n$.

In addition, macromolecules $(\text{VI})\text{PF}_6)_n$ are attractive because they have the potential to act as photoswitchable materials that can be promoted from their diamagnetic ground state $[\text{Fe}(\text{II})/\text{R}_2\text{B}(\text{bipy})^+]$ into a paramagnetic excited state $[\text{Fe}(\text{III})/\text{R}_2\text{B}(\text{bipy})^0]$ upon irradiation with laser light (such a behaviour was observed when the model compound $[\text{1,1}'\text{-fc}(\text{B}(\text{Me})\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$ was investigated by transient absorption measurements using femtosecond pump–probe spectroscopy).¹¹ Unfortunately, the synthesis protocol for $[\text{11}]\text{PF}_6$ and $[\text{14}](\text{PF}_6)_2$ can probably not be developed further to make $(\text{VI})\text{PF}_6)_n$ accessible from $1,1'\text{-fc}(\text{SnMe}_3)_2/1,1'\text{-fc}(\text{BBr}_2)_2$ and 2,2'-bipyridyl. The problem lies in the fact that $1,1'\text{-fc}(\text{SnMe}_3)_2$ undergoes a unique rearrangement reaction when boron halides are added. As the result, 1-stannyl-2-borylferrocenes rather than 1,1'-diborylferrocenes are obtained as the major product.^{38,39} Thus, a completely different synthesis route is required and we suggest to employ a novel reaction which has only recently been discovered by our group: FcBBr_2 , **7**, and two equivalents of HSiEt_3 produce Fc_2BBr , **9**, in about 90% yield (Scheme 4; for details see the Experimental section of this paper).



Scheme 4 Alternative synthesis route to **9** and application of this method for the preparation of BBr-bridged oligonuclear complexes $(\text{VII})_n$. (i) toluene, -78°C to r.t.

Both in terms of starting material availability and in terms of yield, this procedure is superior to the stannyl route outlined in Scheme 2. The reaction is reminiscent of the chemical behaviour of $[\text{FcBH}_3]\text{Li}$, which, upon hydride abstraction with ClSiMe_3 , does not give the free borane but dimerizes to the BH-bridged ferrocene species Fc_2BH with concomitant liberation of B_2H_6 .⁴⁰ We have gathered considerable evidence that $1,1'\text{-fc}(\text{BBr}_2)_2$, **12**, and triethylsilane give oligomers $(\text{VII})_n$ with estimated chain lengths n ranging from 10 to 100 (Scheme 4; n was determined by GPC after $(\text{VII})_n$ had been quenched with MeOSiMe_3).⁴¹ Compounds $(\text{VII})_n$ are promising starting materials for the

preparation of B(bipy)-bridged polymers $(\text{VI})\text{PF}_6)_n$ (Fig. 11). Moreover, they may be reacted with organolithium reagents (e.g. PhLi , FcLi) to give more stable derivatives of the initial target compound $(\text{Li}(\text{II}))_n$ (Fig. 1). These investigations are currently under way in our laboratories together with attempts to optimize the synthesis protocol for $(\text{VII})_n$ in order to obtain higher molecular weights and a smaller molecular weight distribution.

Acknowledgements

M. W. is grateful to the *Deutsche Forschungsgemeinschaft* (DFG) for financial support and to *Chemetall* for generous gifts of organolithium compounds. M. S. wishes to thank the *Fonds der Chemischen Industrie* (FCI) and the *Bundesministerium für Bildung und Forschung* (BMBF) for a Ph.D. grant. J. H. acknowledges a Ph. D. grant of the *Hessisches Ministerium für Wissenschaft und Kunst*.

References

- C. U. Pittman, C. E. Carraher, M. Zeldin, J. E. Sheats and B. M. Culbertson, *Metal-Containing Polymeric Materials*, Plenum Press, New York, 1996.
- R. D. Archer, *Inorganic and Organometallic Polymers*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- D. A. Foucher, B. Z. Tang and I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 6246.
- M. T. Nguyen, A. F. Diaz, V. V. Dement'ev and K. H. Pannell, *Chem. Mater.*, 1993, **5**, 1389.
- P. Nguyen, P. Gómez-Elipe and I. Manners, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 1515.
- H. Braunschweig, R. Dirk, M. Müller, P. Nguyen, R. Resendes, D. P. Gates and I. Manners, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 2338.
- A. Berenbaum, H. Braunschweig, R. Dirk, U. Englert, J. C. Green, F. Jäkle, A. J. Lough and I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 5765.
- M. Fontani, F. Peters, W. Scherer, W. Wachter, M. Wagner and P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, 1453; M. Fontani, F. Peters, W. Scherer, W. Wachter, M. Wagner and P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, 2087.
- M. Grosche, E. Herdtweck, F. Peters and M. Wagner, *Organometallics*, 1999, **18**, 4669.
- R. E. Dinnebier, M. Wagner, F. Peters, K. Shankland and W. I. F. David, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2000, **626**, 1400.
- M. D. Thomson, M. Novosel, H. G. Roskos, T. Müller, M. Scheibitz, M. Wagner, F. Fabrizi de Biani and P. Zanello, *J. Phys. Chem. A.*, 2004, **108**, 3281.
- M. Scheibitz, M. Bolte, H.-W. Lerner and M. Wagner, *Organometallics*, 2004, **23**, 3556.
- M. Scheibitz, R. F. Winter, M. Bolte, H.-W. Lerner and M. Wagner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 924.
- H. Nöth and B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, in *NMR Basic Principles and Progress*, ed. P. Diehl, E. Fluck and R. Kosfeld, Springer, Berlin, 1978.
- J. Mason, *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York, 1987.
- F. Fabrizi de Biani, T. Gmeinwieser, E. Herdtweck, F. Jäkle, F. Laschi, M. Wagner and P. Zanello, *Organometallics*, 1997, **16**, 4776.
- F. Jäkle, T. Priermeier and M. Wagner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1765.
- F. Jäkle, M. Mattner, T. Priermeier and M. Wagner, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **502**, 123.
- F. Jäkle, T. Priermeier and M. Wagner, *Organometallics*, 1996, **15**, 2033.
- E. Herdtweck, F. Jäkle, G. Opromolla, M. Spiegler, M. Wagner and P. Zanello, *Organometallics*, 1996, **15**, 5524.
- L. Ding, M. Wagner and M. Bolte, *Acta Crystallogr., Sect C*, 2001, **57**, 162.
- A. Haghiri Ilkhechi, M. Scheibitz, M. Bolte, H.-W. Lerner and M. Wagner, *Polyhedron*, 2004, **23**, 2597.
- S. Barlow, V. J. Murphy, J. S. O. Evans and D. O'Hare, *Organometallics*, 1995, **14**, 3461.
- R. E. Marsh and A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect B*, 2001, **57**, 800.
- K. H. Pannell, V. V. Dementiev, H. Li, F. Cervantes-Lee, M. T. Nguyen and A. F. Diaz, *Organometallics*, 1994, **13**, 3644.
- T. Gmeinwieser, Diplomarbeit, Technische Universität München, Germany, 1998.
- L. Ding, K. Ma, F. Fabrizi de Biani, M. Bolte, P. Zanello and M. Wagner, *Organometallics*, 2001, **20**, 1041.

- 28 L. Ding, K. Ma, M. Bolte, F. Fabrizi de Biani, P. Zanello and M. Wagner, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **637–639**, 390.
- 29 K. Ma, F. Fabrizi de Biani, M. Bolte, P. Zanello and M. Wagner, *Organometallics*, 2002, **21**, 3979.
- 30 S. Barlow and D. O'Hare, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 637.
- 31 M. C. Böhm, *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, 2704.
- 32 D. O. Cowan, P. Shu, F. L. Hedberg, M. Rossi and T. J. Kistenmacher, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 1304.
- 33 R. Rulkens, A. J. Lough and I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 797.
- 34 S. Hüinig and I. Wehner, *Heterocycles*, 1989, **28**, 359.
- 35 R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, S. R. Lovelace, C. Grant and W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 12683.
- 36 T. Hirao, M. Kurashina, K. Aramaki and H. Nishihara, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 2929.
- 37 F. Fabrizi de Biani, F. Jäkle, M. Spiegler, M. Wagner and P. Zanello, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 2103.
- 38 F. Jäkle, A. J. Lough and I. Manners, *Chem. Commun.*, 1999, 453.
- 39 J. A. Gamboa, A. Sundararaman, L. Kakalis, A. J. Lough and F. Jäkle, *Organometallics*, 2002, **21**, 4169.
- 40 M. Scheibitz, J. W. Bats, M. Bolte, H.-W. Lerner and M. Wagner, *Organometallics*, 2004, **23**, 940.
- 41 M. Scheibitz, Dissertation, Universität Frankfurt, Germany, 2004.
- 42 T. Renk, W. Ruf and W. Siebert, *J. Organomet. Chem.*, 1976, **120**, 1.
- 43 W. Ruf, T. Renk and W. Siebert, *Z. Naturforsch., Teil B*, 1976, **31**, 1028.
- 44 N. Lenze, B. Neumann, A. Salmon, A. Stammeler, H.-G. Stammeler and P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **619**, 74.
- 45 F. Rebiere, O. Samuel and H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.*, 1990, **31**, 3121.
- 46 M. D. Rausch and D. J. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.*, 1967, **10**, 127.
- 47 Q. Liu, M. S. Mudadu, H. Schmider, R. Thummel, Y. Tao and S. Wang, *Organometallics*, 2002, **21**, 4743.
- 48 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 1990, **46**, 467.
- 49 G. M. Sheldrick, *SHELXL-97. A Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, Germany, 1997.
- 50 R. H. Blessing, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 1995, **51**, 33.
- 51 A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 1990, **46**, C34.
- 52 G. M. Sheldrick, *SADABS*, University of Göttingen, Germany, 2000.
- 53 P. van der Sluis and A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 1990, **46**, 194.
- 54 R. F. Winter and F. M. Hornung, *Organometallics*, 1999, **18**, 4005.

8.2.2 „A Synthetic Route to Borylene-Bridged Poly(ferrocenylene)s”

J. B. Heilmann, M. Scheibitz, Y. Qin, A. Sundararaman, F. Jäkle, T. Kretz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner,

Angew. Chem. **2006**, *118*, 934-939.

Anmerkung: Sämtliche in der Publikation diskutierten Verbindungen wurden von mir synthetisiert und in Zusammenarbeit mit Tonia Kretz cyclovoltammetrisch vermessen. Darüber hinaus gelang mir die Kristallisation von **2Mes**. Die Untersuchung der Kettenlängenverteilung des polymeren Systems **4Mes** mittels GPC-, Lichtstreuungs- und MALDI-TOF-Messungen habe ich in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Frieder Jäkle (Rutgers University Newark, NJ, USA) gemeinsam mit Yang Qin und Anand Sundararaman durchgeführt.

DOI: 10.1002/ange.200503515

A Synthetic Route to Borylene-Bridged Poly(ferrocenylene)s**

Julia B. Heilmann, Matthias Scheibitz, Yang Qin, Anand Sundararaman, Frieder Jäkle, Tonia Kretz, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner, Max C. Holthausen,* and Matthias Wagner**

Dedicated to Professor Herbert W. Roesky on the occasion of his 70th birthday

The chemistry of metal-containing polymers is receiving increasing attention in the search for new materials that possess useful optical, electronic, and magnetic properties.^[1–4] Among the compounds developed so far, organometallic macromolecules have become particularly attractive targets ever since the ring-opening polymerization (ROP) of strained

[*] Y. Qin, A. Sundararaman, Prof. Dr. F. Jäkle
Department of Chemistry
Rutgers University Newark
73 Warren Street, Newark, NJ 07102 (USA)
Fax: (+1) 973-353-5064
E-mail: fjaekle@andromeda.rutgers.edu

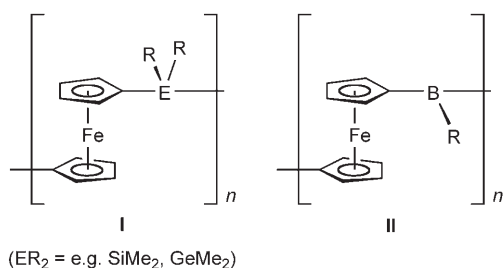
J. B. Heilmann, Dr. M. Scheibitz, T. Kretz, Dr. M. Bolte,
Dr. H.-W. Lerner, Prof. Dr. M. C. Holthausen, Prof. Dr. M. Wagner
Institut für Anorganische Chemie
Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt
Marie-Curie-Strasse 11, 60439 Frankfurt (Main) (Germany)
Fax: (+49) 69-798-29260
E-mail: max.holthausen@chemie.uni-frankfurt.de
matthias.wagner@chemie.uni-frankfurt.de

[**] The authors thank Prof. Dr. Rainer Winter and Dipl.-Chem. Jörg Maurer, Universität Regensburg, for helpful discussions. Financial support through PhD grants from the Hessisches Ministerium für Wissenschaft und Kunst (J.B.H.), the Fonds der Chemischen Industrie, and the Bundesministerium für Bildung und Forschung (M.S.) is gratefully acknowledged. M.C.H. wishes to thank Prof. Dr. Gernot Frenking for his helpful discussions. Computer time was provided by the CSC Frankfurt and the HHLR Darmstadt. This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft, and the GPC and light-scattering instrumentation was in part provided by the National Science Foundation.



Supporting information for this article is available on the WWW under <http://www.angewandte.org> or from the author.

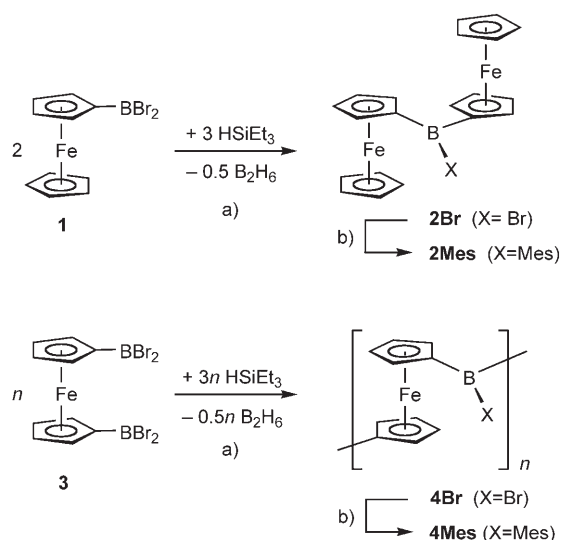
ring-tilted [1]ferrocenophanes^[5] was used to synthesize the first high-molecular-weight poly(ferrocenylene)s (**I**, Scheme 1) with skeletal iron atoms. Within this particular class of compounds, boranediyl-bridged poly(ferrocenylene)s



Scheme 1. Poly(ferrocenylene)s **I** generated by ring-opening polymerization of [1]ferrocenophanes; the boron-bridged target polymer **II**.

(**II**, Scheme 1) are of paramount interest because the three-coordinate boron spacer offers a vacant p orbital for conjugative interaction with the cyclopentadienyl π -systems. Boranediyl bridges should therefore be capable of mediating electronic interactions between the iron centers very efficiently.^[6,7] The degree of electronic communication via the boron atom can be fine-tuned by modifying the π -donor ability of its substituent R, thereby offering a way for the rational design of novel materials with potentially useful electronic properties. Attempts to polymerize boron-bridged [1]ferrocenophanes using the ROP approach have so far been restricted to boron moieties bearing amino substituents. Moreover, the products obtained proved to be mainly insoluble in organic solvents and the minor soluble fraction was shown by NMR spectroscopy and mass spectrometry to consist primarily of small, cyclic oligomers ($n=2, 3$).^[8,9] The purpose of this paper is to present a new synthetic strategy that provides convenient access to the first soluble ferrocenylborane polymers containing electron-deficient, three-coordinate boron spacers in the polymer main chain. Our key discovery in this context is the facile and quantitative coupling reaction that occurs upon treatment of FcBBr₂ with HSiEt₃ to yield the diferrocenylborane Fc₂BBr (Fc = (C₅H₅)Fe(C₅H₄)). We show here that the same synthetic protocol can successfully be applied to the preparation of the corresponding polymers [-fc-B(Br)-]_n starting from the difunctional monomer fc(BBr₂)₂ (fc = Fe(C₅H₄)₂).

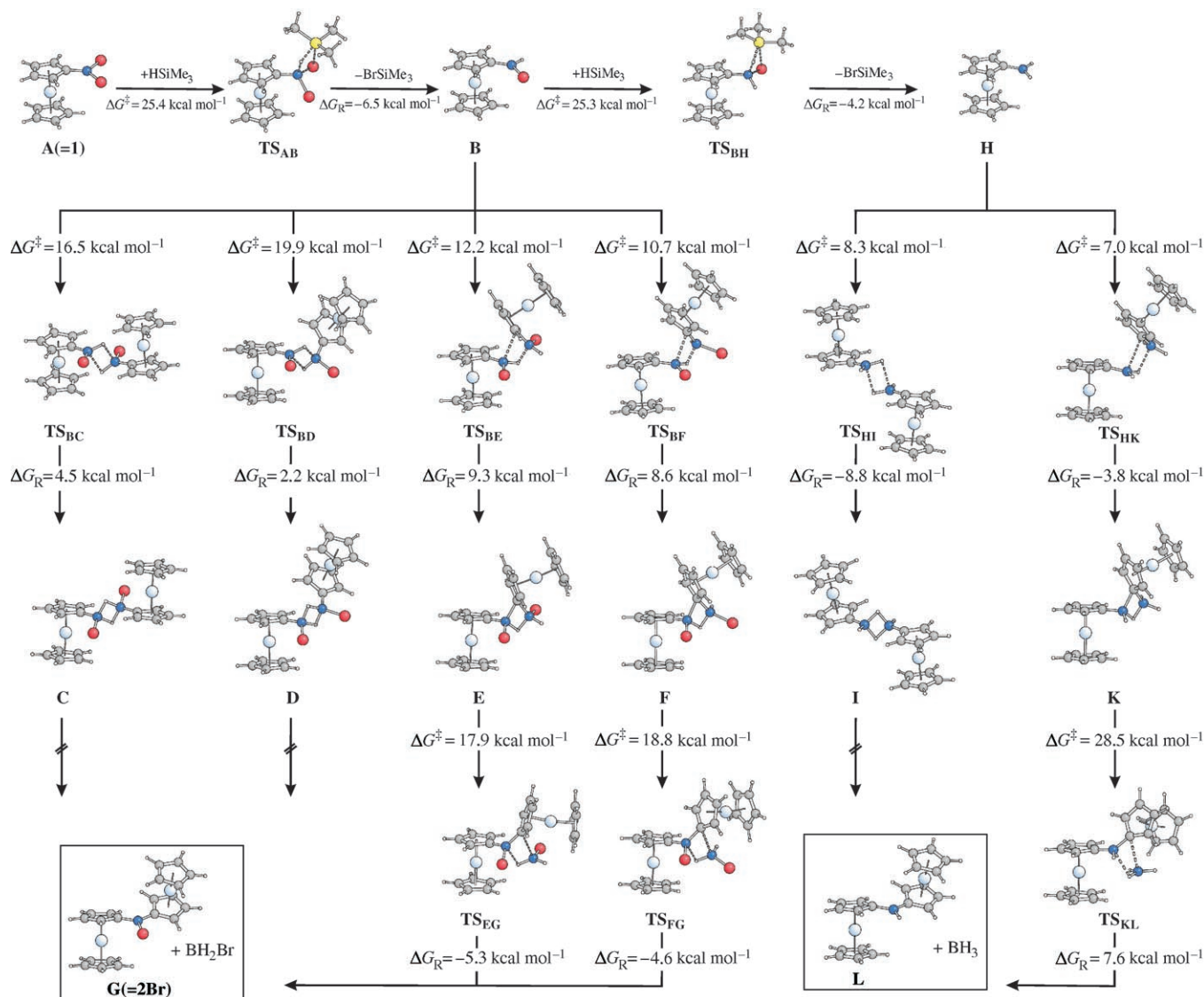
We began our study with a detailed investigation of the key coupling step. As mentioned above, Fc₂BBr (**2Br**, Scheme 2) can be obtained by treating two equivalents of FcBBr₂ (**1**)^[10] with three equivalents of HSiEt₃ in toluene;^[11] in addition, half an equivalent of B₂H₆ and three equivalents of BrSiEt₃ are liberated in the course of the reaction. The NMR spectra of **2Br** agree with those of a structurally authenticated sample of Fc₂BBr that was synthesized independently from FcSnMe₃ and FcBBr₂.^[12] Since there is no indication of the presence of Fc₂BH^[13] in the crude reaction mixture, ferrocenyl transfer obviously proceeds not only with practically quantitative yield but also with excellent selectivity towards the formation of BBr bridges. A series of NMR



Scheme 2. Synthesis of **2Br**, **4Br**, **2Mes**, and **4Mes**. a) toluene, -78°C to RT; b) [CuMes]_n, toluene, 80°C ; Mes = mesityl.

experiments showed that the reaction of FcBBr₂ with HSiEt₃ in a molar ratio of 2:1 leads to a mixture of FcBBr₂, Fc₂BBr, and B₂H₆. For quantitative conversion, a minimum of 1.5 equivalents of HSiEt₃ is required.

Details of the reaction mechanism for the formation of **2Br** (**G** in Scheme 3) were elucidated by means of quantum chemical calculations employing the ONIOM extrapolation scheme (see Supporting Information^[11] for details). These calculations were performed with the real molecular models, except for the use of HSiMe₃ instead of HSiEt₃ as the hydride source. In line with the experimental finding that FcBBr₂ does not dimerize under any experimental conditions, we were unable to locate a doubly bromide-bridged dimer of **1** (**A** in Scheme 3). Instead, the reaction commences with formation of FcBHBr (**B**) from FcBBr₂ (**A**) via **TS_{AB}**, the transition structure of a concerted Br/H exchange by HSiMe₃ (Scheme 3). **TS_{AB}** is connected with an energy barrier of $\Delta G^{\ddagger} = 25.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, and formation of **B** is exergonic by $\Delta G_{\text{R}} = -6.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. **B** can dimerize to the doubly hydride-bridged *cis/trans* isomers **C** and **D**. We did not find reaction pathways leading from **C** or **D** to the experimentally characterized final product **G**. Instead, we identified alternative routes via the two isomeric (μ -H)(μ -C)-bridged dimers **E** and **F**. Both are higher in energy than their doubly hydride-bridged counterparts, but are formed with significantly lower barriers. Subsequent product formation from **E** and **F** is an exergonic process and occurs with elimination of BH₂Br. Assuming fast pre-equilibria between **B** and **E** and **B** and **F**, the effective activation barriers for the formation of **G** from **B** amount to $\Delta G^{\ddagger} = 27.2$ and $27.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively. Yet another reaction pathway opens up for **B** after consumption of a second equivalent of HSiMe₃ to yield FcBH₂ (**H**). With $\Delta G^{\ddagger} = 25.3$ and $\Delta G_{\text{R}} = -4.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, the energetic characteristics of this process are very similar to those of the initial step **A**→**B**. Dimerization of **H** to **I** closely resembles the corresponding elementary steps **B**→**C** and **B**→**D** and is kinetically and thermodynamically feasible, but represents a



Scheme 3. Computed reaction pathways leading to the formation of **G** (= **2Br**); gray C, light blue Fe, blue B, red Br, yellow Si.

dead end for the reaction cascade as well. Thus, also in this region of the potential-energy surface, the productive pathway (now leading to diferrocenylborane **L** with $\Delta G^\ddagger = 28.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) proceeds via a (μ -H)(μ -C)-bridged dimer (**K**).

With the scenario outlined in Scheme 3, key elementary steps leading to diferrocenylboranes **G** (= **2Br**) and **L** have been unveiled. The experimentally observed exclusive formation of **G** can be explained by a H/Br exchange reaction according to $\mathbf{L} + \frac{1}{2}(\text{BH}_2\text{Br})_2 \rightarrow \mathbf{G} + \frac{1}{2}\text{B}_2\text{H}_6$, for which we compute a thermodynamic driving force of $\Delta G_{\text{R}} = -7.9 \text{ kcal mol}^{-1}$. In addition, we found a thermodynamically viable shunt pathway that competes for the formation of **L** via regeneration of **B** from **H** according to $\mathbf{H} + \frac{1}{2}(\text{BH}_2\text{Br})_2 \rightarrow \mathbf{B} + \frac{1}{2}\text{B}_2\text{H}_6$ ($\Delta G_{\text{R}} = -7.7 \text{ kcal mol}^{-1}$). In conclusion, theory indicates that the overall reaction $2\mathbf{A} + 3\text{HSiMe}_3 \rightarrow \mathbf{G} + \frac{1}{2}\text{B}_2\text{H}_6 + 3\text{BrSiMe}_3$ is highly exothermic (by $\Delta G_{\text{R}} = -26.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) and that competing alternative reaction pathways converge to the sole product **G**, which is fully in line with the experimental observations. Hence, this condensation

reaction meets all the requirements for an efficient polymerization process.

Accordingly, the bromo-substituted polymer **4Br** was prepared from $\text{fc}(\text{BBr}_2)_2$ (**3**)^[14] and three equivalents of HSiEt_3 in a very clean reaction. This polymer is highly sensitive to air and moisture and does not dissolve in common inert solvents. It was therefore transformed into the corresponding mesityl-substituted polymer **4Mes** by treating a slurry of **4Br** in toluene with $[\text{CuMes}]_n$ ($n = 4, 5$).^[15–17] The mesityl substituent was chosen because it aids in the solubilization of the material and also provides steric protection to the boron sites (Scheme 2).^[18] This new polymer is only moderately sensitive to air and has a high thermal stability, according to thermogravimetric analysis (TGA) under nitrogen. A single-step weight loss of 72%, with an inflection point at 403 °C, gave a brown ceramic material in 28% yield. Differential scanning calorimetry^[11] revealed a glass-transition temperature, T_{g} , of 110 °C, which is similar to that reported for poly(ferrocenylphenylphosphane)

($[-fcP(Ph)-]_n$, 126°C), which also contains tricoordinate bridging units.^[19] The molecular weight and dispersity of **4Mes** were analyzed by gel permeation chromatography (GPC) on a chromatograph equipped with refractive index (RI) and multi-angle laser light scattering (MALLS) detectors, and further studied by MALDI TOF mass spectrometry.^[11] The mesityl-stabilized polymer **4Mes** was found to be well compatible with GPC separation in THF. The GPC trace shows a monomodal distribution with an average molecular weight, M_n , of 5160 and a polydispersity index (PDI) of 1.45 based on in-line static light scattering detection. In order to investigate the structure of these low-molecular-weight polymers further, and to determine the nature of the end-groups, a MALDI TOF-TOF mass spectrum of **4Mes** was acquired in reflectron (+) mode with benzo[*a*]pyrene as the matrix.^[20] The spectrum is characterized by three series of peaks (Figure 1), which, by comparison with the peak patterns of

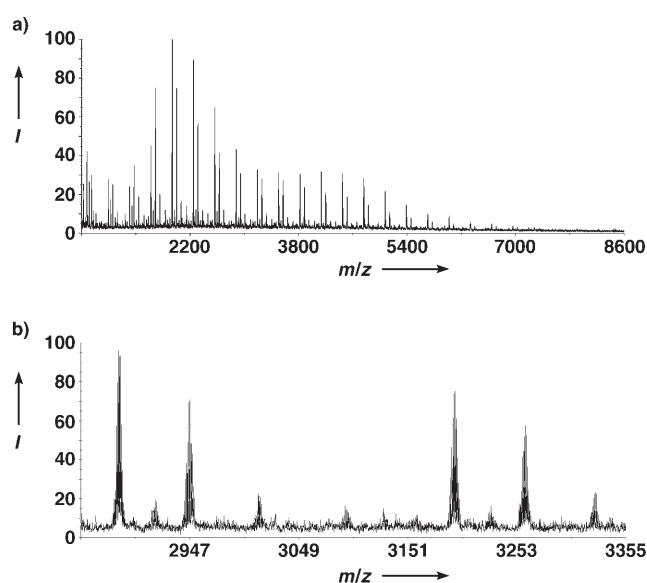


Figure 1. a) MALDI TOF-TOF MS of **4Mes** (reflectron (+) mode with benzo[*a*]pyrene as matrix); b) region between m/z 2845 and 3355 enlarged.

the respective calculated molecular ion peaks, can confidently be assigned to polymers bearing two $-BMes_2$ termini, one $-BMes_2$ and one $-Fc$ end group, and two $-Fc$ caps, respectively (see Figure 1b: m/z 2880, $[Mes_2B\{-fc-B(Mes)-\}_8Mes]^+$; m/z 2946, $[H\{-fc-B(Mes)-\}_9Mes]^+$; m/z 3012, $[H\{-fc-B(Mes)-\}_9-Fc]^+$). The series of peaks representing polymers with two ferrocenyl end groups possesses by far the lowest intensity, while $Mes_2B\{-fc-B(Mes)-\}_nMes$ molecules bearing two boron end groups are clearly the most abundant ones. Within each series the difference between adjacent peaks, $\Delta(m/z)$, is always 314, which corresponds to one $[-fc-B(Mes)-]$ repeat unit. The highest molecular weight peak that was unambiguously detectable appears at m/z 6962 and belongs to a polymer containing 21 ferrocenylene fragments ($Mes_2B\{-fc-B(Mes)-\}_{21}Mes$).

To facilitate the analysis of the NMR and UV/Vis spectra as well as the electrochemical data of **4Mes** we prepared two

model systems representing different segments of the polymer chain, the dinuclear compound **2Mes** and the 1,1'-diborylated ferrocene $fc(BMes_2)_2$ (**5Mes**). While **2Mes** is readily available using the synthesis protocol developed for **4Mes** (Scheme 2), compound **5Mes** is best prepared from 1,1'-dilithioferrocene^[21] and Mes_2BF .^[11]

In the temperature range between 25 and 70°C, the ^{11}B NMR resonances of **2Mes**, **4Mes** and **5Mes** are broadened beyond detection. The proton NMR spectrum of **2Mes** shows a singlet at $\delta = 6.81$ ppm (C_6H_2), two virtual triplets at $\delta = 4.58$ and $\delta = 4.42$ ppm (C_5H_4), and resonances for the *para* and *ortho* methyl groups at $\delta = 2.31$ and 2.23 ppm, respectively. The 1H NMR spectrum of **5Mes** is characterized by the following resonances: $\delta = 6.75$ (s, C_6H_2), 4.73/4.41 ($2 \times$ vtr, C_5H_4), 2.27 ppm (*o,p*- CH_3). Correspondingly, five major NMR signals [$\delta(^1H) = 6.79, 4.48/4.28, 2.30/2.14$ ppm] are found in the spectrum of **4Mes** and assigned to internal $[-(C_5H_4)Fe(C_5H_4)-B(Mes)-]$ fragments constituting the polymer chain. These major signals are accompanied by several smaller resonances attributable to the chain end groups $[-(Mes)B-Fc]$ and $[-BMes_2]$. For an infinitely long polymer, the ratio between the cyclopentadienyl protons and aromatic mesityl protons would be 4:1. In the case of **4Mes**, the ratio between the integral values of all cyclopentadienyl signals on one hand and all aromatic mesityl resonances on the other is 4:1.14.

One of the key questions with regard to the electronic properties of **4Mes** is whether a conformation is possible that allows for efficient π -conjugation of the ferrocenes via the empty p orbital of the boron bridge. To this end, the model compound **2Mes** was investigated by X-ray crystallography (Figure 2).^[11] An inspection of the dihedral angles between the cyclopentadienyl rings and the B1C1C11C31 plane

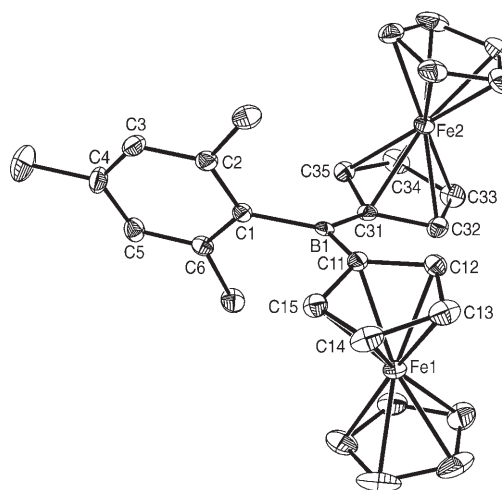


Figure 2. Molecular structure and numbering scheme of compound **2Mes**; thermal ellipsoids shown at the 50% probability level; hydrogen atoms omitted for clarity. Selected bond lengths [Å], angles [°], torsion angles [°], and dihedral angles [°]: B1–C1 1.590(4), B1–C11 1.554(4), B1–C31 1.555(4); C1–B1–C11 119.3(2), C1–B1–C31 117.3(2), C11–B1–C31 123.4(2); C1–B1–C11–C12 $-163.2(2)$, C1–B1–C31–C32 $-173.2(2)$, C11–B1–C31–C32 7.0(4), C31–B1–C11–C12 16.7(4), C11–B1–C1–C6 $-119.8(3)$, C31–B1–C1–C6 60.4(3); C1 to C6 ring//C1 B1 C11 C31 plane 61.2, C11 to C15 ring//C31 to C35 ring 23.4.

revealed values of 21.8° [C11 to C15] and 14.1° [C31 to C35] in line with a substantial overlap of the corresponding π -electron clouds.

π -Overlap between the p orbital on boron and the ferrocene units is expected to influence the UV/Visible spectra, and the ensuing electronic communication between the ferrocene moieties should be reflected in the redox properties of **4Mes**. Parent ferrocene has its longest wavelength absorption maximum at $\lambda = 440$ nm in the UV/Vis spectrum. This band is pronouncedly shifted to the red upon going to diferrocenylborane **2Mes** ($\lambda = 490$ nm) and experiences a further bathochromic shift in polymeric **4Mes** ($\lambda = 505$ nm), in agreement with an increasing degree of π -delocalization within this series of compounds. Cyclic voltammograms were recorded in CH_2Cl_2 with $[\text{NBu}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (0.1M) as supporting electrolyte and are referenced against the FcH/FcH^+ couple.^[11] The mononuclear model system **5Mes** is reversibly oxidized at a potential of $E^\circ = 196$ mV. This anodic shift with respect to parent ferrocene may be explained by the π -electron withdrawing nature of the BMes_2 substituents. In the case of the dinuclear compound **2Mes**, two well resolved redox waves of equal intensity and features of chemical reversibility appear at $E^\circ = 45$ mV and 467 mV. These transitions are assigned to the successive one-electron oxidations of the two iron centers. The large separation of $\Delta(E^\circ) = 422$ mV between the two redox waves indicates pronounced electronic communication between the two ferrocenyl moieties in **2Mes**.^[22] The first oxidation event of polymer **4Mes** (one ferrocenylene donor per BMes acceptor) is reversible on the CV timescale and occurs at 140 mV (Figure 3). This value lies between the first redox potential of

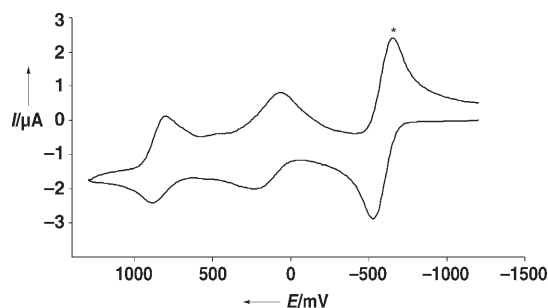


Figure 3. Cyclic voltammogram of **4Mes** (CH_2Cl_2 , 0.1 M $[\text{NBu}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $\nu = 0.2 \text{ V s}^{-1}$, vs. FcH/FcH^+ ; starred wave: $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Fe}/(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Fe}^+$).

2Mes possessing two donors/one acceptor (45 mV) and the redox potential of **5Mes** with one donor/two acceptors (196 mV). A second redox wave with features of chemical reversibility is recorded for **4Mes** at $E^\circ = 845$ mV. This transition is absent in the cyclic voltammograms of the model systems and tentatively assigned to a second $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ oxidation. This second redox event is observed at a much higher potential than that of the diferrocene **2Mes** (467 mV), which is probably due to the presence of two neighboring ferrocenium moieties adjacent to each neutral ferrocene in the polymer chain $-\text{fc}^+-\text{B}(\text{Mes})-\text{fc}-\text{B}(\text{Mes})-\text{fc}^+-\text{B}(\text{Mes})-$ following oxidation of alternating ferrocenylene moieties ($[\text{Fc}$ -

$\text{B}(\text{Mes})-\text{Fc}^+$] in the case of the dimer).^[23] The large splitting $\Delta(E^\circ) = 705$ mV for **4Mes** further suggests very pronounced electronic interactions in this polymer.

In summary, borylene-bridged poly(ferrocenylene)s $[-\text{fc}-\text{B}(\text{Br})-]_n$ are readily prepared from $\text{fc}(\text{BBr}_2)_2$ and HSiEt_3 via a novel polycondensation reaction. Treatment with $[\text{CuMes}]_n$ gives a highly soluble polymer $[-\text{fc}-\text{B}(\text{Mes})-]_n$ with three-coordinate boron centers, which, due to their empty p orbital, are well-suited for the promotion of electron delocalization along the polymer chain.

Experimental Section

Synthesis of 4Br: To **3** (3.990 g, 7.60 mmol) in toluene (20 mL) was added neat HSiEt_3 (3.888 g, 33.44 mmol) at -78°C with stirring (note: even though 3 equiv of HSiEt_3 are sufficient for full conversion, we found it convenient to use the hydride transfer reagent in some excess when working on a preparative scale). The resulting red solution was allowed to warm to room temperature and stirred overnight, whereupon a red precipitate gradually formed. The microcrystalline solid was collected on a frit, triturated with toluene (10 mL) and dried in vacuo. Yield: 1.914 g (92% repeat units).

Synthesis of 4Mes: A solution of $[\text{CuMes}]_n$ (0.162 g, 0.89 mmol) in toluene (10 mL) was added slowly at room temperature to a slurry of **4Br** (0.255 g, 0.93 mmol repeat units) in toluene (20 mL). The resulting mixture was stirred overnight and then heated to 80°C for 8 h, whereupon its color changed from red to purple accompanied by the formation of a greyish precipitate. After filtration and evaporation of solvent under reduced pressure, a purple microcrystalline solid was obtained. The crude product was dissolved in toluene and repeatedly precipitated from toluene into hexanes. Yield: 0.404 g (81% repeat units).

$^1\text{H NMR}$ (250.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.79$ (2H, C_6H_2), 6.76, 4.63, 4.57, **4.48** (4H, C_5H_4), 4.42, **4.28** (4H, C_5H_4), 4.23, 4.08, 2.36, 2.34, **2.30** (6H, o- CH_3), 2.26, 2.24, 2.18, **2.14** (3H, p- CH_3), 2.09 ppm. Note: The five major peaks are printed boldface. UV/Vis (0.1 mM, CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 300, 380, 505$ nm. GPC-RI (THF, PS Standards): $M_w = 3880$, $M_n = 2890$, PDI = 1.34; GPC-MALLS (THF; $\text{dn}/\text{dc} = 0.167$): $M_w = 7480$, $M_n = 5160$; PDI = 1.45.

Received: October 4, 2005

Published online: December 30, 2005

Keywords: boranes · density functional calculations · ferrocene · organic–inorganic hybrid composites · polymers

- [1] C. U. Pittman, C. E. Carraher, M. Zeldin, J. E. Sheats, B. M. Culbertson, *Metal-Containing Polymeric Materials*, Plenum, New York, **1996**.
- [2] R. D. Archer, *Inorganic and Organometallic Polymers*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [3] A. S. Abd-El-Aziz, C. E. Carraher, C. U. Pittman, J. E. Sheats, M. Zeldin, *Macromolecules Containing Metal and Metal-like Elements, Vol. 1*, Wiley, Hoboken, NJ, **2003**.
- [4] I. Manners, *Synthetic Metal-Containing Polymers*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [5] I. Manners, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *37*, 131.
- [6] C. Elschenbroich, M. Wolf, O. Burghaus, K. Harms, J. Pebler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2173.
- [7] For organoboron polymers with organic π -conjugated bridging systems see: a) N. Matsumi, K. Naka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5112; b) N. Matsumi, M. Miyata, Y. Chujo, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4467; c) M. Miyata, Y. Chujo, *Polym.*

- Bull.* **2003**, *51*, 9; d) R. J.-P. Corriu, T. Deforth, W. E. Douglas, G. Guerrero, W. S. Siebert, *Chem. Commun.* **1998**, 963.
- [8] H. Braunschweig, R. Dirk, M. Müller, P. Nguyen, R. Resendes, D. P. Gates, I. Manners, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2338.
- [9] A. Berenbaum, H. Braunschweig, R. Dirk, U. Englert, J. C. Green, F. Jäkle, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5765.
- [10] T. Renk, W. Ruf, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, 1.
- [11] The Supporting Information contains the syntheses and spectroscopic data of **2Br**, **2Mes**, and **5Mes**, together with details of the theoretical calculations as well as of the DSC- and GPC measurements, the MALDI mass spectrometry, the electrochemical measurements, and the X-ray crystal structure analysis of **2Mes**. CCDC 284797 (**2Mes**) contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.
- [12] M. Scheibitz, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, I. Nowik, R. H. Herber, A. Krapp, M. Lein, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 584.
- [13] M. Scheibitz, J. W. Bats, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2004**, *23*, 940.
- [14] W. Ruf, T. Renk, W. Siebert, *Z. Naturforsch. B* **1976**, *31*, 1028.
- [15] T. Tsuda, T. Yazawa, K. Watanabe, T. Fujii, T. Saegusa, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 192.
- [16] H. Eriksson, M. Håkansson, *Organometallics* **1997**, *16*, 4243.
- [17] A. Sundararaman, F. Jäkle, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *681*, 134.
- [18] Steric protection has proven highly useful in the stabilization of other organoboron polymers.^[7,24]
- [19] T. J. Peckham, J. A. Massey, C. H. Honeyman, I. Manners, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2830.
- [20] R. Roesler, B. J. N. Har, W. E. Piers, *Organometallics* **2002**, *21*, 4300.
- [21] M. D. Rausch, D. J. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 127.
- [22] It is important to note in this context that both the absolute E° values and the splitting $\Delta(E^\circ)$ are strongly dependent on the supporting electrolyte anion employed (cf. ref. [25]). For example, cyclic voltammetry on **2Mes** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ gives E° values of 3 and 266 mV with $\Delta(E^\circ) = 263$ mV. For electrochemical studies on related polymers **I** ($\text{ER}_2 = \text{SiMe}_2$) see: R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 797 as well as ref. [23].
- [23] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, S. R. Lovelace, C. Grant, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12683.
- [24] C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4574, and references therein.
- [25] R. J. LeSuer, C. Buttolph, W. E. Geiger, *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 6395.

8.2.3 „The pentanuclear Fe^{II} cluster [(C₅H₄)₆Fe₅]²⁻: bringing together ferrocene sandwiches and homoleptic Fe^{II}-cyclopentadienyl σ -complexes”

I. Sänger, J. B. Heilmann, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner,

Chem. Commun. **2006**, 2027-2029.

Anmerkung: Die Synthese und Kristallisation der beschriebenen Clusterverbindung **2**, sowie die UV-Vis-Absorptionsmessungen wurden von mir durchgeführt.

The pentanuclear Fe^{II} cluster [(C₅H₄)₆Fe₅]²⁻: bringing together ferrocene sandwiches and homoleptic Fe^{II}-cyclopentadienyl σ -complexes†

Ingeborg Sänger, Julia B. Heilmann, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner and Matthias Wagner*

Received (in Cambridge, UK) 16th February 2006, Accepted 24th March 2006

First published as an Advance Article on the web 7th April 2006

DOI: 10.1039/b602359b

Reaction of [(fc)₃(Li)₆·(TMEDA)₂] with FeCl₂ gives the pentanuclear iron complex [(fc)₃(Fe)₂(Li)₂·(TMEDA)₂] featuring two ferra[1]ferrocenophane moieties bridged by a 1,1'-ferrocenediyl unit; the non-ferrocene Fe^{II} ions are tetra-coordinate and adopt a high-spin state.

1,1'-Dilithioferrocene,¹ fc(Li)₂, is a key starting material for the synthesis of redox-active chelate ligands fc(Do)₂ (fc: (C₅H₄)₂Fe; Do: Lewis basic donor site).² Such ligands have been receiving increasing attention since a direct Fe → Mⁿ⁺ through-space interaction was established for a number of complexes fc(Do)₂ML_m.^{3–5} The degree of this interaction can be influenced by electrochemical manipulation of the ferrocene backbone, thereby offering a tool to modulate the reactivity of Mⁿ⁺ under mild conditions and in a reversible manner. Recently, Ephritikhine *et al.* have synthesized the urana[1]ferrocenophane [(fc)₃U(Li)₂·(pyridine)₃] and thereby shown that [fc]²⁻ itself may already act as chelating ligand towards transition metal ions.⁶ Here, the donor sites are incorporated into the cyclopentadienyl rings, which minimizes the Fe–U distances such that they become equal to the sum of the atomic radii of these elements. The structure of the U^{IV} complex is closely related to those of the Li⁺, Mg²⁺ and Al³⁺-containing clusters [(fc)₃(Li)₆·(TMEDA)₂],⁷ [(fc)₃(Mg)₃(Li)₂·(TMP)₂·(pyridine)₂]⁸ and [(fc)₃(Al)(AlEt)(AlEt₂)]⁹ (TMEDA: tetramethylethylenediamine; TMP: tetramethylpiperidide).¹⁰ The unifying structural motif consists of three 1,1'-ferrocenediyl moieties in a triangular array which create a negatively charged molecular cavity. Depending on the actual compound, this cavity is filled with U^{IV}, Al³⁺, four Li⁺ or three Mg²⁺ ions coordinated to the electron lone pairs of the deprotonated carbon atoms. The fact that these rather similar supramolecular aggregates are stable with different numbers and different kinds of metal ions raised the question of whether corresponding complexes with first-row transition metals can be prepared. We chose to attempt the synthesis of an Fe^{II} complex, hoping to obtain an oligonuclear aggregate featuring exclusively η^5 - π -coordinated iron centres together with exclusively η^1 - σ -coordinated iron centres. Such a compound appeared attractive because it combines ferrocene

sandwich moieties with the structural motif originally suggested for ferrocene by Kealy and Pauson.¹¹

1,1'-Dilithioferrocene, [(fc)₃(Li)₆·(TMEDA)₂] (**1**), reacts with FeCl₂ in a stoichiometric ratio of 1 : 2 to give the pentanuclear Fe^{II} complex [(fc)₃(Fe)₂(Li)₂·(TMEDA)₂] (**2**) in the form of crimson-purple crystals ($\lambda_{\text{max}} = 444 \text{ nm}$).[‡]

We have observed **2** also as a decomposition product of a sample of 1,1'-dilithioferrocene [(fc)₃(Li)₆·(TMEDA)₂] (**1**), stored in C₆D₆ over a period of several months (sealed NMR tube, inert atmosphere, r.t.; yield of **2**: 46%; the crystalline sample was characterized by X-ray crystallography and TXRF spectroscopy). The NMR spectra of the mother liquor indicated the concomitant formation of cyclopentadienyl lithium ($\delta(^1\text{H}) = 5.58$; $\delta(^{13}\text{C}) = 102.5$).

The structure of **2** was determined by X-ray crystallography.‡ The compound consists of three 1,1'-ferrocenediyl moieties connected by two Fe^{II} and two [Li(TMEDA)]⁺ ions (Fig. 1). Each molecule of **2** possesses a C₂ axis running through the ferrocene iron ion Fe(2) parallel to the cyclopentadienyl ring Cp(C(31)). The molecular framework of the anionic [(fc)₃Fe₂]²⁻ subunit consists of two ferra[1]ferrocenophane units linked by one 1,1'-ferrocenediyl bridge (Fig. 2). Moreover, each non-ferrocene iron ion establishes one additional Fe–Cp bond to achieve tetra-coordination (Fe(3)–C(21A); dashed line in Fig. 2). Thus, Fe(3) is coordinated by all three 1,1'-ferrocenediyl ligands *via* the deprotonated carbon atoms C(11), C(21), C(21A), and C(31). The corresponding C–Fe–C bond angles fall in the range between C(21)–Fe(3)–C(21A) = 94.7(1)° and C(21)–Fe(3)–C(31) = 126.8(1)° and thus deviate significantly from the ideal tetrahedral angle of 109°. For a formal classification of the nature of the Fe(3)–Cp bonds, it is helpful to look at the angles defined by Fe(3), the *ipso*-carbon atom and the centre of gravity of each coordinated cyclopentadienyl ring. The corresponding values are 132.1°/127.9° in the case of Cp(C(11))/Cp(C(21)) and 161.9°/163.2° for Cp(C(21A))/Cp(C(31)). These data suggest Fe(3)–C(21A) and Fe(3)–C(31) to be mainly σ -bonds. In contrast, overlap with the π -electron cloud of the respective Cp ring is likely to contribute significantly to Fe(3)–C(11) and Fe(3)–C(21) bonding. There is no obvious correlation between the different Fe–Cp binding modes and the Fe–C bond lengths, however, the shortest contact corresponds to a σ -bond (Fe(3)–C(31) = 2.070(2) Å) and the longest contact to an *ansa*-bond (Fe(3)–C(21) = 2.237(3) Å).

Homoleptic organoiron compounds are rare and only one example of a structurally characterized Fe^{II}R₄ complex is currently known in the literature (R = alkyl, aryl).¹² In this compound of molecular formula [(C₁₀H₇)₄Fe][LiO(C₂H₅)₂]₂,¹³ four α -naphthyl

Institut für Anorganische Chemie, J. W. Goethe-Universität Frankfurt, Marie-Curie-Strasse 11, D-60439 Frankfurt (Main), Germany.

E-mail: Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de;

Fax: +49 69 798 29260

† Electronic supplementary information (ESI) available: Details of the X-ray crystal structure analysis of **1** and **2**; selected crystal data of **1** determined at a temperature $T = 173 \text{ K}$; ORTEP drawing of **1**. See DOI: 10.1039/b602359b

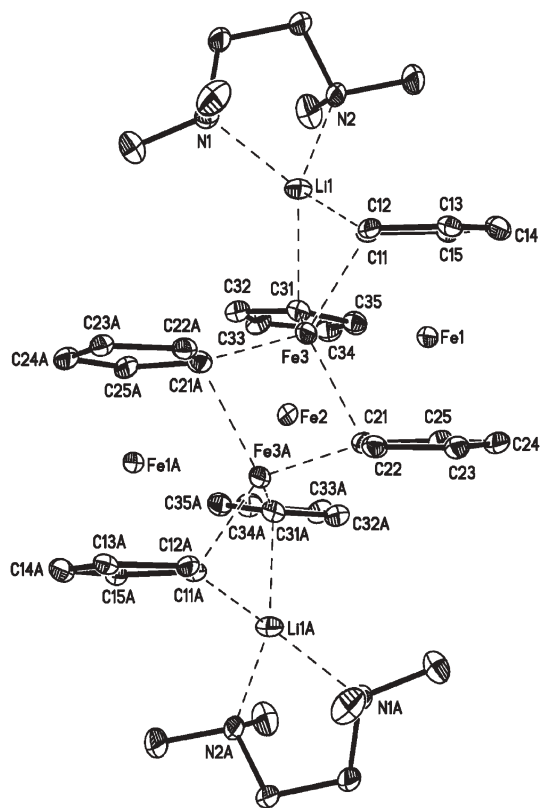


Fig. 1 Crystal structure of compound **2**; thermal ellipsoids shown at the 50% probability level. Selected bond lengths [Å], atom–atom distances [Å], and angles [°]: Li(1)–C(11) 2.235(5), Li(1)–C(31) 2.344(4), Fe(3)–C(11) 2.113(2), Fe(3)–C(21) 2.237(3), Fe(3)–C(21A) 2.114(3), Fe(3)–C(31) 2.070(2), Fe(1)···Fe(3) 2.686(1), Fe(3)···Fe(3A) 2.465(1); C(11)–Fe(3)–C(21) 99.2(1), C(11)–Fe(3)–C(21A) 117.4(1), C(11)–Fe(3)–C(31) 108.2(1), C(21)–Fe(3)–C(21A) 94.7(1), C(21)–Fe(3)–C(31) 126.8(1), C(21A)–Fe(3)–C(31) 110.6(1), Fe(3)–C(21)–Fe(3A) 69.0(1). Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: $-x + 1, y, -z + 3/2$ (A).

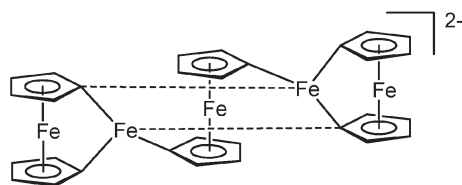


Fig. 2 Schematic representation of the $[(fc)_3Fe_2]^{2-}$ core of complex **2**.

substituents are coordinated to the central Fe^{II} ion *via* σ -bonds in a distorted tetrahedral geometry (mean Fe^{II} –C bond length: 2.126 Å). Another interesting complex for comparison is $[Fe_2(Mes)_2(\mu-Mes)_2]^{14}$ in which terminal as well as bridging mesityl ligands are present. Here, the terminal Fe^{II} –C bonds tend to be somewhat shorter (average value: 2.024 Å) than the bridging Fe^{II} –C bonds (average value: 2.130 Å; two crystallographically independent molecules in the unit cell). The $[Li(TMEDA)]^+$ counterion in **2** is coordinated by C(11) and C(31) such that Cp(C(11)) and Cp(C(31)) are shared between Fe(3) and Li(1) whereas Cp(C(21)) bridges the two iron ions Fe(3) and Fe(3A). Fe(3) and the ferrocene iron centre Fe(1) are located at a distance of 2.686(1) Å. This value may be compared with the $Fe \cdots M$ distances

in *trans*- $[(\pi-C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ ($Fe^I \cdots Fe^I = 2.539(1)$ Å),¹⁵ $[(\pi-C_5H_5)_2Fe_2(CO)_2(\mu-CO)(\mu_3-S)W(CO)_5]^{16}$ ($Fe^{II} \cdots Fe^{II} = 2.592(4)$ Å), and $[(fcS_2)Ni(PMe_2Ph)]$ ($Fe^{II} \cdots Ni^{II} = 2.886(1)$ Å)³ in which direct bonds between the two metal centres have been postulated. The distance between the non-ferrocene iron atoms in **2** amounts to $Fe(3) \cdots Fe(3A) = 2.465(1)$ Å. It is thus significantly shorter not only than the $Fe \cdots Fe$ contacts mentioned above but also than the average $Fe \cdots Fe$ distance of 2.615 Å in the two crystallographically independent molecules of $[Fe_2(Mes)_2(\mu-Mes)_2]$.

2 possesses a paramagnetic nature; meaningful NMR spectra were therefore not obtained. The molar susceptibility of a sample of **2** was determined by SQUID measurements at a temperature of 300 K.¶ We assume that the three ferrocene Fe^{II} ions of **2** still adopt the usual low-spin state ($S = 0$) such that the two σ -bonded iron centres are the only spin carriers. Based on this model, an effective magnetic moment of 5.3 μ_B can be deduced for each of the two bridging Fe^{II} ions in accord with an $S = 2$ spin state (note: the typical magnetic moments for high-spin Fe^{II} centres are in the range between 5.1–5.7 μ_B).¹⁷

Compound **2** is sensitive towards air and moisture. In order to identify the decomposition product(s), we dissolved a sample of **2** in THF and exposed it to air for a short period of time. The reaction mixture was then investigated by MALDI-TOF mass spectrometry in the positive ion mode using a 2,5-dihydroxybenzoic acid (DHB) matrix. In contrast to *a priori* expectations, we did not find any indication that parent ferrocene was liberated. In fact, the spectrum is characterized by a series of equidistant peaks ($\Delta(m/z) = 184$) in the range between $m/z = 368$ and $m/z = 1840$. The first peak can be assigned to a $[fc_2]^+$ fragment, the last to the $[fc_{10}]^+$ ion and the mass difference between adjacent peaks corresponds to a 1,1'-ferrocenediyl repeat unit. Thus, oxidative C–C coupling reactions obviously take place under the measurement conditions applied. The non-ferrocene Fe^{II} ions are most likely involved in oligo(ferrocenylene) formation because a comparable peak pattern is absent in the MALDI-TOF-MS of **1**.

In summary, we have prepared the pentanuclear homoleptic Fe^{II} cluster $[(fc)_3Fe_2]^{2-}$ which contains the structural motif of a ferra[1]ferrocenophane and proves the suitability of $[fc]^{2-}$ as ligand towards d-block metal ions. A detailed investigation of electronic and magnetic interactions between the five iron centres of **2** is currently under way in our laboratory.

M. W. is grateful to the “Deutsche Forschungsgemeinschaft” (DFG) and the “Fonds der Chemischen Industrie” (FCI) for financial support. J. B. H. wishes to thank the “Hessisches Ministerium für Wissenschaft und Kunst” for a Ph.D. grant. SQUID measurements were performed by Dr. Bernd Wolf from the Physics Department of the Goethe University Frankfurt (Main).

Notes and references

‡ *Synthesis of 2*: All manipulations were carried out in an argon-filled glove box. A mixture of $[(fc)_3(Li)_6(TMEDA)_2]^-$ **1** (0.194 g, 0.235 mmol) and $FeCl_2$ (0.063 g, 0.497 mmol) in benzene (10 mL) was stirred for 2 d at r.t. All the insolubles were removed by filtration. Single crystals suitable for X-ray crystallography were grown from the filtrate at r.t. upon slow evaporation of the solvent. Yield of single-crystalline material ca. 50%. UV-vis: $\lambda_{max}(C_6H_6)/nm$ 298 ($\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ 4046), 444 (453).

§ *Crystal data of 2*: $C_{42}H_{56}Fe_5Li_2N_4$, $M = 910.04$ g mol^{-1} , monoclinic, $a = 21.5484(17)$ Å, $b = 10.5554(10)$ Å, $c = 17.5984(14)$ Å, $\beta = 98.862(6)^\circ$, $U =$

3955.0(6) Å³, $T = 100(2)$ K, space group $C2/c$, $Z = 4$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 1.826 \text{ mm}^{-1}$, 19130 reflections measured, 3575 unique ($R_{\text{int}} = 0.0598$) which were used in all calculations. The final $wR(F^2)$ was 0.0416 (all data). **2** is isostructural to the Li⁺ complex [(fc)₃(Li)₆(TMEDA)₂] (**1**), and the unit cell parameters of both compounds are almost identical. We have therefore re-determined the crystal structure of **1** at a temperature of 173 K (C₄₂H₅₆Fe₃Li₆N₄, $M = 826.10 \text{ g mol}^{-1}$, monoclinic, $a = 21.420(5) \text{ \AA}$, $b = 10.730(3) \text{ \AA}$, $c = 17.830(4) \text{ \AA}$, $\beta = 99.533(17)^\circ$, $U = 4041.4(17) \text{ \AA}^3$, $T = 173(2) \text{ K}$, space group $C2/c$, $Z = 4$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 1.097 \text{ mm}^{-1}$, 9280 reflections measured, 3787 unique ($R_{\text{int}} = 0.1753$), final $wR(F^2) = 0.1055$ (all data); for an ORTEP plot see the Supplementary Material). **1** has previously been characterized by X-ray crystallography at a measurement temperature of 295 K.⁷ The differing atoms in **1** and **2** could be unequivocally determined. They showed up in a difference map with clearly distinguishable heights and could be successfully refined as Li in **1** and Fe in **2**. It is impossible to refine Li(2) and Li(3) as Fe in **1** and Fe(3) as Li in **2**. CCDC reference numbers: 296319 (**1**), 296318 (**2**). For crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/b602359b

¶ *Magnetic characterization of 2*: Measurements on **2** (6.5 mg) were carried out under inert conditions in a sealed glass ampoule with a Quantum-Design SQUID magnetometer in the temperature range from 300 K to 2 K and a field of 0.1 T.

- 1 M. D. Rausch and D. J. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.*, 1967, **10**, 127.
- 2 A. Togni and T. Hayashi, *Ferrocenes*, VCH: Weinheim, 1995.
- 3 S. Takemoto, S. Kuwata, Y. Nishibayashi and M. Hidai, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 6428.
- 4 A. Shafir and J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 9212.
- 5 M. Enders, G. Kohl and H. Pritzkow, *Organometallics*, 2002, **21**, 1111.

- 6 A. Bucaille, T. Le Borgne, M. Ephritikhine and J.-C. Daran, *Organometallics*, 2000, **19**, 4912.
- 7 I. R. Butler, W. R. Cullen, J. Ni and S. J. Rettig, *Organometallics*, 1985, **4**, 2196.
- 8 K. W. Henderson, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara and R. B. Rowlings, *Chem. Commun.*, 2001, 1678.
- 9 H. Braunschweig, C. Burschka, G. K. B. Clentsmith, T. Kupfer and K. Radacki, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 4906.
- 10 For other metalla[1]ferrocenophanes, which are, however, not clusters, the reader is referred to the following papers: (a) R. Broussier, A. Da Rold, B. Gautheron, Y. Dromzee and Y. Jeannin, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 1817; (b) T. Baumgartner, F. Jäkle, R. Rulkens, G. Zech, A. J. Lough and I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 10062; (c) J. A. Schachner, C. L. Lund, J. W. Quail and J. Müller, *Organometallics*, 2005, **24**, 785; (d) J. A. Schachner, C. L. Lund, J. W. Quail and J. Müller, *Organometallics*, 2005, **24**, 4483.
- 11 T. L. Kealy and P. L. Pauson, *Nature*, 1951, **168**, 1039.
- 12 F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 2002, **58**, 380 (Cambridge Crystallographic Database, CSD Version 5.27, November 2005).
- 13 T. A. Bazhenova, R. M. Lobkovskaya, R. P. Shibaeva, A. K. Shilova, M. Gruselle, G. Leny and E. Deschamps, *J. Organomet. Chem.*, 1983, **244**, 375.
- 14 H. Müller, W. Seidel and H. Görls, *J. Organomet. Chem.*, 1993, **445**, 133.
- 15 A. Mitschler, B. Rees and M. S. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 3390.
- 16 K. Kuge, H. Tobita and H. Ogino, *Chem. Commun.*, 1999, 1061.
- 17 A. F. Holleman and N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter: Berlin, 1995.

8.2.4 „Boron-Bridged Poly(ferrocenylene)s as Promising Materials for Nanoscale Molecular Wires”

J. B. Heilmann, Y. Qin, F. Jäkle, H.-W. Lerner, M. Wagner,

Inorg. Chim. Acta **2006**, zur Veröffentlichung angenommen. – Eingeladener Beitrag zum Sonderheft für Prof. Dr. Dr. h.c. mult. W. A. Hermann.

Anmerkung: Die in der Veröffentlichung diskutierten Verbindungen **9** und **10** wurden von mir synthetisiert. Die Bestimmung der Kettenlängenverteilung der polymeren Substanz **10** mittels Statischer Lichtstreuung habe ich gemeinsam mit Yang Qin in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Frieder Jäkle (Rutgers University Newark, NJ, USA) vorgenommen.

Boron-Bridged Poly(ferrocenylene)s as Promising Materials for Nanoscale Molecular Wires

Julia B. Heilmann, Yang Qin, Frieder Jäkle*, Hans-Wolfram Lerner, and Matthias Wagner*

*Prof. Dr. M. Wagner, J. B. Heilmann, Dr. H.-W. Lerner, Institut für Anorganische Chemie, J.W. Goethe-Universität Frankfurt, Max-von-Laue-Strasse 7, D-60438 Frankfurt (Main), Germany.
Fax: +49 69 798 29260*

E-mail: Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de

Prof. Dr. F. Jäkle, Y. Qin, Department of Chemistry, Rutgers University Newark, 73 Warren Street, Newark, NJ 07102, USA.

E-mail: fjaekle@andromeda.rutgers.edu

Abstract: The ferrocene-containing polymer [-fc-B(Br)-]_n (**6**) with an average chain length of ca. 20 repeat units ($n = 20$) is readily accessible from fc(BBr₂)₂ and HSiEt₃ [fc = (C₅H₄)₂Fe] via a novel polycondensation reaction. Treatment of **6** with excess THF yields the highly soluble alkoxy-substituted derivative [-fc-B(O(CH₂)₄Br)-]_n (**10**; $n = 20$).

Keywords: ferrocene, boron, organoborane, polymer

Introduction

Ferrocene-containing polymers possess strong potential as useful materials for optical and electronic applications [1-4]. Two fundamentally different types of such macromolecules have to be distinguished: polymers bearing ferrocenyl moieties as pendant substituents of the polymer main-chain (type I, e.g. polyvinylferrocene [5, 6]) and polymers containing ferrocene as integral part of their backbone (type II, e.g. poly(ferrocenylene)s [7-9] and poly(ferrocenylsilane)s [10]). Type I-polymers have successfully been used for electrode coatings [11, 12] or as non-linear optical materials [13, 14]. Our groups are interested in the development of nanoscale molecular wires. For this purpose, type II-polymers have a superior design over type I-polymers, because pronounced electronic communication between the constituting Fe^{II} centres is more likely to occur in macromolecules with skeletal iron atoms that are placed at well-defined positions with respect to each other. Early attempts of Neuse [7] to synthesize the poly(ferrocenylene) $\text{H}[-\text{fc}]_n-\text{Fc}$ resulted in poorly soluble low-molecular-weight materials (fc: $(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$; Fc: $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$). In the following years, research in this area therefore lied dormant until Manners discovered the ring-opening polymerisation (ROP) of strained ring-tilted *ansa*-ferrocenes [10] which leads to well-defined and easily processable poly(ferrocenylene)s **1** (Figure 1). The ROP approach gives excellent results for a number of different bridging units E such as SiMe_2 , GeMe_2 , and PPh. However, up to now, no satisfactory reaction protocol exists that provides access to analogous soluble high molecular weight boranediyl-bridged poly(ferrocenylene)s **2** (Figure 1) via the ring-opening polymerization of bora[1]ferrocenophanes [15, 16]. Polymers **2** represent a particularly interesting class of compounds, because charge delocalization via the empty p-orbital of boron is likely to result in strong electronic interactions along the polymer chain. For a first assessment of the degree of electronic communication via a boranediyl bridge, the dinuclear model systems **3** and **4** have been synthesized (Figure 1). In the case of **3**, cyclic voltammetry revealed two consecutive $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ transitions with a large separation $\Delta(E^\circ)$ of 422 mV between the two redox waves [17]. In the case of **4**, where the ferrocene fragments are linked by *two* boranediyl bridges and a rotation about the Cp-B bonds is no longer possible, an even larger potential difference of $\Delta(E^\circ) = 510$ mV has been measured indicating an unusually strong electronic coupling through the dibora-*s*-indacene bridge [18] (in both cases, $[\text{NBu}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ was used as supporting electrolyte). Moreover, the respective

mixed-valent cation $[4]^+I_5^-$ was readily obtained upon oxidation with elemental iodine and shown to be valence-detrapped in the solid state based on single crystal X-ray diffraction [18].

Given this background, it is an interesting challenge to search for novel polymerization reactions providing convenient access to polymers of the kind of **2**. Recently, we discovered a condensation reaction [19, 20] which gives B(Br)-bridged polymers **6** [17, 20] starting from readily available 1,1'-fc(BBr₂)₂ (**5**) [21] and HSiEt₃ (Scheme 1). Since bromoboranes can easily be converted into various derivatives containing three- or four-coordinate boron atoms [22], polymer **6** is the ideal starting material for an in-depth study of the chemical and physical properties of boron-bridged ferrocene-containing macromolecules. Our groups have already prepared the mesityl-substituted polymer **7** by treating **6** with [CuMes]_m ($m = 4, 5$) [23-25] in toluene (Scheme 1) [17]. X-ray crystallography on the mesityl derivative **3** [17] (Figure 1) showed dihedral angles of 14.1° and 21.8° between the cyclopentadienyl rings and the plane spanned by boron and the three *ipso*-carbon atoms, in line with a substantial overlap of the corresponding π -electron clouds. In contrast, the p-orbital at boron and the p-orbital at the *ipso*-carbon atom of the mesityl substituent are almost orthogonal to each other. For steric reasons, we believe that similar conformations are also adopted by the [-fc-B(Mes)-fc-] fragments in polymer **7**. This leads to the conclusion that **7** is well-designed to promote charge delocalization along the polymer backbone, whereas any charge transfer from the mesityl substituents to the boron centres is certainly negligible. Indeed, cyclic voltammetric measurements on **7** revealed two redox transitions with features of chemical reversibility at $E^{\circ\prime} = 140$ mV and 845 mV (supporting electrolyte: [NBu₄][B(C₆F₅)₄]). The unusually large potential difference of $\Delta E = 705$ mV is in perfect agreement with the expectations gained from structural considerations.

The purpose of this paper is to describe the synthesis and characterization of the novel borylene-bridged poly(ferrocenylene) **10** bearing strongly π -donating alkoxy substituents at its boron atoms (Scheme 2). The degree of electronic communication via a B(R)-bridge depends on the charge density in the formally empty boron p-orbital and thus on the π -donor ability of the substituent R [20, 26]. While in polymer **7** the degree of delocalization into the mesityl substituents is negligible, and therefore interactions between the empty p-orbital on boron and the ferrocene π -systems are dominant, in polymer **10** the pendant alkoxy groups should be able to effectively compete with the π -bonding between boron and the ferrocenyl moieties. Ultimately, the fine-tuning of the electronic properties through the pendant groups may thus offer

a facile means to control the electronic communication throughout the polymer backbone. A comparison between the electrochemical and photophysical properties of polymers **7** and **10** should provide first insight into these phenomena. To assess the effects directly related to the extended conjugation through the conjugated polymer systems we also prepared the dinuclear model system **9** (Scheme 2).

Synthesis and NMR Spectroscopy. Compound **9** was obtained by stirring a solution of **8** in dry THF for 12 h (Scheme 2). Ring opening of one equivalent of THF by the bromoborane leads not only to the formation of the desired boron-oxygen bond, but at the same time to bromine-functionalization of the butyl chain at its terminal position. The diferrocenylborane **9** was obtained as orange solid in virtually quantitative yield. This result led us to conclude that the derivatization reaction should also be well-suited for the conversion of the bromine-functionalized polymer **6** into the respective ferrocenylborane polymers containing π -donor substituents. Indeed, the reaction of **6** with THF gave the corresponding bromobutoxy-substituted polymer **10**, which was purified by precipitation from THF into hexanes. The resulting red sticky solid was found to be well-soluble in common organic solvents.

The ^{11}B NMR spectrum of **9** reveals a resonance at 45.2 ppm which is characteristic of three-coordinate alkoxydiorganylboranes [27]. In the ^1H NMR spectrum of **9**, the substituted cyclopentadienyl rings give rise to two virtual triplets at 4.61 ppm and 4.50 ppm thereby indicating that all four α -protons as well as the β -protons are chemically equivalent. A signal at 4.14 ppm, integrating as 10 protons, can be assigned to the unsubstituted Cp-ligands. Four resonances at $\delta(^1\text{H}) = 4.36$ (OCH₂), 3.57 (CH₂Br), 2.22-2.20 (CH₂), and 1.96-1.85 (CH₂) give conclusive evidence for the presence of a bromobutoxy substituent in **9** and thus for the successful cleavage of THF. The ^{13}C NMR spectrum of **9** is in agreement with the conclusions drawn from the proton spectrum and therefore does not merit further discussion. The ^1H NMR spectrum of polymer **10** is characterized by five broad resonances possessing chemical shift values of 4.48 ppm / 4.39 ppm (C₅H₄, OCH₂), 3.49 ppm (CH₂Br), and 2.06 ppm / 1.78 ppm (CH₂). These data are very similar to the values obtained for the C₅H₄-B(O(CH₂)₄Br)-C₅H₄ fragment in the model complex **9** and thus strongly support the proposed polymer structure of **10** given in Scheme 2.

Molecular Weight Determination of 10. Attempts at determining the molecular weight of **10** via gel permeation chromatography (GPC) in THF using standard columns containing cross-linked polystyrene beads proved unsuccessful, presumably due to interactions between **10** and the column material. We therefore decided to determine the molecular weight of **10** via static light scattering using the Zimm formalism [28]. Four solutions of **10** in THF in the concentration range from $1.590 \cdot 10^{-3} \text{ g mL}^{-1}$ to $7.574 \cdot 10^{-3} \text{ g mL}^{-1}$ were prepared and the relative intensity of the scattered light was determined at six different angles ranging from 70° to 130° using a Wyatt DAWN EOS multi-angle laser light scattering (MALLS) instrument. The differential refractive index increment ($dn/dc = 0.163(3) \text{ mL g}^{-1}$) was determined at the same wavelength using six different solutions in the concentration range from $2.5647 \cdot 10^{-4} \text{ g mL}^{-1}$ to $1.8227 \cdot 10^{-3} \text{ g mL}^{-1}$. Based on the scattering intensities, a Zimm plot was constructed, from which the weight average molecular weight of **10** was deduced to be $M_w = 7120$. The latter corresponds to an average of 21 repeating units, which correlates reasonably well with the data for the mesityl-substituted polymer **7** ($M_w = 7480$; $n = 24$ based on in-line GPC-MALLS detection) [17].

Electronic Properties of 9 and 10. To gain further insight into the electronic properties of the new alkoxy substituted polymer **10** and the respective dimeric model compound **9**, cyclic voltammograms were recorded in CH_2Cl_2 with $[\text{NBu}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (0.1 M) as the supporting electrolyte; the data are referenced against the FcH/FcH^+ couple. The dinuclear alkoxyborane **9** shows two well-resolved redox waves of equal intensity with features of chemical reversibility that appear at $E^{\circ'} = 17 \text{ mV}$ and 395 mV (Figure 2). These transitions are assigned to the successive one-electron oxidations of the two iron centres. Both oxidations occur at slightly lower potential than in the case of diferrocenylmesitylborane (**3**; $E^{\circ'} = 45 \text{ mV}$ and 467 mV). Moreover, the peak separation of $\Delta(E^{\circ'}) = 378 \text{ mV}$ is distinctly smaller than that observed for the mesityl derivative (**3**; $\Delta(E^{\circ'}) = 422 \text{ mV}$), thus indicating that the electronic communication between the two ferrocenyl moieties is less pronounced with an alkoxy substituent on boron. The first oxidation event of polymer **10** is reversible on the CV timescale and occurs at $E^{\circ'} = 65 \text{ mV}$, at a slightly lower potential than for the mesityl-substituted polymer (**7**: 140 mV). However, we were unable to detect a second redox wave (for **7** at $E^{\circ'} = 845 \text{ mV}$). The absence of steric protection of the boron centres is likely responsible for decomposition and/or electrode adsorption in the case of the alkoxy-substituted polymer **10**.

The degree of π -overlap between the p-orbital on boron and the ferrocene units is also expected to influence the UV-visible spectra. Parent ferrocene has its longest wavelength absorption maximum at $\lambda_{max} = 440$ nm in the UV-vis spectrum. This band is pronouncedly shifted to the red upon going to diferrocenylborane **3** ($\lambda_{max} = 487$ nm) and experiences a further bathochromic shift in polymeric **7** ($\lambda_{max} = 506$ nm), in agreement with an increasing degree of π -delocalisation within this series of compounds. In the case of the alkoxyboranes, this shift is considerably less pronounced with $\lambda_{max} = 456$ nm for the alkoxydiferrocenylborane **9** and $\lambda_{max} = 475$ nm for the alkoxyborane polymer **10**, thus further confirming a diminished degree of electron delocalization in the presence of the alkoxy groups as π -donor substituents.

Conclusion

The reaction of 1,1'-fc(BBr₂)₂ (**5**) with HSiEt₃ provides a high-yield synthesis of the boranediyl-bridged polyferrocenylene [-fcB(Br)-]_n (**6**). Polymer **6** is an excellent starting material for further derivatizations. In a previous paper, we have already shown that treatment of **6** with [CuMes]_m yields soluble macromolecules [-fcB(Mes)-]_n (**7**). In the present paper, we describe the transformation of **6** into the bromobutoxy-substituted polymer [-fcB(O(CH₂)₄Br)-]_n (**10**) via THF cleavage. A comparison of the UV-visible spectra and cyclic voltammetry data of the diferrocenylborane **9** and of polymer **10** with those of the respective mesityl-substituted derivatives clearly indicates that by proper choice of the substituents on the boron bridges it is possible to influence the degree of electronic communication along the polymer backbone. Attempts at preparing additional new electronically interesting derivatives of **6** and thereby creating nanoscale molecular wires with tailor-made electronic properties are currently under way in our laboratories.

Experimental Section

General Considerations. All reactions and manipulations of air-sensitive compounds were carried out under inert atmosphere in a glovebox or using standard Schlenk techniques. Solvents were freshly distilled from sodium/benzophenone (THF), sodium-lead alloy (hexanes), or CaH₂ (CH₂Cl₂, CDCl₃) prior to use. NMR: Bruker Avance 400, Bruker AM 250, Bruker DPX 250 spectrometers. ¹H- and ¹³C NMR shifts are reported relative to tetramethylsilane and were referenced against the residual solvent peak (CHCl₃: δ = 7.26, CDCl₃: δ = 77.16); ¹¹B NMR spectra were referenced against external BF₃·OEt₂; abbreviations: s = singlet, tr = triplet, vtr = virtual triplet, m = multiplet, n.o. = signal not observed, r.t. = room temperature. UV-vis measurements were performed in CH₂Cl₂ on a Varian Cary 500 Scan UV-vis-NIR spectrophotometer with a 1 cm quartz cuvette. Cyclic voltammetry was carried out on a CV-50W analyzer from BAS. The three-electrode system consisted of an Au disk as working electrode, a Pt wire as secondary electrode and an Ag wire as a pseudo-reference electrode. The cyclic voltammograms were recorded in CH₂Cl₂ containing [Bu₄N][B(C₆F₅)₄] (0.1 M) as the supporting electrolyte and referenced relative to decamethylferrocene as an internal standard. The redox potentials are reported relative to the ferrocene/ferrocenium couple (E° = +591 mV vs. decamethylferrocene). Multi Angle Laser Light Scattering (MALLS) was performed at 690 nm (30 mW linear polarized GaAs laser) using a Wyatt Dawn EOS instrument in batch mode; the differential refractive index dn/dc was determined using a Wyatt Optilab at 690 nm. The Zimm plot was constructed using the Wyatt Astra 4.73.04 software package.

Synthesis of Fc₂B(O(CH₂)₄Br), **9:** Solid Fc₂BBr (0.588 g, 1.277 mmol) was cooled to -78 °C in a Schlenk flask and THF (15 ml) added dropwise via syringe. The resulting red solution was stirred at -78 °C for 20 min, allowed to warm to r.t. and stirred for another 12 h, whereupon its colour changed to orange. After the solvent had been removed under reduced pressure, **9** was obtained as an orange solid material. Yield: 0.626 g (92 %).

¹H NMR (CDCl₃, 250.1 MHz): δ 4.61, 4.50 (2 × vtr, ³J_{HH} = 1.6 Hz, 2 × 4H, C₅H₄), 4.36 (tr, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 2H, OCH₂), 4.14 (s, 10H, C₅H₅), 3.57 (tr, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, CH₂Br), 2.22-2.20, 1.96-1.85 (2 × m, 2 × 2H, CH₂). ¹³C NMR (CDCl₃, 62.9 MHz): δ 75.0, 71.9 (C₅H₄), 68.6 (C₅H₅), 66.0 (OCH₂), 33.8, 30.8, 29.7 (CH₂), n. o. C₅H₄-*ipso*. ¹¹B NMR (CDCl₃, 128.4 MHz): δ 45.2. UV-vis (1.08 10⁻⁴ M, CH₂Cl₂): λ_{max} = 456, 321, 234 nm.

Synthesis of [-fcB(O(CH₂)₄Br)-]_n, **10:** In a glovebox, THF (12 ml) was added to [-fcB(Br)-]_n (**6**, 0.225 g, 0.820 mmol repeat units) at r.t. and the resulting red slurry stirred over a period of 48 h. The orange solution obtained was concentrated *in vacuo* to a volume of 2 ml and repeatedly precipitated into cold (-40°C) hexanes (50 ml). Finally, the solid product of **10** was triturated with hexanes and dried under high vacuum. Yield: 0.095 g (33 %).

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): major peaks at δ 4.48, 4.39 (C₅H₄, OCH₂), 3.49 (CH₂Br), 2.06, 1.78 (CH₂). Multi-angle Laser Light Scattering (THF): M_w = 7120; A₂ = -1.32(5) 10⁻² mol mL g⁻²; dn/dc = 0.163(3) mL g⁻¹. UV-vis (1.44 10⁻⁴ M, CH₂Cl₂): λ_{max} = 475, 326 (sh), 234 nm.

Acknowledgement

M. W. is grateful to the *Deutsche Forschungsgemeinschaft* (DFG) and the *Fonds der Chemischen Industrie* (FCI) and F. J. thanks the National Science Foundation for financial support. J. B. H. wishes to thank the “Hessisches Ministerium für Wissenschaft und Kunst“ for a Ph. D. grant.

References:

- [1] C. U. Pittman, C. E. Carraher, M. Zeldin, J. E. Sheats, B. M. Culbertson, *Metal-Containing Polymeric Materials*, Plenum Press, New York, 1996.
- [2] R. D. Archer, *Inorganic and Organometallic Polymers*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [3] A. S. Abd-El-Aziz, J. C. E. Carraher, J. C. U. Pittman, J. E. Sheats, M. Zeldin, *Macromolecules Containing Metal and Metal-like Elements, Vol 1: A Half-Century of Metal- and Metalloid-Containing Polymers*, John Wiley & Sons, Hoboken NJ, 2003.
- [4] I. Manners, *Synthetic Metal-Containing Polymers*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [5] F. S. Arimoto, A. C. Haven Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 6295.
- [6] C. Aso, T. Kunitake, T. Nakashima, *Makromol. Chem.* 124 (1969) 232.
- [7] E. W. Neuse, *J. Macromol. Sci. Chem. A* 16 (1981) 3.
- [8] T. Hirao, M. Kurashina, K. Aramaki, H. Nishihara, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1996) 2929.
- [9] P. Park, A. J. Lough, D. A. Foucher, *Macromolecules* 35 (2002) 3810.
- [10] I. Manners, *Adv. Organomet. Chem.* 37 (1995) 131.
- [11] H. Nishihara, M. Noguchi, K. Aramaki, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2862.
- [12] P. D. Hale, T. Inagaki, H. I. Karan, Y. Okamoto, T. A. Skotheim, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3482.
- [13] M. E. Wright, E. G. Toplikar, R. F. Kubin, M. D. Seltzer, *Macromolecules* 25 (1992) 1838.
- [14] M. E. Wright, E. G. Toplikar, *Macromolecules* 25 (1992) 6050.
- [15] H. Braunschweig, R. Dirk, M. Müller, P. Nguyen, R. Resendes, D. P. Gates, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 2338.
- [16] A. Berenbaum, H. Braunschweig, R. Dirk, U. Englert, J. C. Green, F. Jäkle, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 5765.
- [17] J. B. Heilmann, M. Scheibitz, Y. Qin, A. Sundararaman, F. Jäkle, T. Kretz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 920.
- [18] K. Venkatasubbaiah, L. N. Zakharov, W. S. Kassel, A. L. Rheingold, F. Jäkle, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 5428.
- [19] M. Scheibitz, J. W. Bats, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* 23 (2004) 940.

- [20] M. Scheibitz, J. B. Heilmann, R. F. Winter, M. Bolte, J. W. Bats, M. Wagner, Dalton Trans. (2005) 159.
- [21] W. Ruf, T. Renk, W. Siebert, Z. Naturforsch. B 31 (1976) 1028.
- [22] For related polymer modification procedures see also: a) Y. Chujo, N. Takizawa, T. Sakurai, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1994) 227; b) R. J.-P. Corriu, T. Deforth, W. E. Douglas, G. Guerrero, W. S. Siebert, Chem. Commun. (1998) 963; c) Y. Qin, G. Cheng, A. Sundararaman, F. Jäkle, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 12672.
- [23] T. Tsuda, T. Yazawa, K. Watanabe, T. Fujii, T. Saegusa, J. Org. Chem. 46 (1981) 192.
- [24] H. Eriksson, M. Håkansson, Organometallics 16 (1997) 4243.
- [25] A. Sundararaman, F. Jäkle, J. Organomet. Chem. 681 (2003) 134.
- [26] For substituent effects in conjugated organoboron polymers see: A. Sundararaman, M. Victor, R. Varughese, F. Jäkle, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 13748.
- [27] H. Nöth, B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, in: NMR Basic Principles and Progress (Eds.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer, Berlin, 1978.
- [28] B. H. Zimm, J. Chem. Phys. 16 (1948) 1093.

Figure captions

Figure 1. Poly(ferrocenylene)s **1** prepared by ring-opening polymerization of strained [1]ferrocenophanes, boron-bridged poly(ferrocenylene)s **2** prepared by a polycondensation reaction, and dinuclear model system **3** and **4**.

Figure 2. Comparison of the cyclic voltammograms of Fc₂BMes (**3**; top) and Fc₂B(O(CH₂)₄Br) (**9**; bottom). Data were obtained using 0.1 M [Bu₄N][B(C₆F₅)₄] in CH₂Cl₂ as the supporting electrolyte and are reported relative to the ferrocene/ferrocenium redox couple.

Scheme 1. Preparation of the boron-bridged poly(ferrocenylene) **7**.

Scheme 2. Preparation of the alkoxy-substituted diferrocenylborane **9** and the corresponding polymer **10**.

Figure 1

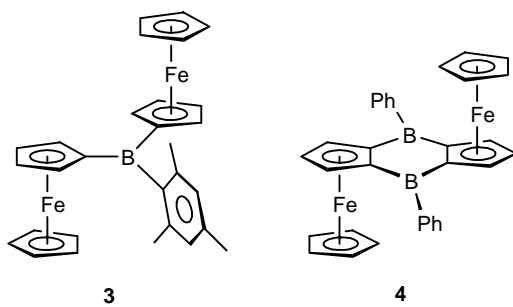
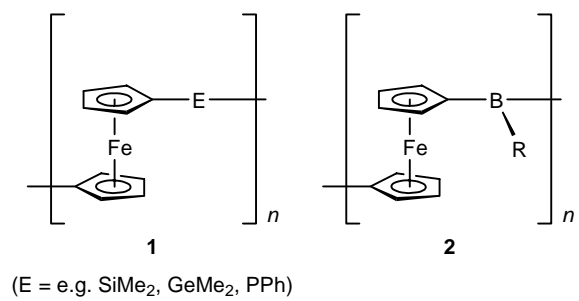
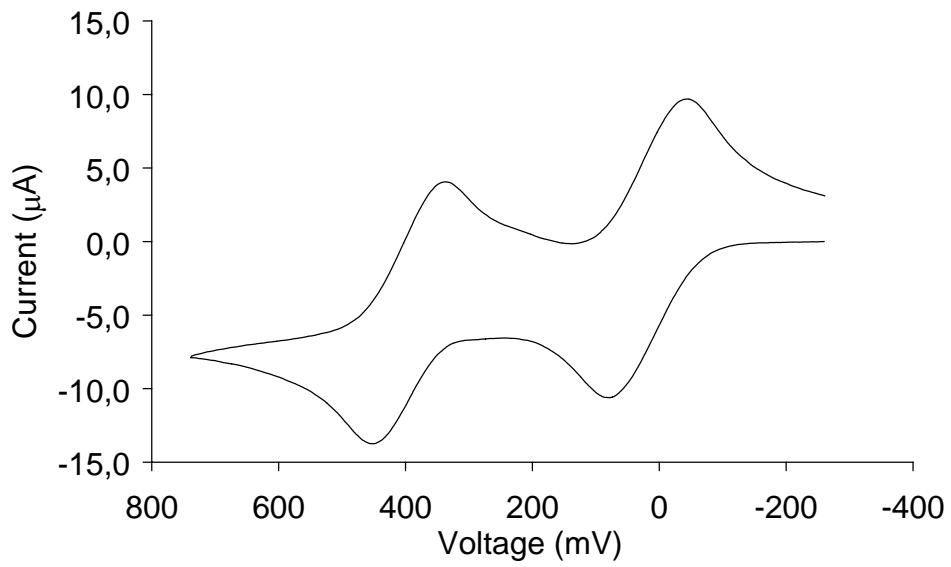
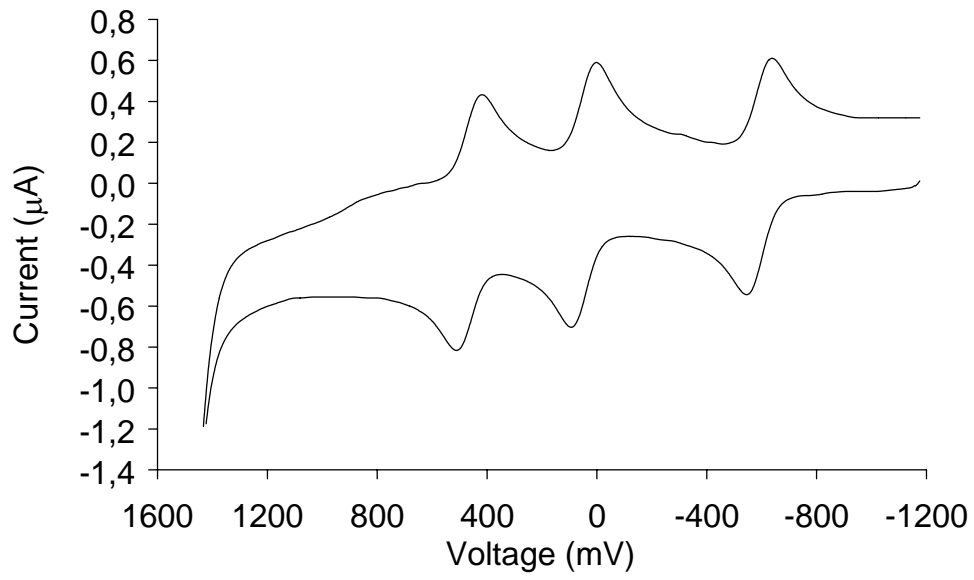
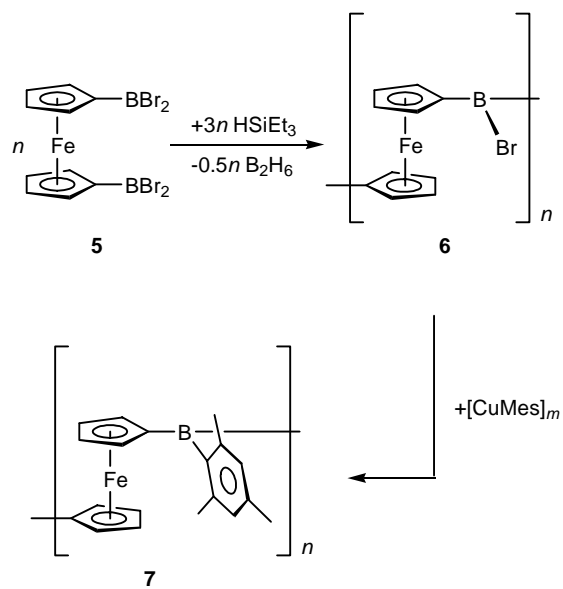


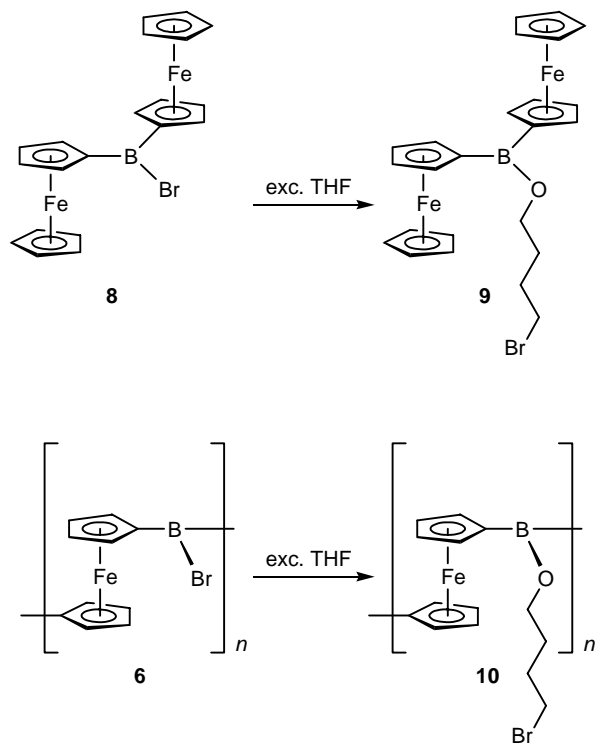
Figure 2



Scheme 1

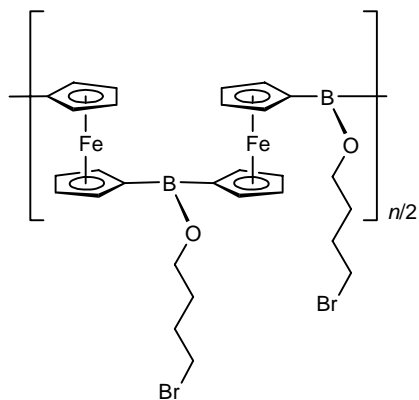


Scheme 2



Graphical Abstract

The ferrocene-containing polymer $[-\text{fc-B}(\text{Br})-]_n$ (**6**) with an average chain length of ca. 20 repeat units ($n = 20$) is readily accessible from $\text{fc}(\text{BBr}_2)_2$ and HSiEt_3 [$\text{fc} = (\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$] via a novel polycondensation reaction. Treatment of **6** with excess THF yields the highly soluble alkoxy-substituted derivative $[-\text{fc-B}(\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Br})-]_n$ (**10**; $n = 20$).



8.3 Tabellarischer Lebenslauf

Name	Julia Bettina Heilmann	
Geburtsdatum	25.05.1979	
Geburtsort	Frankfurt am Main	
Staatsangehörigkeit	Deutsch	
Familienstand	Ledig	
Eltern	Hans Heilmann Karin Heilmann, geb. Zschiesche	
Schulbildung	1985 – 1989	Grundschule Hofheim am Taunus
	1989 – 1998	Main-Taunus-Gymnasium, Hofheim am Taunus
	06/1998	Abitur
Studium	10/1998 – 09/2000	Grundstudium Diplom-Chemie, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main
	09/2000 – 12/2002	Hauptstudium Diplom-Chemie, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main
	01/2003 – 08/2003	Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Wagner, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main. Titel: „Mehrkernige borhaltige Farbstoffe für die Photodynamische Therapie“

Promotion	10/2003 – 05/2006	Doktorarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Wagner, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main. Titel: „Borverbrückte Oligo- und Poly(ferrocenylene): Synthese und Elektrochemische Eigenschaften“
Auslandsaufenthalt	09/2004 – 10/2004	Rutgers University Newark, NJ, USA, in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. F. Jäkle. Untersuchung von ferrocenhaltigen Polymeren mittels Lichtstreuung und Gel-Permeations-Chromatographie.

8.4 Eidesstattliche Versicherung

Eidesstattliche Versicherung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation über

**„Borverbrückte Oligo- und Poly(ferrocenylene):
Synthese und Elektrochemische Eigenschaften“**

selbständig angefertigt habe und mich anderer Hilfsmittel als der in ihr angegebenen nicht bedient habe, insbesondere, dass aus Schriften Entlehnungen, soweit sie in der Dissertation nicht ausdrücklich als solche mit Angabe der betreffenden Schrift bezeichnet sind, nicht stattgefunden haben.

Frankfurt am Main, den 24.05.2006

.....

(Julia Heilmann)

8.5 Erklärung

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich mich bisher keiner Doktorprüfung unterzogen habe.

Frankfurt am Main, den 24.05.2006

.....

(Julia Heilmann)