

**Redoxaktive Lewissäure und gemischt-valente  
borverbrückte Oligo(ferrocenylene)**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

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

von

Linda Kaufmann

aus Heidelberg

Frankfurt am Main, 2008

vom Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie der Goethe-Universität  
Frankfurt am Main als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Harald Schwalbe

Gutachter: (1) Prof. Dr. Matthias Wagner

(2) Prof. Dr. Andreas Terfort

Datum der Disputation: 16. März 2009



Meiner Familie



## Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung</b>	<b>1</b>
1.1	Ringöffnungspolymerisation von gespannten [1]Ferrocenophanen	2
1.1.1	Thermische Ringöffnungspolymerisation	3
1.1.2	Anionische Ringöffnungspolymerisation	5
1.1.3	Nukleophil-unterstützte Ringöffnungspolymerisation	7
1.1.4	Übergangsmetall-katalysierte Ringöffnungspolymerisation	8
1.1.5	Photoinduzierte Ringöffnungspolymerisation	9
1.2	Synthesestrategien zu borverbrückten Poly(ferrocenylenen)	10
1.2.1	Poly(ferrocenylene) mit vierfach koordinierten Borbrücken	11
1.2.2	Synthese di- und trinuklearer methylsubstituierter Komplexe	12
1.2.3	Poly(ferrocenylene) mit dreifach koordinierten Borbrücken	13
1.2.4	Synthese Bromborandiyl-verbrückter Poly(ferrocenylene)	14
1.3	Aufgabenstellung	17
<b>2.</b>	<b>Mononukleare Systeme</b>	<b>20</b>
2.1	Synthese und Charakterisierung von (Diphenylboryl)ferrocen	20
2.2	Versuche zur Synthese von 1,1'-Bis(diphenylboryl)ferrocen	23
2.3	Synthese und Charakterisierung von 9-Ferrocenyl-9-borafluoren	26
2.3.1	Adduktbildung von 9-Ferrocenyl-9-borafluoren mit Pyridin-N-oxid	34
2.3.2	Fe(II)-Oxidation von 9-Ferrocenyl-9-borafluoren	36
2.4	Versuch zur Synthese von 1,1'-Bis(9-borafluorenyl)ferrocen	38
<b>3.</b>	<b>Dinukleare Systeme und Multidecker-Sandwichkomplexe</b>	<b>39</b>
3.1	Synthese und Charakterisierung von (Diferrocenyl)(diphenyl)borat	39
3.2	Synthese und Charakterisierung von 9,9-Diferrocenyl-9-boratafluoren	47
3.3	Synthese und Charakterisierung des Multidecker-Sandwichkomplexes $\text{Li}_2[1,1'\text{-fc}(\text{BPh}_3)_2]$	50
3.4	Synthese und Charakterisierung eines Mn(II)-Ferrocen Multidecker-Sandwichkomplexes	52

<b>4.</b>	<b>Trinukleare Systeme</b>	<b>58</b>
4.1	Synthese und Charakterisierung trinuklearer BPh <sub>2</sub> -verbrückter Ferrocenkomplexe	58
4.2	Synthese und Charakterisierung eines trinuklearen BC <sub>12</sub> H <sub>8</sub> -verbrückten Ferrocenkomplexes	65
<b>5.</b>	<b>Poly(ferrocenylene) mit dreifach koordinierten Borbrücken</b>	<b>69</b>
5.1	Synthese von Poly(ferrocenylboranen)	69
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>73</b>
<b>7.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>77</b>
<b>8.</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>84</b>
<b>9.</b>	<b>Anhang</b>	<b>87</b>
9.1	Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften	87
9.1.1	„Experimental Assessment of the Relative Affinities of Benzene and Ferrocene toward the Li <sup>+</sup> Cation“	88
9.1.2	„9-Ferrocenyl-9-borafluorene – A Redox-Switchable Main Group Lewis Acid“	97
9.1.3	„Ferrocene-Mn <sup>II</sup> π-interaction in the complex [Fc <sub>2</sub> Bpz <sub>2</sub> <sup>Ph</sup> Mn(THF)Cl]“	109
9.1.4	„Electronic communication in oligonuclear ferrocene complexes with anionic four-coordinate boron bridges“	117
9.1.5	„A new polymorph of tetraphenyldiboroxane“	133
9.2	Vorträge auf wissenschaftlichen Tagungen	137
9.2.1	Bortagung in St. Andreasberg	137
9.2.2	ACS-Meeting in New Orleans	137
9.3	Tabellarischer Lebenslauf	138
9.4	Eidesstattliche Versicherung	139
9.5	Erklärung	140
9.6	Danksagung	141

## 1. Einleitung und Aufgabenstellung

Das Forschungsgebiet der  $\pi$ -konjugierten Polymere hat sich zu einem interessanten Bereich der Materialwissenschaften entwickelt. Die hergestellten Verbindungen weisen oftmals außergewöhnliche optische und/oder elektronische Eigenschaften auf.<sup>[1-4]</sup> So finden sie beispielsweise Anwendung in der nichtlinearen Optik,<sup>[5]</sup> in Leuchtdioden,<sup>[6]</sup> Sensoren,<sup>[7]</sup> Dünnschichttransistoren<sup>[8]</sup> oder als Flüssigkristalle.<sup>[9]</sup>

Durch den Einbau von Metallionen in das Polymergerüst lässt sich das Eigenschaftenspektrum derartiger Materialien noch wesentlich erweitern. Ferrocen eignet sich besonders gut als Baustein für metallhaltige Polymere, da es sich durch eine hohe (thermische) Stabilität, vielseitige Derivatisierbarkeit und reversible Fe(II)/Fe(III)-Redoxaktivität auszeichnet. Die Einteilung ferrocenhaltiger Polymere erfolgt in zwei Klassen: Entweder befinden sich die Ferroceneinheiten als Substituenten an der Hauptkette oder die Ferrocengruppen sind integrale Bestandteile des Rückgrats. Als Beispiel für ein Makromolekül der ersten Klasse sei Poly(vinylferrocen) (**1**, Abb. 1) genannt, dessen Darstellung bei DuPont im Jahr 1955 über eine radikalische Polymerisation gelang.<sup>[10]</sup> Der Nachteil dieser Verbindungsklasse ist die geringe Wechselwirkung der Eisenatome untereinander. Ein Vertreter der zweiten Klasse ist Poly(ferrocenylen) (**2**, Abb. 1), bei dem die Ferrocenbausteine die Hauptkette bilden und miteinander über die 1,1'-Positionen verknüpft sind. Die Synthese wurde anfangs über eine Polyrekombinationsreaktion von Ferrocen bei 200 °C in Anwesenheit von tert-Butylperoxid als Radikalquelle<sup>[11]</sup> und später über die Reaktion von 1,1'-Dihaloferrocen (Halogensubstituent X = Br, I) mit 1,1'-Dilithioferrocen<sup>[12]</sup> oder Magnesium<sup>[13]</sup> bei Raumtemperatur durchgeführt.

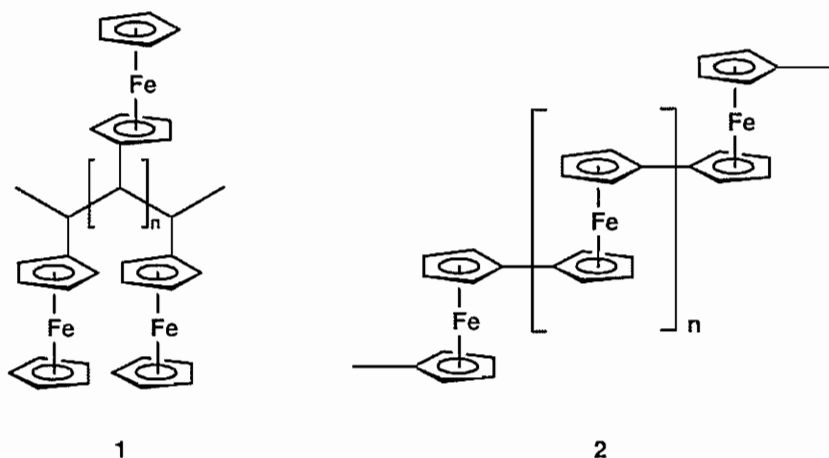


Abb. 1: Polymere mit Ferrocen in der Seitenkette (1) bzw. in der Hauptkette (2).



Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf Poly(ferrocenylenen), da durch solch ein Strukturmotiv die Wahrscheinlichkeit einer elektronischen Kommunikation zwischen den Eisenzentren höher ist als bei Polymeren der Klasse 1. Als Nachteile der Verbindung **2** sind deren schlechte Löslichkeit und die eingeschränkten Derivatisierungsmöglichkeiten zu nennen. Diese Probleme lassen sich jedoch weitgehend lösen, indem man die einzelnen Ferrocenbausteine über Brückenelemente  $ER_y$  miteinander verknüpft (**3**, Abb. 2).

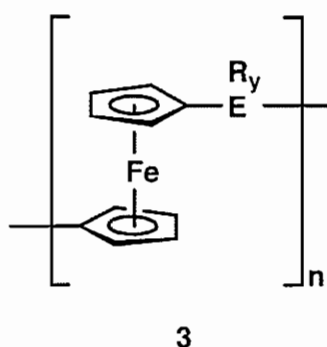


Abb. 2: Poly(ferrocenylene) mit Brückenelementen  $ER_y$ .

Als überbrückende Elemente wurden bislang Atome der Gruppe 14 (Si, Ge, Sn),<sup>[14-19]</sup> der Gruppe 15 (P)<sup>[20-22]</sup> und der Gruppe 16 (S, Se, Te)<sup>[23, 24]</sup> eingesetzt. Anfangs erfolgte die Synthese über Kondensationsreaktionen, zum Beispiel ausgehend von 1,1'-Dilithioferrocen und der halogenierten  $X_2ER_y$ -Spezies.<sup>[25-28]</sup> Auf diese Weise wurden allerdings meist Produktgemische oder nur niedermolekulare bzw. schlecht lösliche Polymere erzeugt. Den Hauptzugang zu Poly(ferrocenylenen) mit hohem Molekulargewicht lieferte erst die Ringöffnungspolymerisation (ROP), die im Folgenden näher beschrieben wird.<sup>[29-31]</sup>

### 1.1 Ringöffnungspolymerisation von gespannten [1]Ferrocenophanen

Ringöffnungspolymerisationen eignen sich für die Darstellung von hochmolekularen ferrocenhaltigen Polymeren, da sie über eine Kettenwachstumsreaktion ablaufen. Für einen ROP-Prozess sind gespannte cyclische Monomere, so genannte *ansa*-Ferrocene oder [1]Ferrocenophane, erforderlich. Die seit 1975<sup>[32]</sup> bekannte Verbindungsklasse zeichnet sich dadurch aus, dass die Cyclopentadienylliganden (Cp-Liganden) der Ferroceneinheit über ein Atom  $ER_y$  miteinander verknüpft sind.

Daraus resultiert eine gespannte Struktur mit einem Abknickwinkel  $\alpha$  zwischen den Ebenen der Cp-Ringe, der je nach Substituent von  $6^\circ$  bis  $32^\circ$  variieren kann (4, Abb. 3).<sup>[33, 34]</sup>

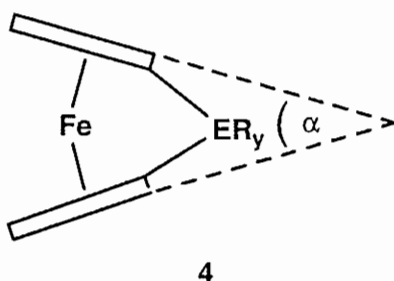
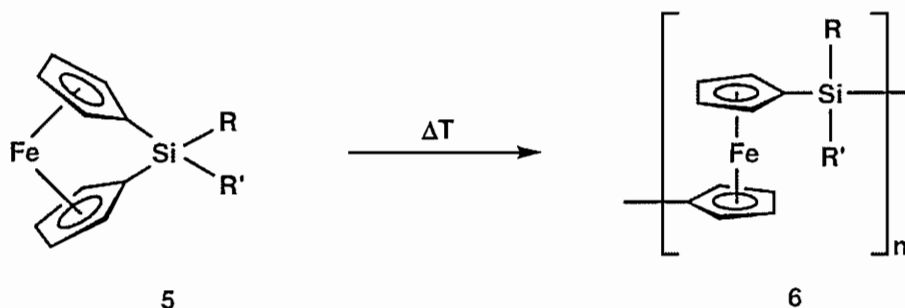


Abb. 3: Abknickwinkel  $\alpha$  eines [1]Ferrocenophans.

### 1.1.1 Thermische Ringöffnungspolymerisation

Manners et al. gelang im Jahr 1992 die erste thermische Ringöffnungspolymerisation von gespannten siliciumüberbrückten [1]Ferrocenophanen **5** ( $R, R' = \text{Me}$ ; mit  $\alpha = 20.8(5)^\circ$ ) zu hochmolekularen Poly(ferrocenylsilanen) **6** ( $n > 1000$ ), indem sie **5** unter Vakuum in der Schmelze auf  $130 - 220^\circ\text{C}$  erhitzen (Schema 1).<sup>[35-37]</sup>



Schema 1: Synthese von Poly(ferrocenylsilanen) **6** ausgehend von [1]Ferrocenophanen **5** durch ROP.

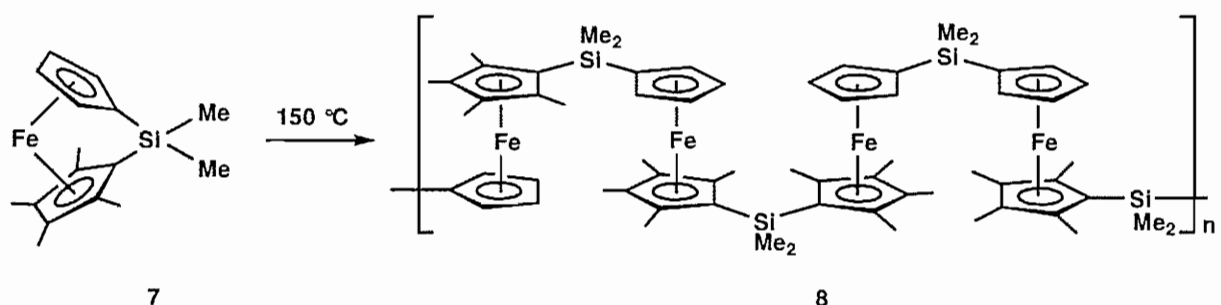
Die polymeren Verbindungen weisen ein Molekulargewicht von etwa  $10^5 - 10^6$  auf und sind redoxaktiv, was man im Cyclovoltammogramm an zwei reversiblen Oxidationswellen erkennt. Die Differenz der Redoxpotentiale liegt – je nach Substituenten  $R$  und  $R'$  – zwischen  $160\text{ mV}$  und  $290\text{ mV}$  und deutet somit auf eine Wechselwirkung zwischen den Eisenzentren hin.

Darüber hinaus sind Poly(ferrocenylsilane) bis etwa 350 – 400 °C thermisch stabil und behalten bis 1000 °C einen großen Teil ihrer Masse bei ( $R = R' = H$ ; 63 %).<sup>[38]</sup> Diese Eigenschaften lassen sich hervorragend zur Darstellung von ferromagnetischen Fe-Si-C keramischen Verbundwerkstoffen nutzen.<sup>[39, 40]</sup>

Ebenso ist es möglich, die ROP von **5** in den Kanälen von mesoporösen Silikaten (Porendurchmesser: 20 – 100 Å; MCM-41) durchzuführen und durch anschließende Pyrolyse Poly(ferrocenylsilane) mit superparamagnetischen Nanostrukturen herzustellen.<sup>[41, 42]</sup>

Ein entscheidender Vorteil der thermischen ROP besteht darin, dass sie sich sowohl auf [1]Ferrocenophane mit unterschiedlichen Brückenelementen E ( $E = Ge$ ,<sup>[43]</sup>  $Sn$ ,<sup>[19]</sup>  $P$ ,<sup>[44]</sup>  $S$ <sup>[24, 45]</sup>) und verschiedenartigen Resten R und R' als auch auf Monomere mit funktionalisierten Cyclopentadienylingen übertragen lässt. Durch die Wahl der eingeführten Elemente bzw. Reste lassen sich die Polymereigenschaften steuern, was einen breiten Zugang zu semikristallinen, glasartigen oder elastomeren Materialien eröffnet.<sup>[46-55]</sup> Als Nachteile der Methode sind Schwierigkeiten hinsichtlich der Kontrolle der Kettenlänge und die damit verbundene breite Molekulargewichtsverteilung zu nennen.

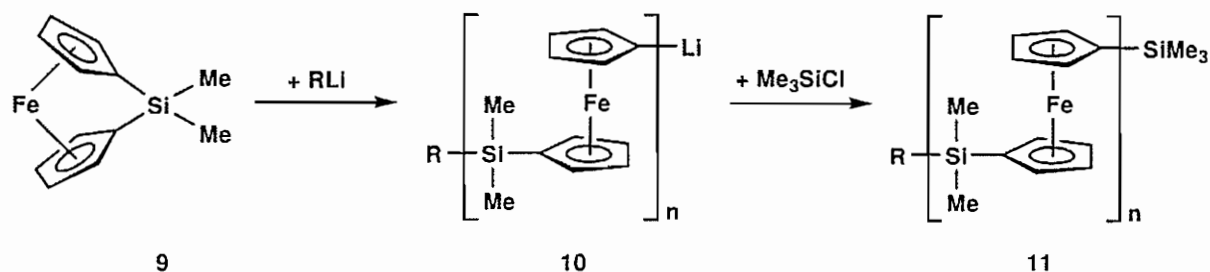
Der Mechanismus der thermischen Ringöffnungspolymerisation ist noch nicht in allen Einzelheiten aufgeklärt. Pudelski et al. studierten diesen anhand eines siliciumüberbrückten unsymmetrischen [1]Ferrocenophans **7** (Schema 2), welches einen unsubstituierten ( $Cp^H$ ) und einen methylierten Cyclopentadienyling ( $Cp^{Me}$ ) besitzt.<sup>[14, 53]</sup> Sie kamen zu dem Schluss, dass die Reaktion zu Produkt **8** über eine nichtselektive Spaltung der Si- $Cp^H$  bzw. Si- $Cp^{Me}$  Bindungen abläuft.



Schema 2: Synthese von amorphem Poly(ferrocenylsilan) **8** ausgehend von Monomer **7**.

### 1.1.2 Anionische Ringöffnungspolymerisation

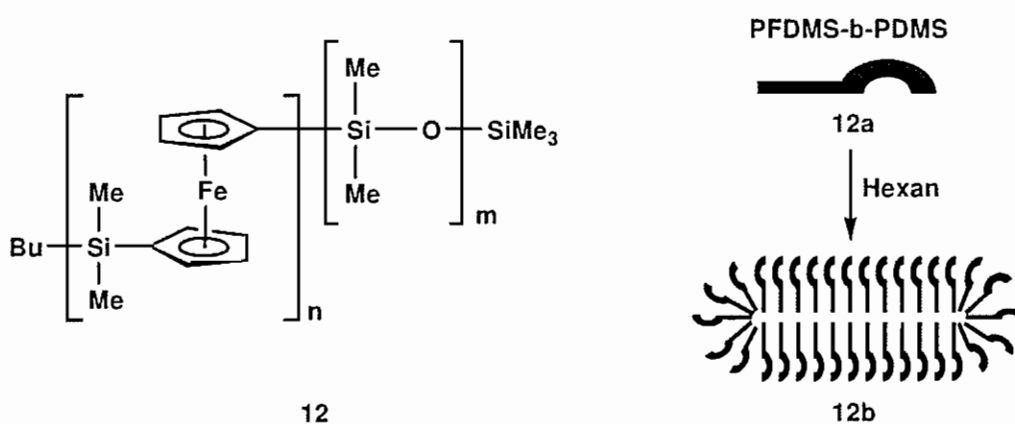
Eine weitere Darstellungsmethode ferrocenbasierter Polymere ist die anionische ROP. Siliciumüberbrückte [1]Ferrocenophane **9** (Schema 3) können mit Alkyl- oder Aryllithiumreagentien als Initiatoren unter milden Bedingungen oligomerisiert werden. Durch Verminderung der Initiatorkonzentration ist es möglich, Poly(ferrocenylsilane) zu erzeugen.<sup>[56, 57]</sup> Beim geeigneten Monomer-Initiator-Verhältnis, bei Verwendung hoch reiner Monomere und unter sorgfältig kontrollierten Versuchsbedingungen wird die anionische ROP „lebend“, was zu Polymeren mit sehr hohen molekularen Massen (bis zu 120000) und enger Polydispersität ( $PDI = 1.05 - 1.10$ ) führt.<sup>[58]</sup> Diese Vorgehensweise kann ebenso auf phosphorüberbrückte [1]Ferrocenophane übertragen werden und liefert Poly(ferrocenylphosphane) mit einem Molekulargewicht von 36000 und PDI-Werten zwischen 1.08 und 1.25.<sup>[59]</sup>



Schema 3: Mechanismus der anionischen Ringöffnungspolymerisation.

Der Vorteil der lebenden anionischen Polymerisation im Vergleich zur thermischen ROP liegt sowohl in der Möglichkeit einer gezielten Funktionalisierung der Polymerendkappen (vgl. dazu Schema 3) als auch in der verbesserten Kontrolle der Molekulargewichtsverteilung. Zusätzlich gelingt die Synthese von Copolymeren, die aus zwei oder mehr verschiedenartigen Monomereinheiten zusammengesetzt sind. Makromoleküle, die aus längeren Sequenzen oder Blöcken identischer Monomere bestehen, nennt man Blockcopolymer. Als Beispiel hierfür sei Poly(ferrocenyl-dimethylsilan)-*b*-poly(dimethylsiloxan) (PFDMS-*b*-PDMS) (**12**, Schema 4) genannt.<sup>[60]</sup> Allgemein gilt, dass die Polymere im festen Zustand – in Abhängigkeit ihres Blockverhältnisses – verschiedene Morphologien (z. B. Kugeln, Zylinder, Lamellen) annehmen. In Lösung lagern sie sich schließlich aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit der einzelnen Blöcke zu neuen micellaren Aggregaten zusammen. Im

Falle von PFDMS-b-PDMS liegt die Verbindung im festen Zustand in zylindrischer Gestalt vor (**12a**, Schema 4). Nimmt man sie in Hexan auf, in dem die Organometalleinheit unlöslich ist, ordnen sich die Blockcopolymeren selbstständig zu zylindrischen Micellen (**12b**) mit einem potentiell halbleitenden Polyferrocenylkern und einer isolierenden Polysiloxan corona an.



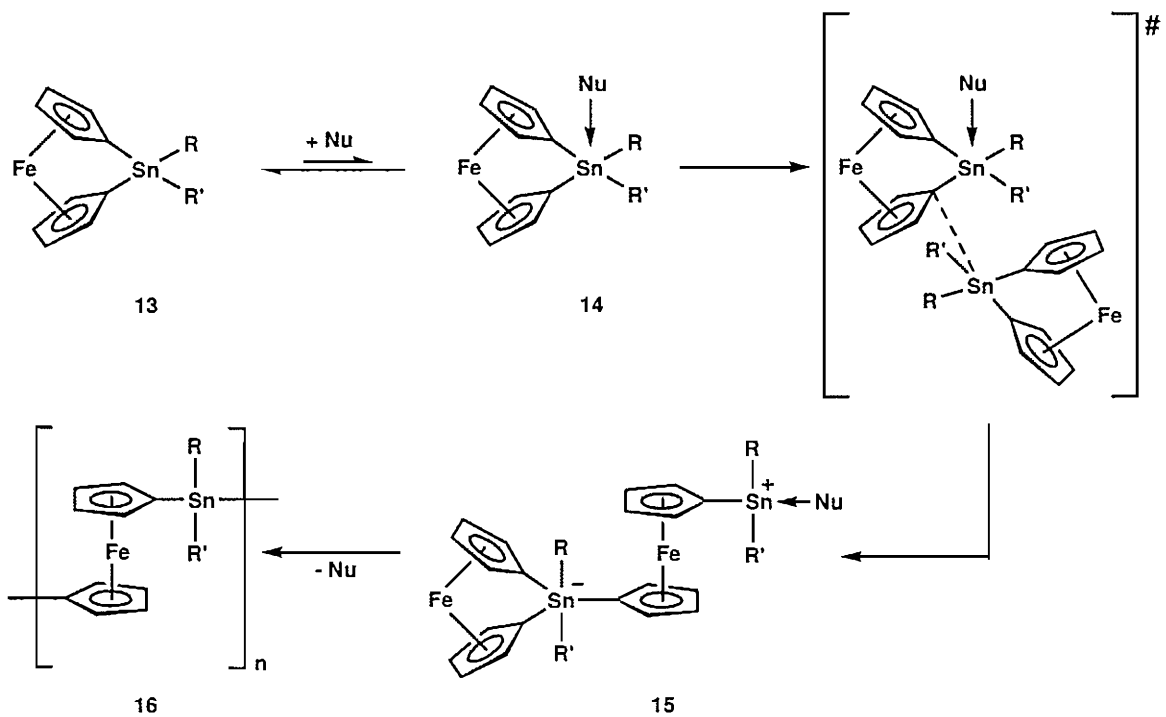
Schema 4: PFDMS-b-PDMS **12** im festen (**12a**) und im flüssigen (**12b**) Zustand.

Aufgrund dieser herausragenden Eigenschaft zur Selbstorganisation und ihrer periodisch phasenseparierten, redoxaktiven Organometalldomänen können solche Verbindungen als neue Ladungstransportmaterialien, Precursoren für die Erzeugung magnetischer Nanostrukturen (vgl. Poly(ferrocenylsilan)/MCM-41 Komposit bei der thermischen ROP) oder als halbleitende Nanodrähte dienen.<sup>[37, 61]</sup>

Der Mechanismus der anionischen ROP ist im Gegensatz zu dem der thermischen ROP vollständig aufgeklärt und in Schema 3 ausgehend von dem [1]Ferrocenophan **9** dargestellt.<sup>[58, 62]</sup> Anfangs erfolgt der Angriff eines Nucleophils RLi (z. B. BuLi) am Siliciumatom, was zur Spaltung der Si-Cp-Bindung führt und einen anionischen Cyclopentadienylring **10** erzeugt. Dieser kann nun wiederum in einer Fortpflanzungsreaktion mit dem Siliciumzentrum eines weiteren Monomers reagieren. Durch Zugabe von Trimethylsilylchlorid (Me<sub>3</sub>SiCl) kann man die Kettenreaktion abbrechen (**11**, Schema 3). Alternativ ist durch Zusatz eines anderen [1]Ferrocenophans als **9** auch die Generierung von (Block-)Copolymeren möglich.

### 1.1.3 Nukleophil-unterstützte Ringöffnungspolymerisation

Nukleophile wie Amine können die ROP von [1]Ferrocenophanen mit einem Brückenelement der Gruppe 14 und sterisch anspruchsvollen Substituenten (z. B. R = Mes, <sup>t</sup>Bu) bereits bei Raumtemperatur unterstützen.<sup>[63]</sup> Der Mechanismus ist in Schema 5 dargestellt und verläuft nicht über die Bildung eines freien Cyclopentadienylanions wie bei der anionischen Polymerisation. Vielmehr findet in einem Anfangsschritt die Koordination des Nukleophils an das Brückenatom des [1]Ferrocenophans **13** statt. Dadurch wird die Nucleophilie des Cp-Rings so sehr erhöht, dass das Kohlenstoffatom an ein weiteres Zinnatom bindet und ein Zinn at-Komplex **15** erzeugt wird. Durch intramolekulare Reaktion kann nun ein cyclisches Dimer entstehen oder in einem Propagationsschritt das Polymer **16** gebildet werden.



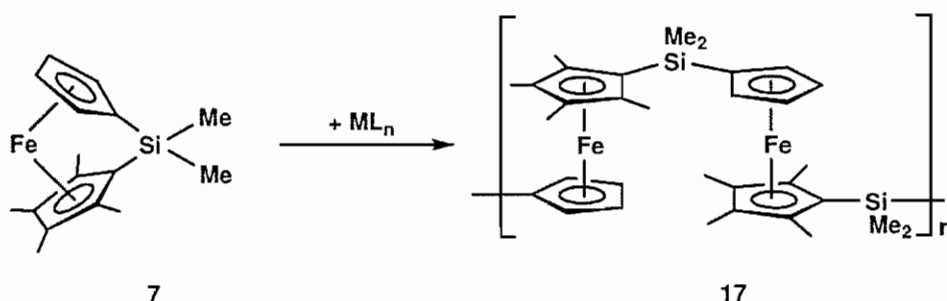
Schema 5: Nukleophil-unterstützter ROP-Mechanismus.

Ein ähnlicher Mechanismus wird für die thermische ROP in der Schmelze postuliert, da die [1]Ferrocenophane meist aus Tetramethylethyldiamin-Addukten (TMEDA-Addukten) von 1,1'-Dilithioferrocen in einer Salzmetathese mit Organoelementdihalogeniden<sup>[64]</sup> dargestellt werden und geringe Mengen des Amins als Verunreinigung mitgeschleppt werden können.

### 1.1.4 Übergangsmetall-katalysierte Ringöffnungspolymerisation

Eine Reihe von Rh(I)-, Pd(0)-, Pd(II)-, Pt(0)- und Pt(II)-Komplexen sind in der Lage, die ROP von [1]Ferrocenophanen bei Raumtemperatur zu katalysieren.<sup>[65, 66]</sup> Ein entscheidender Vorteil der Übergangsmetall-katalysierten Polymerisation besteht darin, dass im Vergleich zur thermischen ROP die Reaktion unter milden Bedingungen stattfindet, weshalb auch eine breite Palette funktionalisierter Ausgangssubstanzen eingesetzt werden kann. Des Weiteren sind die Ansprüche an die Reinheit der Monomere geringer als bei der anionischen Polymerisation. Die Darstellung von Copolymeren (vgl. anionische ROP) ist mit einer Metall-katalysierten ROP ebenfalls möglich.<sup>[67-70]</sup>

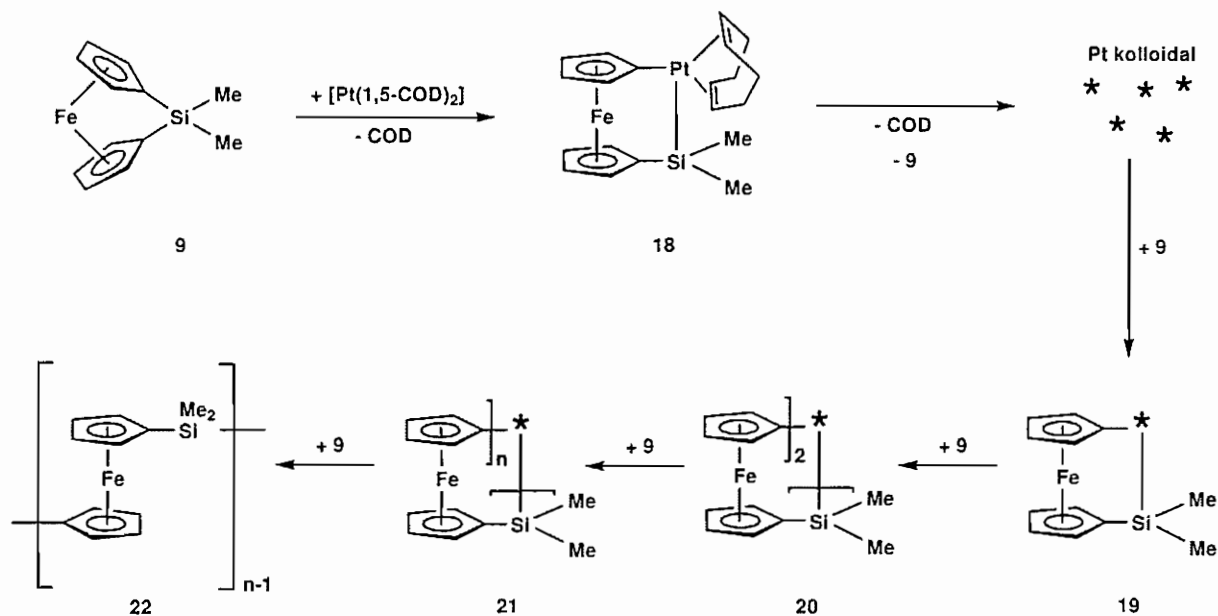
Ausgehend von einem [1]Ferrocenophan mit einem unsubstituierten ( $\text{Cp}^{\text{H}}$ ) und einem methylierten Cyclopentadienyling ( $\text{Cp}^{\text{Me}}$ ) (**7**, Schema 6) erhält man – im Gegensatz zur thermischen Polymerisation – mit einem Übergangsmetallkatalysator  $\text{ML}_n$  ausschließlich regioreguläres Poly(ferrocenylsilan) **17**.<sup>[68, 71]</sup>



Schema 6: Synthese von regioregulärem Poly(ferrocenylsilan) **17** über eine Metall-katalysierte ROP.

Für den Mechanismus der Übergangsmetall-katalysierten ROP wurde anfangs ein homogener Katalysezyklus postuliert.<sup>[72, 73]</sup> Neueste Studien zeigen jedoch, dass es sich – zumindest in manchen Fällen – um eine heterogene Katalyse mit kolloidalem Metall als aktiver Spezies handeln kann (Schema 7).<sup>[74]</sup> So entsteht nach Zugabe des Katalysators  $[\text{Pt}(1,5\text{-Cyclooctadien})_2]$  zu dem siliciumüberbrückten [1]Ferrocenophan **9** (Schema 7) zunächst durch Insertion des Metallatoms in die gespannte Cp-Siliciumbindung der [2]Platinasiliferrocenophan-Komplex **18**. Die Eliminierung auch des zweiten COD-Liganden ist essentiell für die Einleitung der ROP und führt zur Bildung kolloidalen Platins, welches mit weiterem Monomer zu Verbindung **19**

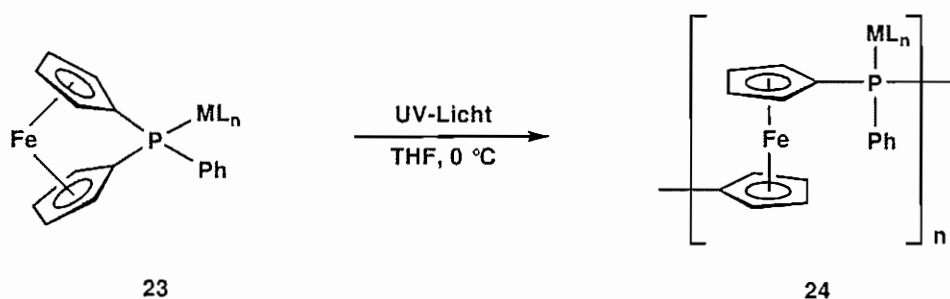
reagiert. Oxidative Addition von **9** und intramolekulare reduktive Eliminierung ergeben Produkt **20**, das nun unter Abspaltung von Platin zu einem cyclischen Dimer **19** abreagiert oder mit weiteren Monomeren Poly(ferrocenylsilan) **22** erzeugt.



Schema 7: Mechanismus der Übergangsmetall-katalysierten ROP.

### 1.1.5 Photoinduzierte Ringöffnungspolymerisation

Miyoshi et al. gelang im Jahr 2000 die Darstellung von regioselektiven Poly(ferrocenylphosphanen) **24** (Schema 8), die als Substituenten  $ML_n$ -Fragmente ( $ML_n = Mn(C_5H_4Me)(CO)_2$ ,  $Mn(C_5H_5)(CO)_2$ ,  $W(CO)_5$ ) tragen, indem sie während der ROP mit UV-Licht einer Quecksilberdampflampe bestrahlen.<sup>[22, 75]</sup>



Schema 8: Photoinduzierte ROP von [1]Phosphaferrocenophanen **23**.

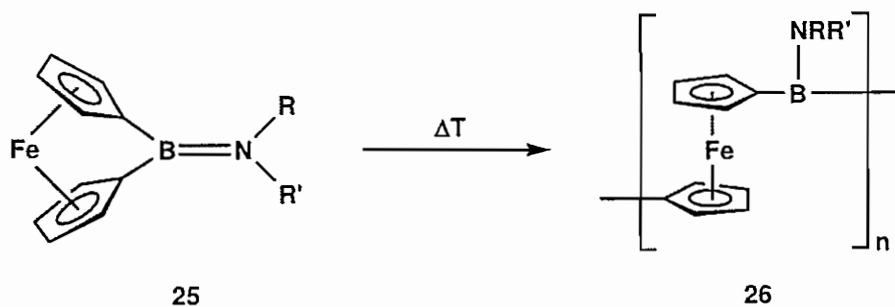


Der Vorteil dieser Methode liegt in der wohl definierten Struktur des Polymers, bei dem die koordinierte Gruppe  $ML_n$  in jeder Wiederholeinheit auftritt. Andere Synthesestrategien wie die thermische oder die Übergangsmetall-katalysierte ROP sind nicht in der Lage, metallierte Monomere zu polymerisieren.

## 1.2 Synthesestrategien zu borverbrückten Poly(ferrocenylene)

Die Ringöffnungspolymerisation ermöglicht einen Zugang zu verschiedenartig elementverbrückten Poly(ferrocenylene), jedoch ist diese Methode für Bor als Brückenelement wenig effizient.

[1]Boraferrocenophan **25** (Schema 9) besitzt aufgrund des geringen kovalenten Radius des Boratoms den für Ferrocenophane bisher größten Abknickwinkel  $\alpha$  von  $32.4(2)^\circ$ . Die daraus resultierende extrem hohe Ringspannung sollte Verbindungen des Typs **25** eigentlich zu hervorragenden Kandidaten für Ringöffnungspolymerisationen machen. Entgegen dieser Annahme wurden bisher keine Reaktionsbedingungen publiziert, bei denen die Synthese nach Schema 9 zu einem gut charakterisierten Material **26** führt.<sup>[76, 77]</sup>



Schema 9: Thermische ROP von [1]Boraferrocenophan **25** zu dem Poly(ferrocenylene) **26**.

Gerade die Synthese von borverbrückten Poly(ferrocenylene) ist jedoch von großem Interesse, da Bor sowohl dreifach als auch vierfach koordiniert vorliegen kann und auf diese Weise eine Vielzahl an Strukturen ermöglicht.

### 1.2.1 Poly(ferrocenylene) mit vierfach koordinierten Borbrücken

Ein neuartiges Konzept zur Synthese von borhaltigen Poly(ferrocenylene) wurde in der Arbeitsgruppe Wagner entwickelt.<sup>[78]</sup> Dabei macht man sich die lewissauren Eigenschaften des Bors zunutze, welches mit einem lewisbasischen Stickstoffzentrum spontan eine Adduktbindung eingeht. Die Vorteile einer solchen dativen B-N-Bindung sind die niedrige Aktivierungsbarriere der Bindungsknüpfung, die gerichtete Art der Bindung, die durch Substituenten beeinflussbare Bindungsstärke und die reversible heterolytische Spaltung der Bindung zwischen Bor und Stickstoff. Auf diese Weise gelang die Darstellung der Polymere **27** bzw. **28** (Abb. 4) ausgehend von 1,1'-fc(BMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (fc = (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe) mit 4,4'-Bipyridin oder Pyrazin.<sup>[79-82]</sup> Charakteristisch für die Polymerisation über B-N-Donor-Akzeptor-Bindungen ist, dass tetrakoordinierte Boratome als Verknüpfungseinheiten zwischen den Ferrocenfragmenten entstehen.

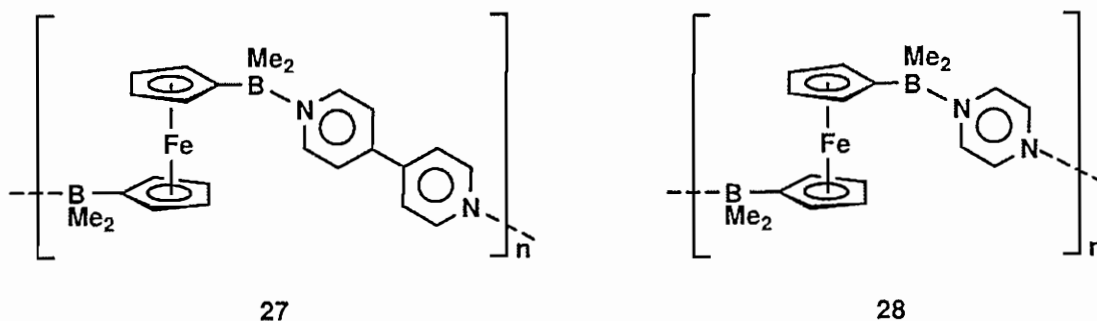
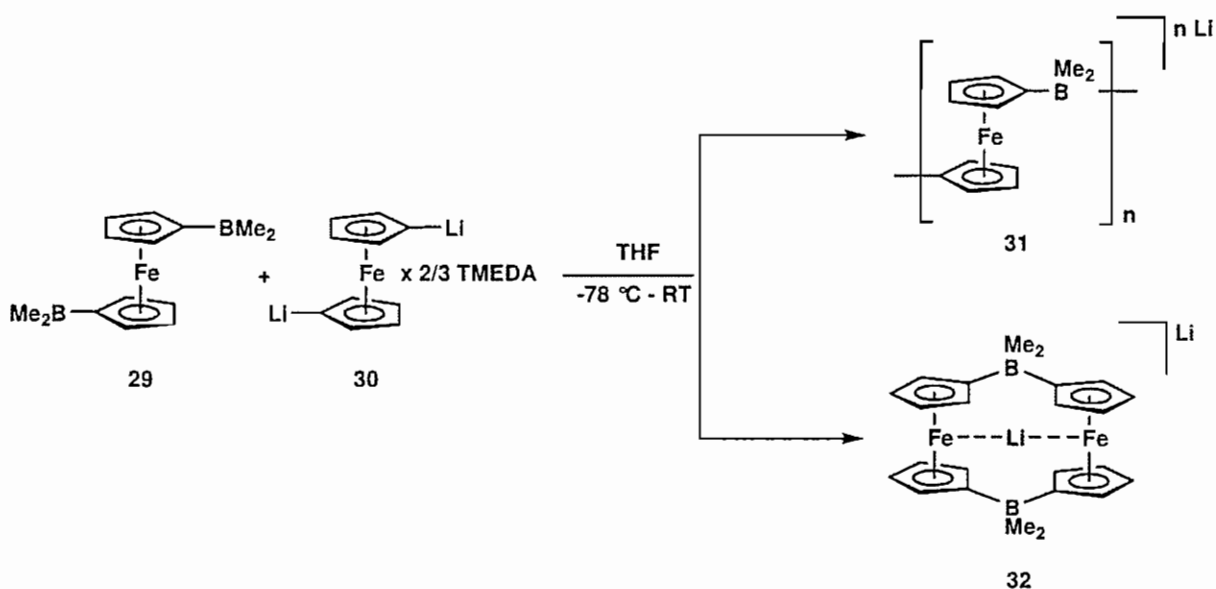


Abb. 4: BN-Koordinationspolymere **27** und **28**.

Dennoch ergibt sich aus der purpurnen (**27**) bzw. grünen (**28**) Farbe der Materialien ein starker Hinweis auf eine Ladungsübertragung vom Ferrocendonator auf die elektronenarme organische Brücke.<sup>[83]</sup> Eine eingehende Untersuchung des Ladungstransfers scheiterte jedoch daran, dass sich die Polymere in keinem der gängigen Solventien lösten und beim Erhitzen in die Monomere dissoziierten.

Aufgrund dieser Erfahrung wurde anschließend auf 1,1'-Dilithioferrocen als Lewisbase zurückgegriffen, welches starke Bor-Kohlenstoff-Adduktbindungen eingehen sollte. Erste Versuche, Polymere **31** ausgehend von 1,1'-Bis(dimethylboryl)ferrocen **29** und 1,1'-Dilithioferrocen **30** zu synthetisieren, erzeugten ein Gemisch aus oligomeren Produkten und ein cyclisches Dimer **32** (Schema 10).<sup>[84]</sup>

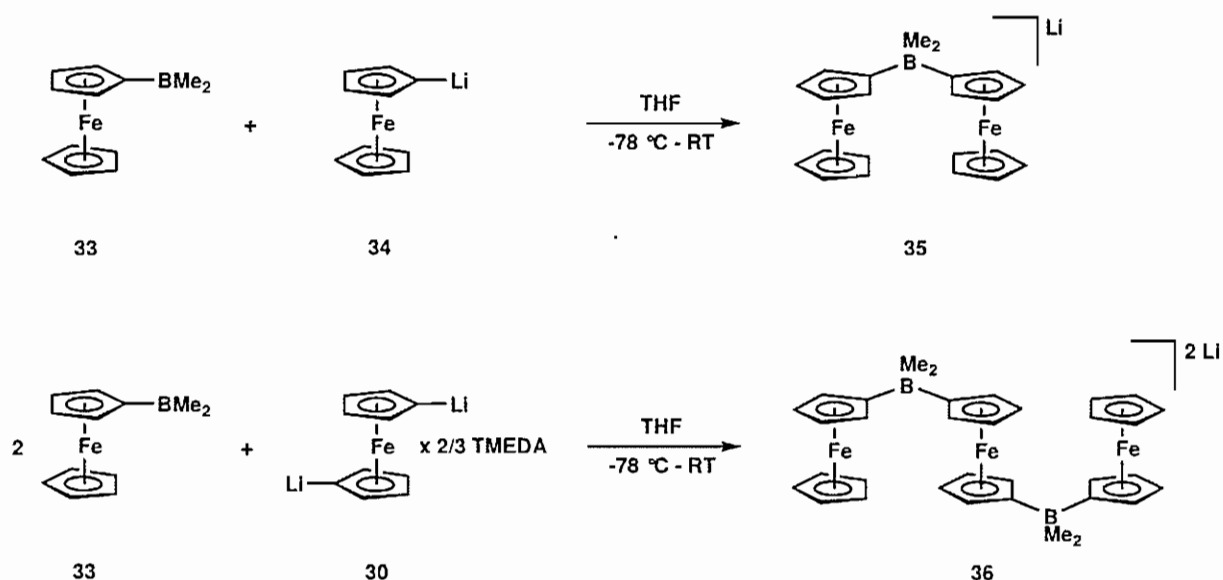


Schema 10: Umsetzung von 1,1'-fc(BMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **29** mit 1,1'-fcLi<sub>2</sub> × 2/3 TMEDA **30** zu Oligomer **31** und Makrocyclus **32**.

Der Makrocyclus **32** stellt sich als hoch effizienter Lithiumfänger heraus, bei dem ein Lithiumion seitlich an die Eisenzentren des Ferrocens im Inneren des Moleküls koordiniert ist.<sup>[84]</sup>

### 1.2.2 Synthese di- und trinuklearer methylsubstituierter Komplexe

Um ein besseres Verständnis der elektrochemischen Eigenschaften von Polymeren des Typs **31** zu erzielen, wurde nicht das nach Schema 10 gewonnene Oligomerenmisch untersucht, sondern die wohl definierten di- und trinuklearen Modellsysteme **35** und **36** studiert (Schema 11). Die Darstellung der dinuklearen Verbindung **35** erfolgte über die Reaktion von (Dimethylboryl)ferrocen **33** mit Monolithioferrocen **34**.<sup>[85]</sup> In analoger Weise fand die Synthese des trinuklearen Komplexes **36** ausgehend von zwei Äquivalenten (Dimethylboryl)ferrocen **33** und 1,1'-Dilithioferrocen **30** statt.<sup>[85]</sup>



Schema 11: Synthese der di- und trinuklearen BMe<sub>2</sub>-verbrückten Ferrocenkomplexe **35** und **36**.

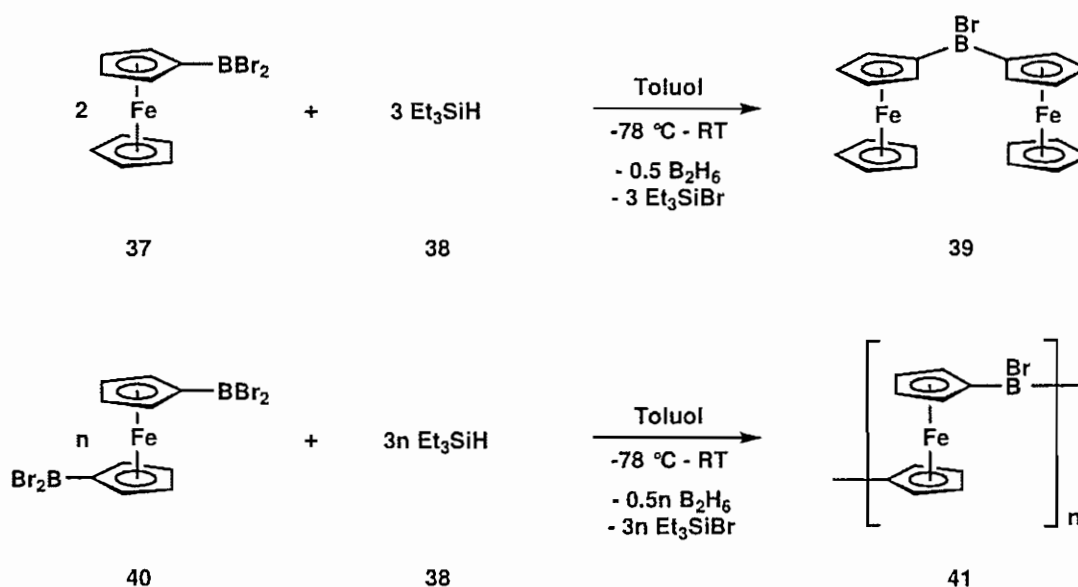
Um das Ausmaß der Wechselwirkung zwischen den Eisenzentren zu quantifizieren, wurden **35** und **36** mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Bei RT waren in beiden Fällen elektrochemisch irreversible Prozesse zu erkennen, die auf eine Zersetzung der Verbindungen als Folge der Fe(II)/Fe(III)-Oxidation schließen lassen. Bei -78 °C hingegen zeigten die Cyclovoltammogramme jeweils zwei reversible Fe(II)/Fe(III)-Redoxwellen. Die Potentialdifferenzen von 210 mV (**35**) und 700 mV (**36**) deuten darauf hin, dass in der Tat eine Wechselwirkung zwischen den Ferrocenyl(en)-einheiten besteht. Allerdings war auf dieser Stufe nicht zu entscheiden, ob diese ausschließlich elektrostatischer Natur ist oder ob auch Ladungstransferprozesse eine Rolle spielen.

### 1.2.3 Poly(ferrocenylene) mit dreifach koordinierten Borbrücken

Dreifach koordinierte Boratome als Bindeglieder zwischen Ferroceneinheiten verfügen über leere p-Orbitale, welche eine konjugative Wechselwirkung und somit ein gewisses Maß an Ladungsdelokalisation zwischen den Ferrocenbausteinen ermöglichen. Der Grad dieser elektronischen Kommunikation<sup>[86]</sup> zwischen benachbarten Eisenzentren sollte sich durch Variation der  $\pi$ -Donorfähigkeit der Substituenten an den Borbrücken entscheidend beeinflussen lassen.

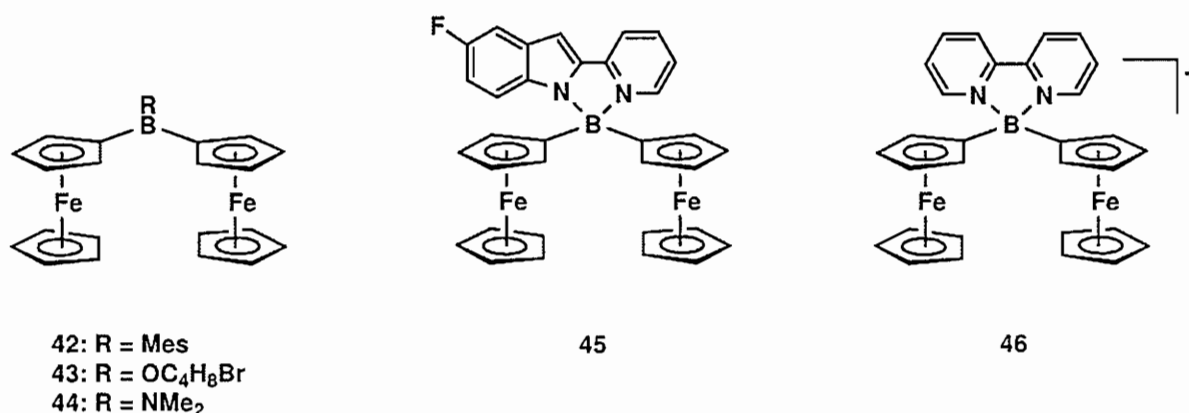
## 1.2.4 Synthese Bromborandiyl-verbrückter Poly(ferrocenylene)

Ausgehend von  $\text{FcBBr}_2$  **37** und  $\text{Et}_3\text{SiH}$  **38** erhält man in einer Kondensationsreaktion  $\text{Fc}_2\text{BBr}$  **39** (Schema 12).<sup>[87]</sup> Dieselbe Synthesestrategie lässt sich auf Polymere des Typs  $[-\text{fc-B}(\text{Br})-]_n$  ( $n \approx 30$ ) **41** übertragen, indem man als Edukt 1,1'- $\text{fc}(\text{BBr}_2)_2$  **40** verwendet (Schema 12).<sup>[87]</sup>

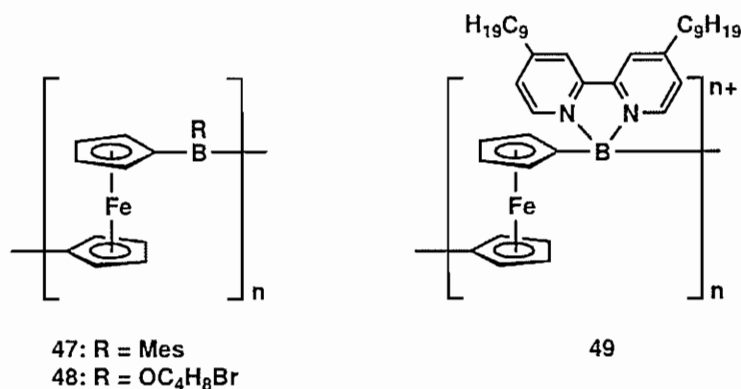


Schema 12: Darstellung des BBr-verbrückten dinuklearen Komplexes **39** sowie des analogen Poly(ferrocenylens) **41**.

Verbindung **39** ist aufgrund der Bromsubstituenten äußerst empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit. In einer nukleophilen Substitutionsreaktion mit Mesitylkupfer ist es jedoch möglich, den Rest Br am Boratom gegen Mesityl zu ersetzen (**42**, Abb. 5).<sup>[87]</sup> Der Mesitylrest fungiert als löslichkeitsvermittelnde Gruppe und bewirkt zudem eine sterische Abschirmung der Boratome. Auf diese Weise erhält man recht stabile und gut lösliche Verbindungen. Die Funktionalisierungsmöglichkeiten beschränken sich nicht auf die Mesitylierung. Mit Tetrahydrofuran ist die Umwandlung zum alkoxy-substituierten Diferrocenylboran **43**<sup>[88]</sup> oder mit (Dimethylamino)trimethylsilan ( $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ ) zu dem entsprechenden Aminoboran  $\text{Fc}_2\text{BNMe}_2$  **44**<sup>[89]</sup> möglich (Abb. 5). Darüber hinaus kann mit Liganden wie 5-Fluor-2-(2'-pyridyl)indolyl ein neutraler (**45**)<sup>[85]</sup> und mit 2,2'-Bipyridyl ein kationischer (**46**)<sup>[85]</sup> Komplex erzeugt werden (Abb. 5).<sup>[90]</sup>

Abb. 5: Dinukleare Derivate **42** – **46** der Stammverbindung Fc<sub>2</sub>BBr **39**.

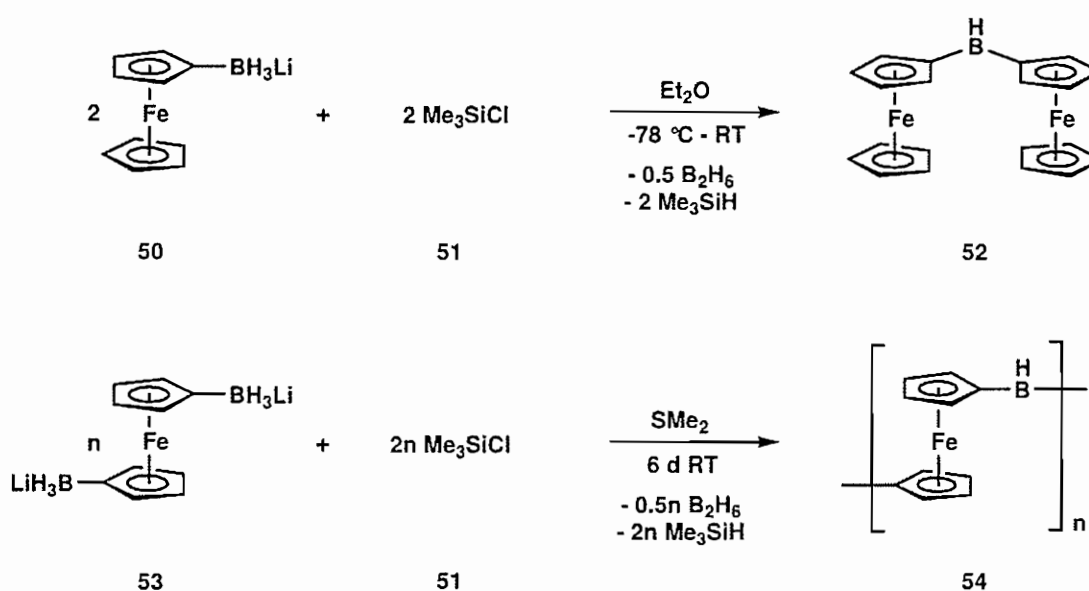
Wie oben gezeigt, ließen sich anhand des bromsubstituierten dinuklearen Komplexes **39** günstige Derivatisierungsreaktionen identifizieren. Überträgt man diese Synthesen auf BBr-verbrückte Poly(ferrocenylene), ist ebenfalls eine Reaktion von **41** (Schema 12) mit Mesitylkupfer zu **47** ( $n \approx 20$ ),<sup>[87]</sup> mit THF zum Alkoxyderivat **48** ( $n \approx 20$ )<sup>[88]</sup> und mit 4,4'-Dinonyl-2,2'-bipyridin zu dem kationischen Polymer **49** ( $n = 6$ ) möglich (Abb. 6).<sup>[90]</sup>

Abb. 6: BR-verbrückte Poly(ferrocenylene) **47** bzw. **48** und Polykation **49**.

Der Grad der elektronischen Kommunikation zwischen den Eisenzentren in **47** wurde mittels cyclovoltammetrischer Messungen bestimmt. Polymer **47** weist zwei reversible Redoxwellen auf, die einen Peak-zu-Peak-Abstand von 705 mV besitzen. Dieser große Potentialunterschied zwischen den beiden Redoxwellen deutet auf eine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen den Eisenionen hin.

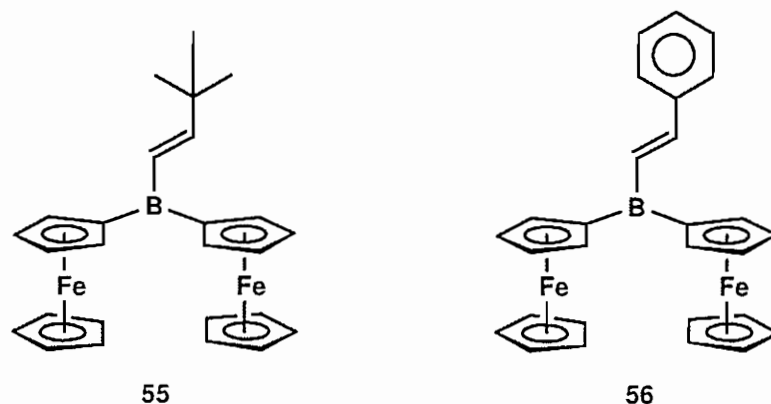
Eine der Darstellung der BBr-verbrückten Spezies **39** und **41** (Schema 12) verwandte Syntheseroute führt zu den BH-verbrückten Verbindungen **52** und **54** (Schema 13). Anders als im Falle von **39** und **41**, die über nukleophile Substitutionsreaktionen in stabilere Derivate überführt werden müssen, bietet sich bei **52** und **54** zu diesem Zweck die milde Hydroborierungsreaktion an.

Ausgehend von den Trihydroboraten **50** und **53** gewinnt man über eine Hydrid-abstraktion mit Trimethylsilylchlorid **51** in einer kontrollierten Kondensationsreaktion entweder Diferrocenylboran **52**<sup>[90, 91]</sup> oder das Polymer **54**<sup>[90, 92]</sup> (Schema 13).



Schema 13: Darstellung der dinuklearen Spezies **52** und des Poly(ferrocenylens) **54**.

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit des Poly(ferrocenylborans) **54** gegenüber Sauerstoff und Wasser gelang bisher noch keine Kettenlängenbestimmung. Die Reaktion von Diferrocenylboran **52** mit tert-Butylacetylen bzw. Phenylacetylen liefert in quantitativer Ausbeute die Vinylborane **55**<sup>[93]</sup> bzw. **56**<sup>[93]</sup> (Abb. 7), welche aufgrund der sterischen Abschirmung des Borzentrums verhältnismäßig inert gegenüber Luft und Feuchtigkeit sind.

Abb. 7:  $\text{Fc}_2\text{B}(\text{C}_2\text{H}_2^t\text{Bu})$  **55** und  $\text{Fc}_2\text{B}(\text{C}_2\text{H}_2\text{Ph})$  **56**.

In den Cyclovoltammogrammen von **55** / **56** beobachtet man – ähnlich wie bei **42** – zwei getrennte Fe(II)/Fe(III)-Einelektronen-Redoxwellen. Die Potentialdifferenz zwischen beiden Redoxwellen beträgt für **55**  $\Delta E_{1/2} = 387$  mV und für **56**  $\Delta E_{1/2} = 350$  mV, was auf eine ausgeprägte elektronische Kommunikation zwischen den beiden Eisenzentren schließen lässt.

### 1.3 Aufgabenstellung

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es, chemisch stabile Poly(ferrocenylene) mit tetrakoordinierten anionischen Boratbrücken darzustellen. Derartige Materialien sind von großem Interesse, da dieses Verknüpfungsmuster eine Wechselwirkung zwischen den einzelnen Ferroceneinheiten zulässt wie elektrochemische und spektroskopische Untersuchungen an unseren eigenen Komplexen  $\text{Li}[\text{Fc}_2\text{BMe}_2]$  **35**<sup>[85]</sup> und  $\text{Li}_2[\text{Fc-BMe}_2\text{-fc-BMe}_2\text{-Fc}]$  **36**<sup>[85]</sup> (Schema 11; Kapitel 1, 1.2.2) sowie am gemischt-valenten Ferricenyl(III)tris[ferrocenyl(II)]borat<sup>[94]</sup> belegen. Darüber hinaus würde die vollständige Oxidation eines polyanionischen Makromoleküls zu einer neutralen Verbindung führen, in der das formal dreiwertige paramagnetische Eisenion eines jeden Ferricinium-Fragments durch die benachbarte negative Ladung einer verbrückenden Borateinheit elektrostatisch stabilisiert wird.

Das Problem der  $\text{BMe}_2$ -verbrückten di- und trinuklearen Ferrocenkomplexe **35** und **36** besteht in deren hoher Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Des Weiteren sind cyclovoltametrische Messungen an diesen Molekülen nur bei tiefen



## 1. Einleitung und Aufgabenstellung

Temperaturen möglich, da sie sich bei RT im Zuge der Fe(II)-Oxidation zersetzen. Aus diesem Grund bestand die Aufgabe darin, Modellsysteme darzustellen, bei denen die labilen Methylgruppen durch geeignetere Substituenten ersetzt werden. Da Arylborate im Allgemeinen eine höhere Stabilität aufweisen als Alkylborate und das zu **35** und **36** verwandte  $[\text{FcBPh}_3]^-$  in der oxidierten Fe(III)-Form isolierbar ist,<sup>[95, 96]</sup> sollten zunächst phenylsubstituierte mononukleare Ferrocenyl(en)borane **57** und **58** sowie die entsprechenden di- (**59**) bzw. trinuklearen (**60**) Ferrocenyl(en)borate synthetisiert werden (Abb. 8).

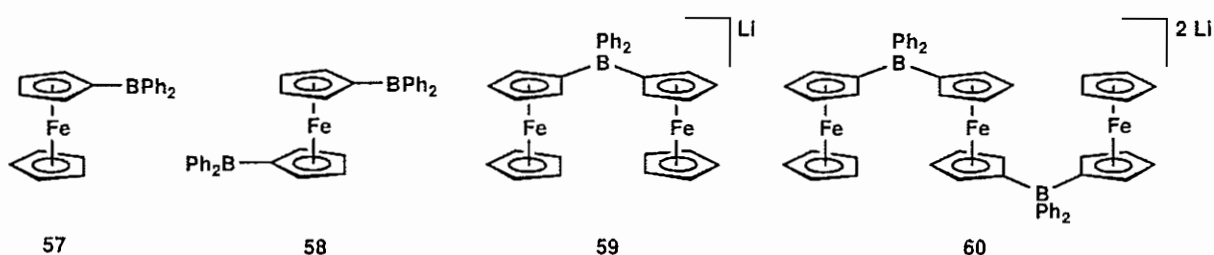


Abb. 8: Mononukleare Ferrocenyl(en)borane **57** und **58** sowie di- (**59**) bzw. trinukleare (**60**)  $\text{BPh}_2$ -verbrückte Ferrocenkomplexe.

Eine noch weitergehende Stabilität der Verbindungen sollte erreichbar sein, indem man die beiden Phenylgruppen miteinander verknüpft, sodass eine 9-Borafluorenyl-einheit entsteht. Aus diesem Grund galt es, analog zu den Ferrocenkomplexen **57** – **60**, folgende 9-Borafluorenylderivate herzustellen (**61** – **64**, Abb. 9):

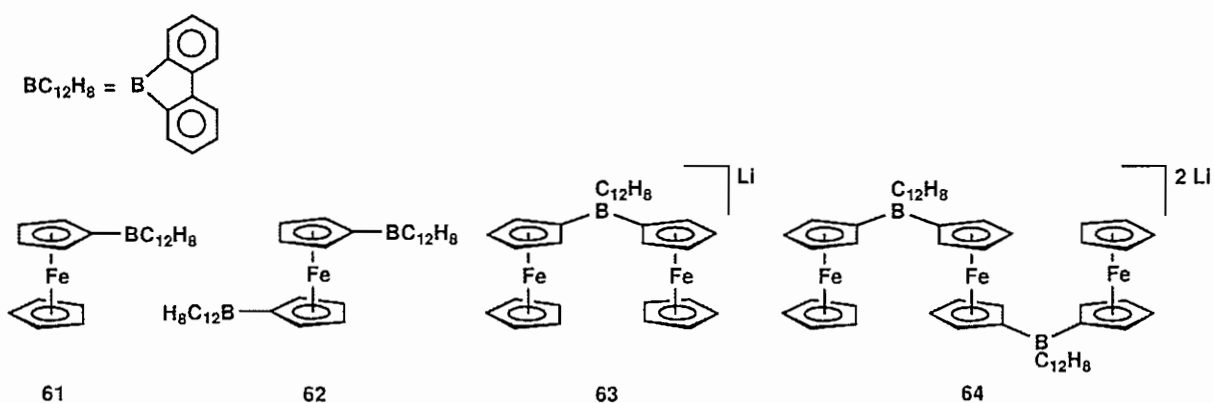


Abb. 9: 9-Borafluorenylderivate **61** und **62** sowie di- (**63**) bzw. trinukleare (**64**)  $\text{BC}_{12}\text{H}_8$ -verbrückte Ferrocenkomplexe.

Anhand stabiler Komplexe **59** / **60** bzw. **63** / **64** sollte es möglich sein, gemischt-valente Spezies zu isolieren und diese anschließend mittels Mößbauer-

Spektroskopie auf die Elektronenverteilung im Ferrocenrückgrat bzw. mittels UV-Vis-NIR-Spektroskopie auf Intervalence-Charge-Transfer-Banden zu untersuchen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand darin, Poly(ferrocenylene) mit dreifach koordinierten Boratomen als verbrückende Einheiten zu generieren. Diese Verbindungsklasse zeichnet sich durch ein leeres p-Orbital an jedem Boratom aus, welches eine besonders effiziente Ladungsdelokalisation zwischen benachbarten Ferrocenbausteinen ermöglichen sollte.<sup>[86]</sup>

Bisherige Versuche zur Darstellung von Poly(ferrocenylboranen) gehen von BBr-verbrückten Polymeren [-fc-B(Br)-]<sub>n</sub> **41**<sup>[87]</sup> aus (Schema 12; Kapitel 1, 1.2.4), bei denen die labil gebundenen Bromatome in einer anschließenden nukleophilen Substitutionsreaktion durch stabilere Reste ersetzt werden. Da diese Funktionalisierungsmethode Kettenabbrüche bewirken und damit niedermolekulares Material erzeugen kann, sollte eine mildere Derivatisierungsmöglichkeit gefunden werden. Es gab in unserer Arbeitsgruppe bereits erste Hinweise darauf, dass sich Poly(ferrocenylene) des Typs [-fc-B(H)-]<sub>n</sub> **54**<sup>[90, 92]</sup> (Schema 13; Kapitel 1, 1.2.4) mittels Hydroborierungsreaktion stabilisieren lassen. Darüber hinaus ist es gelungen, das dinukleare Modellsystem Fc<sub>2</sub>BH **52**<sup>[90, 91]</sup> (Schema 13) quantitativ sowohl an tert-Butylacetylen als auch an Phenylacetylen zu addieren. Daher galt es nun zu überprüfen, ob sich diese Reaktion auch auf [-fc-B(H)-]<sub>n</sub> und tert-Butylacetylen bzw. Phenylacetylen übertragen lässt und stabile Makromoleküle der Art **65** / **66** (Abb. 10) erzeugt werden können. Des Weiteren war durch eine Kettenlängenbestimmung der Moleküle zu klären, inwiefern diese Methode einen Weg zu langkettigen Polymeren eröffnet.

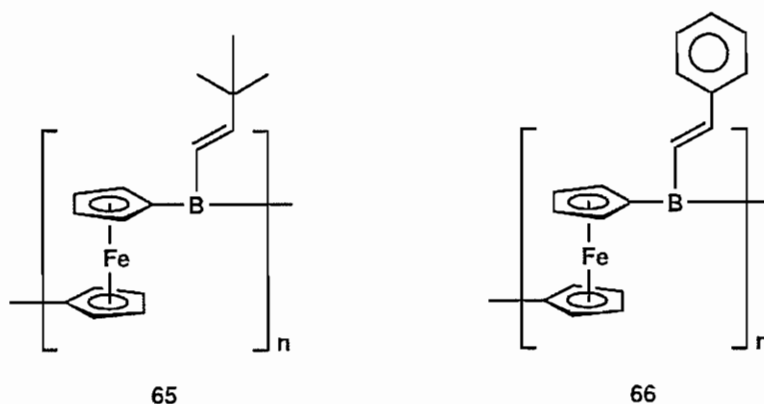
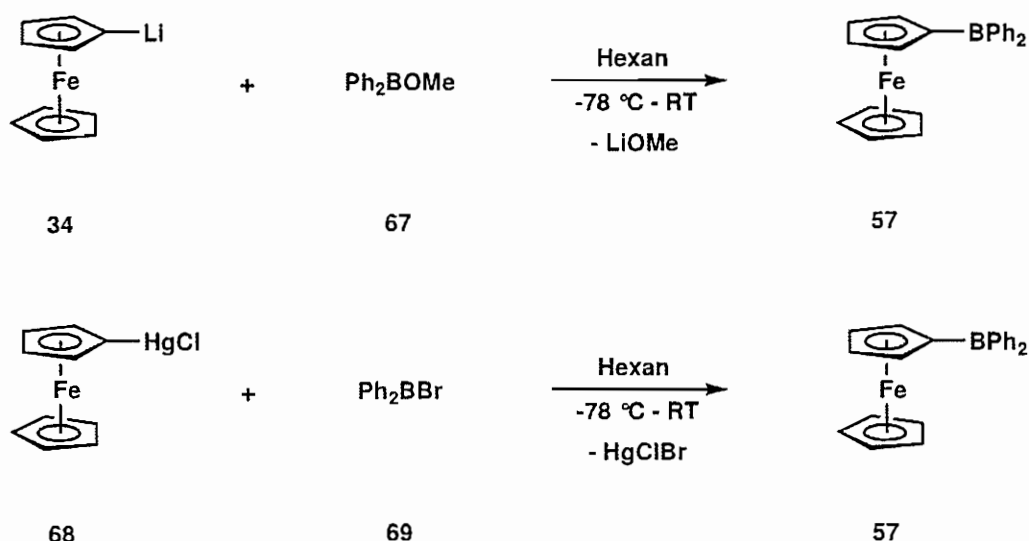


Abb. 10: Zielpolymere **65** und **66**.

## 2. Mononukleare Systeme

### 2.1 Synthese und Charakterisierung von (Diphenylboryl)ferrocen

(Dimethylboryl)ferrocen **33** wird aus (Dibromboryl)ferrocen **37** und 2.5 Äquivalenten Tetramethylzinn dargestellt.<sup>[97]</sup> Für die Synthese von Ferrocenylboranen mit sterisch anspruchsvolleren Resten geht man hingegen nicht von **37** aus, sondern setzt Monolithioferrocen mit Alkoxydiorganoboranen um.<sup>[98]</sup> In der Literatur beschreiben Wrackmeyer et al. die Reaktion von  $\text{FcLi}$  **34** mit  $\text{Ph}_2\text{BOMe}$  **67** zu  $\text{FcBPh}_2$  **57** (Schema 14).<sup>[99]</sup> **57** fiel auf diesem Weg jedoch nur als öliges Produkt an, welches nicht analysenrein war und allein mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert wurde.



Schema 14: Zwei mögliche Darstellungsmethoden für (Diphenylboryl)ferrocen **57**.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, eine effektivere Syntheseroute für **57** über mercuriertes Ferrocen **68** und Bromdiphenylboran **69** zu entwickeln (Schema 14) und auf diese Weise kristallines (Diphenylboryl)ferrocen **57** mit einer Ausbeute von 80 % zu isolieren.<sup>[100]</sup>

Die Verschiebungen  $\delta$  im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **57** stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[99]</sup> Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum weicht der Wert des Signals für das ortho-Phenyl-Kohlenstoffatom von dem publizierten Wert ab und liegt nicht bei 138.9

ppm wie angegeben, sondern bei 135.7 ppm. Auch die Resonanz im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist nicht bei 69.4 ppm, sondern bei 62.9 ppm zu finden.

Die Festkörperstruktur von **57** wurde mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt und ist in Abbildung 11 dargestellt. **57** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $P4_3$ . Die Verbindung weist ein trigonal-planar koordiniertes Borzentrum auf, welches von einem Ferrocenylrest und zwei Phenylringen umgeben ist. Der Winkel C(21)-B(1)-C(31) beträgt  $116.5(3)^\circ$  und der Dihedralwinkel zwischen dem borgebundenen Cp-Ring und einem Phenylsubstituenten  $135.8^\circ$  (Ph(C(21))) bzw.  $43.4^\circ$  (Ph(C(31))).

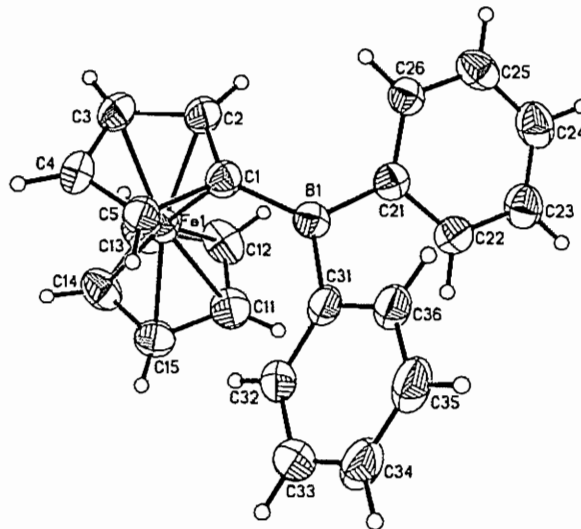
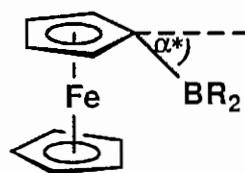


Abb. 11: Kristallstruktur von  $\text{FcBPh}_2$  **57**. Die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das auffälligste Strukturmerkmal der Ferrocenylborane  $\text{FcBR}_2$  ist die – je nach Substituenten R mehr oder weniger stark ausgeprägte – Abwinkelung der  $\text{BR}_2$ -Gruppe hin zum Eisenatom. Zur Quantifizierung dieses Effekts wird der Abknickwinkel  $\alpha^* = 180^\circ - \alpha$  herangezogen (**70**, Abb. 12).<sup>[101]</sup> Mit  $\alpha$  bezeichnet man den Winkel, der vom Schwerpunkt (COG = Center Of Gravity) des Cyclopentadienylrings, dem ipso-Kohlenstoffatom und dem Boratom eingeschlossen wird.



70

Abb. 12: Definition des Abknickwinkels  $\alpha^*$ .

Ursprünglich wurde für die Abwinkelung des  $\text{BR}_2$ -Substituenten eine direkte Wechselwirkung zwischen gefüllten d-Orbitalen am Eisenzentrum und dem leeren p-Orbital des Boratoms verantwortlich gemacht.<sup>[101]</sup> Die Analyse der berechneten (DFT) Elektronendichteverteilung in der hypothetischen Modellverbindung  $\text{FcBH}_2$  ( $\alpha^* = 26.5^\circ$ ) zeigte jedoch, dass kein bindungskritischer Punkt zwischen Fe und B existiert.<sup>[102]</sup> Als Ursache für die Abwinkelung wurden vielmehr Molekülorbitale identifiziert, an denen das leere p-Orbital am Boratom, das p-Orbital am ipso-Kohlenstoffatom, d-Orbitale am Eisenzentrum und sogar p-Orbitale des zweiten Cp-Rings beteiligt sind. Darüber hinaus spielt die Coulombattraktion zwischen dem Borylsubstituenten ( $\delta^+$ ) und dem gegenüberliegenden Cyclopentadienyling ( $\delta^-$ ) eine Rolle.

Der Abknickwinkel beträgt im Falle von  $\text{FcBPh}_2$  **57**  $\alpha^* = 13.0^\circ$ . Im Vergleich dazu zeigt  $\text{FcBBR}_2$  **37** Abknickwinkel von  $17.7^\circ$  bzw.  $18.9^\circ$  für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit.<sup>[101]</sup> Auf Basis der Annahme, dass eine zunehmende Lewisacidität des Borylsubstituenten auch zu einer Vergrößerung von  $\alpha^*$  führt, wäre **37** somit eine stärkere Lewisäure als **57**.

Für das in dieser Arbeit verfolgte Projekt ist das elektrochemische Verhalten der Ferrocenylborane von besonderem Interesse. Die Verbindung (Diphenylboryl)ferrocen **57** wurde daher mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Man erkennt eine reversible  $\text{Fe(II)/Fe(III)}$ -Redoxwelle bei einem Halbwellenpotential von  $E_{1/2} = 0.15 \text{ V}$  (Abb. 13; vs.  $\text{FcH/FcH}^+$ ). Vergleicht man diesen Wert mit dem von (Dimethylboryl)ferrocen **33** ( $E_{1/2} = 0.09 \text{ V}$ ), fällt auf, dass beide Potentiale relativ zu Ferrocen im anodischen Bereich liegen, was mit dem  $\pi$ -elektronenziehenden Charakter einer Borylgruppe im Einklang steht. Die Tatsache, dass die anodischen Verschiebungen nicht stärker ausgeprägt sind, könnte darauf zurückzuführen sein, dass Boryl-

substituenten nicht nur einen negativen mesomeren, sondern gleichzeitig auch einen positiven induktiven Effekt ausüben. Die höhere Gruppenelektro negativität des  $\text{BPh}_2$ -Rests gegenüber dem  $\text{BMe}_2$ -Fragment dürfte daher eine Ursache des anodischeren Redoxpotentials von **57** im Vergleich zu **33** sein. Bei dieser Interpretation muss allerdings berücksichtigt werden, dass die CV-Messungen von (Diphenylboryl)ferrocen **57** bei RT und die von (Dimethylboryl)ferrocen **33** bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  erfolgten.

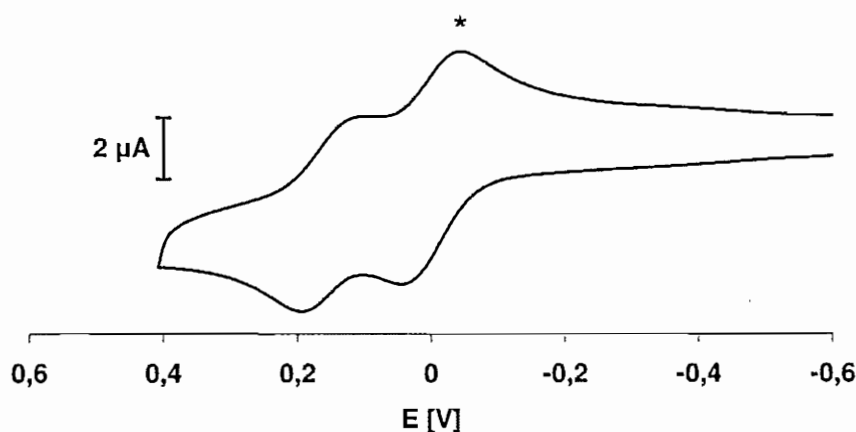
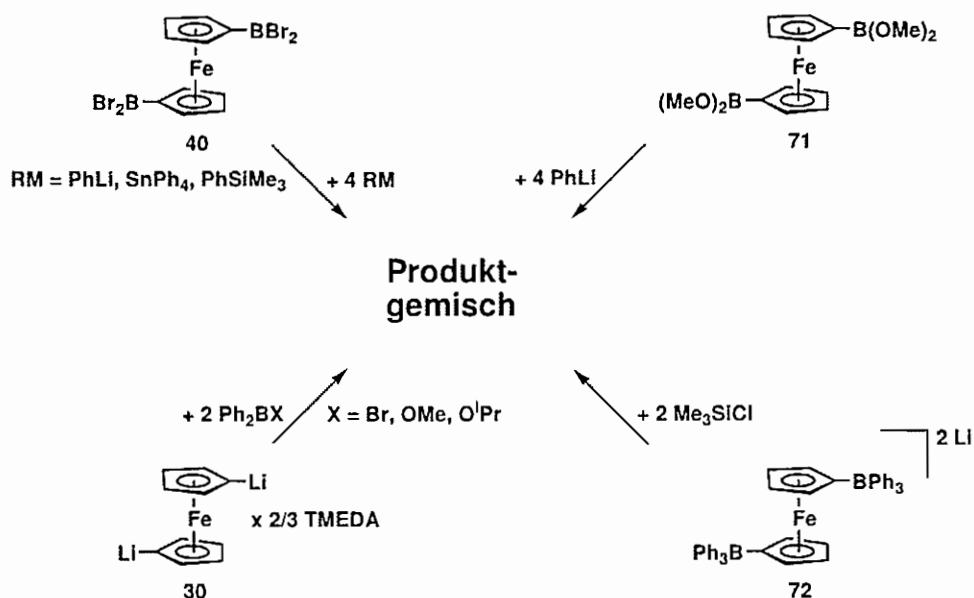


Abb. 13: Cyclovoltammogramm von **57** (RT,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0.1 M  $\text{NBu}_4[\text{PF}_6]$ ,  $\nu = 0.1\text{ Vs}^{-1}$ , vs.  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$  (\*)).

## 2.2 Versuche zur Synthese von 1,1'-Bis(diphenylboryl)ferrocen

Analog zur mononuklearen Spezies (Dimethylboryl)ferrocen führt die Umsetzung von 1,1'-Bis(dibromboryl)ferrocen mit Tetramethylzinn zu 1,1'-Bis(dimethylboryl)ferrocen.<sup>[97]</sup> Im Gegensatz dazu erwies sich die Synthese des 1,1'-Bis(diphenylboryl)ferrocens **58** (Abb. 8) als äußerst schwierig. Es wurden mehrere Routen zur Darstellung von **58** ausgehend von (a)  $1,1'\text{-fc}(\text{BBr}_2)_2$  **40** und den Organometallreagenzien  $\text{PhLi}$ ,  $\text{SnPh}_4$ ,  $\text{PhSiMe}_3$ , (b)  $1,1'\text{-fc}(\text{B}(\text{OMe})_2)_2$  **71** und  $\text{PhLi}$ , (c)  $1,1'\text{-fcLi}_2 \times 2/3$  TMEDA **30** und  $\text{Ph}_2\text{BX}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{OMe}, \text{O}^i\text{Pr}$ ) sowie (d)  $\text{Li}_2[1,1'\text{-fc}(\text{BPh}_3)_2]$  **72** und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  besprochen, die jedoch alle nur zu Produktgemischen führten (Schema 15).



Schema 15: Syntheseveruche zur Darstellung von 1,1'-Bis(diphenylboryl)ferrocen **58**.

Im Falle der Reaktion von 1,1'-Dilithioferrocen **30** mit zwei Äquivalenten Methoxydiphenylboran gelang es, den Reaktionsverlauf teilweise aufzuklären, da sich das Methoxyborat Li(TMEDA)[MeOBPh<sub>3</sub>] **73** neben der Zielverbindung 1,1'-fc(BPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **58** isolieren und auf kristallographischem Wege identifizieren ließ (Abb. 14; **73**: monokline Raumgruppe  $P2_1/n$ ; **58**: orthorhombische Raumgruppe  $Fdd2$ ).<sup>[100]</sup>

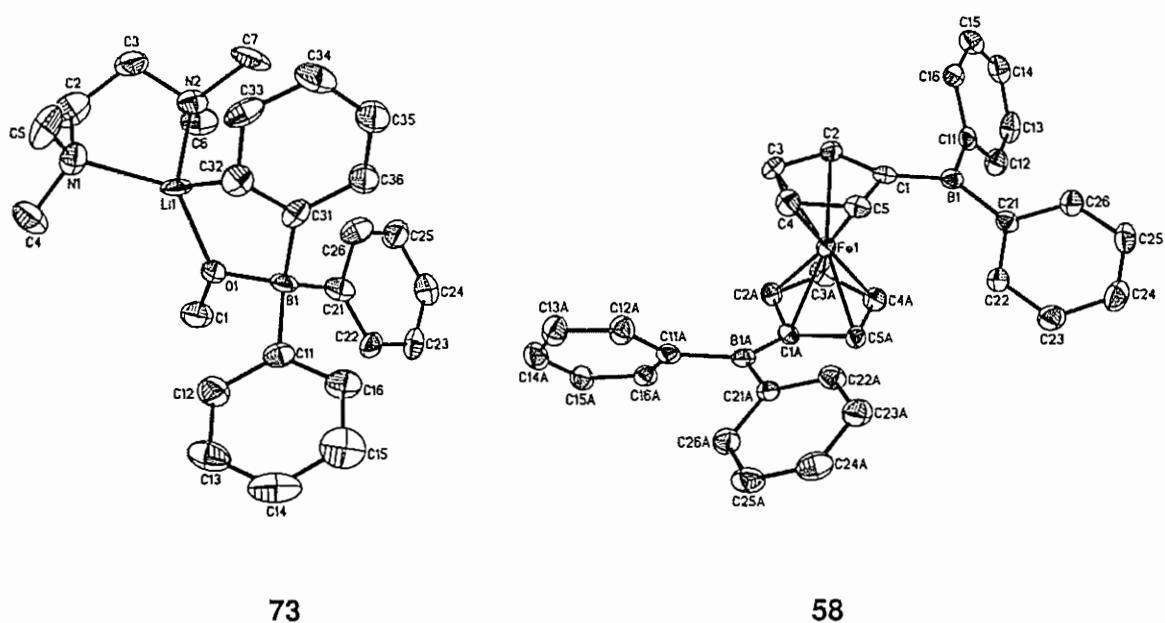
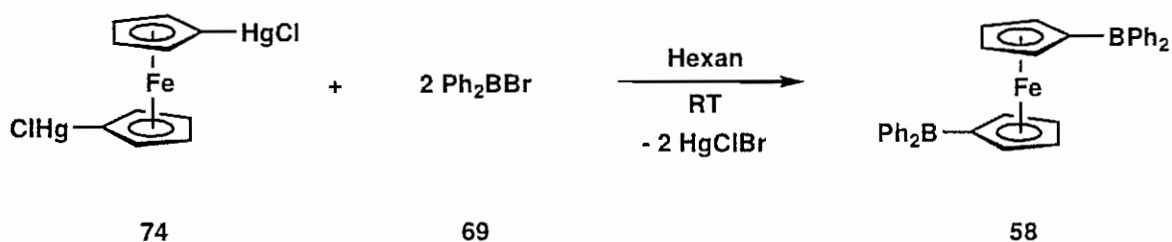


Abb. 14: Molekülstrukturen des Methoxyborats **73** und von 1,1'-Bis(diphenylboryl)ferrocen **58**. Die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen jeweils 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit in beiden Fällen weggelassen.

Die NMR-Daten von **73** bestätigen die in Abbildung 14 (links) gezeigte Struktur und werden aus diesem Grund nicht näher erläutert. Die chemischen Verschiebungen im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 1,1'-Bis(diphenylboryl)ferrocen **58** sind mit denen von (Diphenylboryl)ferrocen **57** vergleichbar. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **58** (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) erzeugen die  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Gruppen jedoch nur ein breites Signal bei 4.52 ppm. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **58** ist keine Resonanz zu beobachten.

Bei 1,1'-fc( $\text{BPh}_2$ )<sub>2</sub> **58** (Abb. 14) stimmt der Winkel  $\text{C}(11)\text{-B}(1)\text{-C}(21) = 117.6(3)^\circ$  in guter Näherung mit dem von  $\text{FcBPh}_2$  **57** überein ( $\text{C}(21)\text{-B}(1)\text{-C}(31) = 116.5(3)^\circ$ ). Der Abknickwinkel  $\alpha^*$  beträgt bei **58**  $10.8^\circ$  und ist damit kleiner als bei **57** ( $\alpha^* = 13.0^\circ$ ), was im Einklang damit steht, dass  $\alpha^*$  bei Einführung zusätzlicher  $\text{BR}_2$ -Gruppen in das Ferrocenylgrundgerüst kontinuierlich abnimmt.<sup>[101]</sup>

Nachteile der Syntheserouten zu 1,1'-fc( $\text{BPh}_2$ )<sub>2</sub> **58** sind die nichtselektive Produktbildung, die geringe Ausbeute und die lange Kristallisationszeit von etwa einem halben Jahr. Analog zur Darstellung des (Diphenylboryl)ferrocens wurde daher als nächstes 1,1'-Bis(chlormercuri)ferrocen **74** als Ausgangssubstanz gewählt und mit zwei Äquivalenten Bromdiphenylboran **69** versetzt (Schema 16).



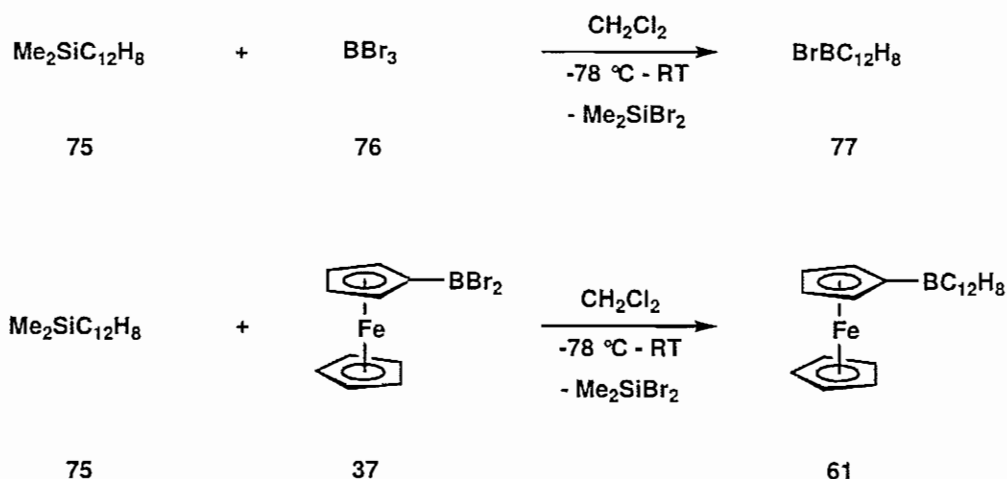
Schema 16: Darstellung von 1,1'-Bis(diphenylboryl)ferrocen **58**.

Auch auf diesem Weg gelang zwar die Isolierung des gewünschten Produkts **58**, allerdings ebenfalls nicht quantitativ, sondern mit sehr schlechten Ausbeuten und langer Kristallisationsdauer. Das Problem besteht in diesem Fall in der schlechten Löslichkeit des dimercurierten Edukts 1,1'-fc( $\text{HgCl}$ )<sub>2</sub> **74** in allen gängigen Solventien.



### 2.3 Synthese und Charakterisierung von 9-Ferrocenyl-9-borafluoren

Die Klasse der 9-Borafluorene ist seit 1959 bekannt.<sup>[103]</sup> Die meisten Derivate sind aufgrund des ausgedehnten konjugierten  $\pi$ -Systems intensiv gelb gefärbt. Die Synthese erfolgte anfangs über die Thermolyse von 2-Biphenylboranen, darstellbar aus 2-Lithium-biphenyl und Chlorboranen. Auf diese Weise ist es möglich, als Substituenten am Bor Alkylreste (Et, Pr, <sup>i</sup>Bu), die Phenylgruppe oder ein Chloratom einzuführen.<sup>[104]</sup> 1985 wurde eine neue Synthesestrategie für 9-Halo-9-borafluorene ausgehend von 2,2'-Biphenylquecksilber und Borhalogeniden veröffentlicht.<sup>[105]</sup> Das auf diesem Weg erhaltene 9-Brom-9-borafluoren konnte mit 2,4-Lutidin und Methanol in ein Methoxyderivat überführt werden.<sup>[105]</sup> Eine noch effizientere Darstellungsmethode für bromierte Borafluorene verläuft nach Gross et al. über das 9,9-Dimethyl-9*H*-9-silafluoren **75**,<sup>[106]</sup> welches mit Bortribromid **76** zur Zielverbindung **77** reagiert (Schema 17).<sup>[107]</sup>

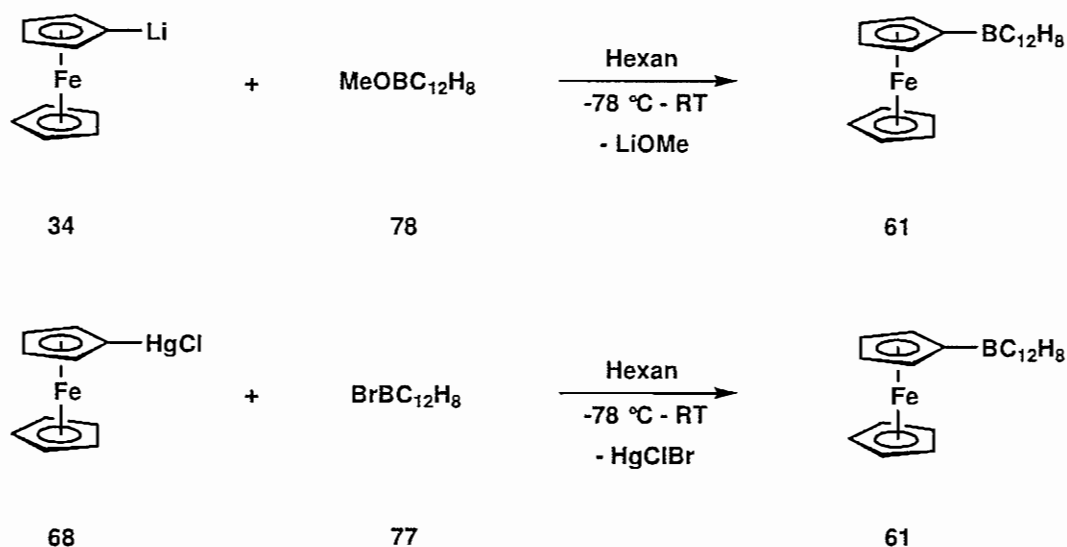


Schema 17: Umsetzung von Silafluoren **75** mit Bortribromid **76** zu 9-Brom-9-borafluoren **77** und Syntheserversuch zu 9-Ferrocenyl-9-borafluoren **61**.

Im ersten Darstellungsversuch für  $\text{FcBC}_{12}\text{H}_8$  **61** wurde – analog zur Synthese von  $\text{BrBC}_{12}\text{H}_8$  **77** –  $\text{Me}_2\text{SiC}_{12}\text{H}_8$  **75** mit  $\text{FcBBr}_2$  **37** versetzt (Schema 17). Die NMR-Spektren des Ansatzes wiesen jedoch auf ein komplexes Produktgemisch hin.

Als eine alternative Syntheseroute für 9-Ferrocenyl-9-borafluoren bieten sich das 9-methoxy- (**78**) und das 9-bromsubstituierte (**77**) 9-Borafluoren an, die entweder mit  $\text{FcLi}$  **34** oder  $\text{Fc(HgCl)}$  **68** zu  $\text{FcBC}_{12}\text{H}_8$  **61** umgesetzt werden sollten (Schema 18).

## 2. Mononukleare Systeme



Schema 18: Zwei verschiedene Darstellungsmethoden für 9-Ferrocenyl-9-borfluoren 61.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde sowohl die Darstellung von 9-Brom-9-borfluoren 77<sup>[108]</sup> optimiert als auch eine einfachere Syntheseroute für 9-Methoxy-9-borfluoren 78<sup>[109]</sup> gefunden. Für 77 bzw. 78 stimmen die Verschiebungen  $\delta$  in den NMR-Spektren mit den in der Literatur publizierten Werten überein.<sup>[105]</sup> Von 78 konnte die bisher noch unbekannte Kristallstruktur aufgeklärt werden (Abb. 15; monokline Raumgruppe  $P2_1/c$ ).<sup>[109]</sup>

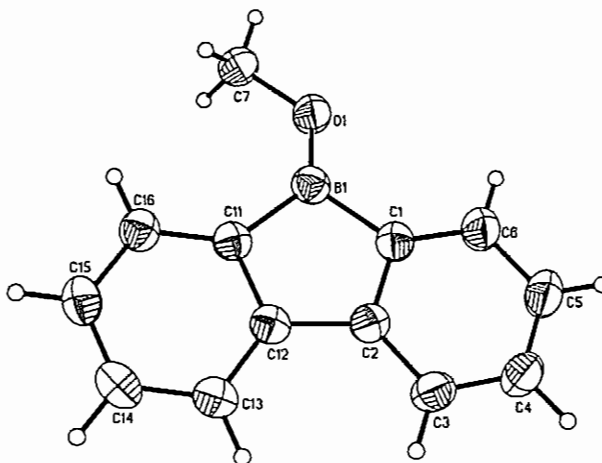


Abb. 15: Kristallstruktur von 9-Methoxy-9-borfluoren 78. Die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Es befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit, wobei nur eines davon gezeigt ist.

Das Boratom des Methoxyderivats **78** liegt mit einem Biphenylrest und einem Sauerstoffatom dreifach koordiniert vor. Die B(1)-O(1)-Bindungslänge beträgt 1.342(2) Å und der Winkel C(1)-B(1)-C(11) = 104.5(1)°. Letzterer ist deutlich kleiner als 120°, da die Phenylringe des 9-Borafluorenylrests durch die C(2)-C(12)-Bindung miteinander verknüpft sind und so ein planarer fünfgliedriger Ring erzeugt wird.

Die in Schema 18 oben dargestellte Reaktion zur Synthese von **61** über die lithiierte Ferrocenverbindung **34** und das 9-Methoxy-9-borafluoren **78** verläuft nicht selektiv. Im Gegensatz dazu erwies sich die zweite Route (Schema 18) über die Quecksilberverbindung **68** und 9-Brom-9-borafluoren **77** als hervorragend geeignet, da sie in guten Ausbeuten (75 %) kristallines 9-Ferrocenyl-9-borafluoren **61** liefert (Abb. 16).<sup>[109]</sup>

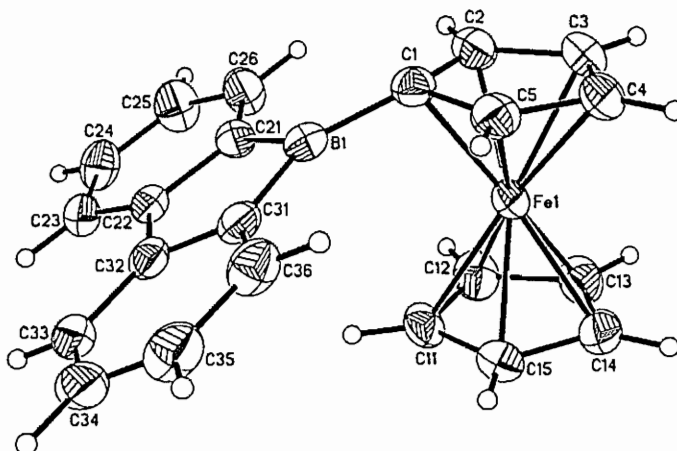


Abb. 16: Kristallstruktur von 9-Ferrocenyl-9-borafluoren **61**. Die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Es befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit, wobei nur eines davon gezeigt ist.

FcBC<sub>12</sub>H<sub>8</sub> **61** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* und enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Die Festkörperstruktur von **61** bestätigt die Dreifachkoordination des Boratoms an einen Ferrocenyl- und einen Biphenylrest. Der Winkel zwischen B(1) und den beiden ipso-Kohlenstoffatomen C(21) bzw. C(31) beträgt im Borafluorenylderivat **61** 103.0(2)° und ist im Vergleich zu dem entsprechenden C(21)-B(1)-C(31)-Winkel in FcBPh<sub>2</sub> **57** (116.5(3)°) deutlich gestaucht. Die exocyclische B-Cp-Bindung (B(1)-C(1) = 1.528(4) Å) ist ca. 0.065 Å kürzer als die beiden endocyclischen B-C-Bindungen (B(1)-C(21) =

1.592(4) Å; B(1)-C(31) = 1.593(4) Å). Innerhalb des Cp-Rings existieren zwei längere (C(1)-C(2) = 1.459(4) Å; C(1)-C(5) = 1.457(3) Å) und drei kürzere C-C-Bindungen (C(2)-C(3) = 1.422(4) Å; C(3)-C(4) = 1.425(4) Å; C(4)-C(5) = 1.419(4) Å).

Beim näheren Betrachten fällt auf, dass 9-Ferrocenyl-9-borafluoren **61** das Strukturmotiv eines Borols **79** enthält. Die kürzlich beschriebene Verbindung **80**<sup>[110, 111]</sup> repräsentiert dementsprechend ein eng verwandtes Vergleichssystem zu **61** (Abb. 17). In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, inwieweit das freie p-Orbital des Boratoms zur Delokalisierung der 4  $\pi$ -Elektronen des Borolgrundgerüsts beiträgt und dadurch ein elektronisch ungünstiges antiaromatisches System erzeugt.

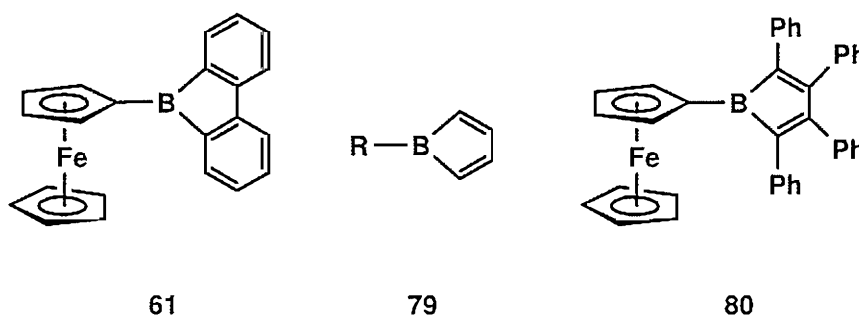


Abb. 17: 9-Ferrocenyl-9-borafluoren **61**, Borolgrundkörper **79** und tetraphenylsubstituiertes Borol **80**.

Das Problem der antiaromatischen Elektronenstruktur von Borolen stellt sich nicht mehr, sobald das p-Orbital des Borzentrums durch Adduktbildung mit einer Lewisbase blockiert wird. Aus diesem Grund sind Borole sehr starke Lewissäuren.<sup>[112]</sup> Wie in Kapitel 2 (2.1) erläutert, besitzt das Fe-Atom in Ferrocenylboranen den Charakter einer intramolekularen Lewisbase. Daher überrascht es nicht, dass Verbindung **80** (Abb. 17) einen besonders großen Abknickwinkel von  $\alpha^* = 29.4^\circ$  aufweist, der für eine ausgeprägte Fe-B-Wechselwirkung spricht.<sup>[110, 111]</sup>

Für 9-Ferrocenyl-9-borafluoren **61** konnten ebenfalls sehr große Abknickwinkel  $\alpha^*$  von  $17.1^\circ$  bzw.  $25.5^\circ$  für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit bestimmt werden. Im Vergleich zu anderen Verbindungen wie FcBPh<sub>2</sub> ( $\alpha^* = 13.0^\circ$ ), FcBMe<sub>2</sub> ( $\alpha^* = 13.0^\circ$ ),<sup>[113]</sup> FcB(Br)Me ( $\alpha^* = 13.7^\circ$ )<sup>[113]</sup> oder FcBBr<sub>2</sub> ( $\alpha^* = 17.7^\circ / 18.9^\circ$ )<sup>[101]</sup> kann man im Falle von FcBC<sub>12</sub>H<sub>8</sub> **61** daher auf eine stärkere Lewisacidität schließen.

Mittels cyclovoltammetrischer Messungen an **61** konnte für den Fe(II)/Fe(III)-Übergang ein Potentialwert von  $E_{1/2} = 0.01$  V ermittelt werden (Abb. 18). Vergleicht man diesen mit dem Redoxpotential von FcBMe<sub>2</sub> ( $E_{1/2} = 0.09$  V) oder FcBPh<sub>2</sub> ( $E_{1/2} = 0.15$  V), erkennt man, dass 9-Ferrocenyl-9-borafluoren am leichtesten zu oxidieren ist.

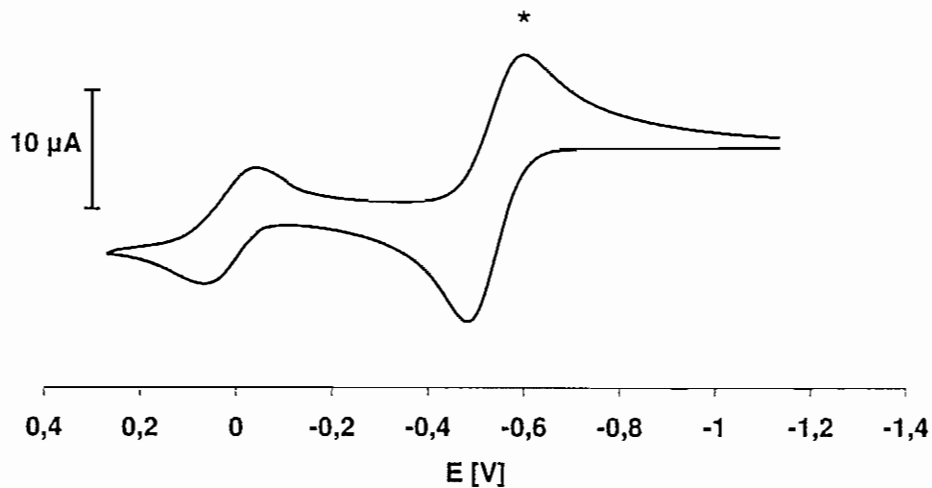


Abb. 18: Cyclovoltammogramm von FcBC<sub>12</sub>H<sub>8</sub> **61** im Potentialbereich von  $E = 0.3$  V bis  $E = -1.1$  V (RT, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.1 M NBu<sub>4</sub>[PF<sub>6</sub>],  $\nu = 0.1$  Vs<sup>-1</sup>, interner Standard: Decamethylferrocen (\*), Potentialangaben vs. FcH/FcH<sup>+</sup>).

Des Weiteren sind im CV von **61** zwei irreversible Redoxübergänge sichtbar, die dem 9-Borafluorenylrest zuzuordnen sind. Eine Redoxwelle liegt im anodischen Bereich bei  $E_{pa} = 1.35$  V und die andere im kathodischen Bereich bei  $E_{pc} = -2.19$  V (Abb. 19).

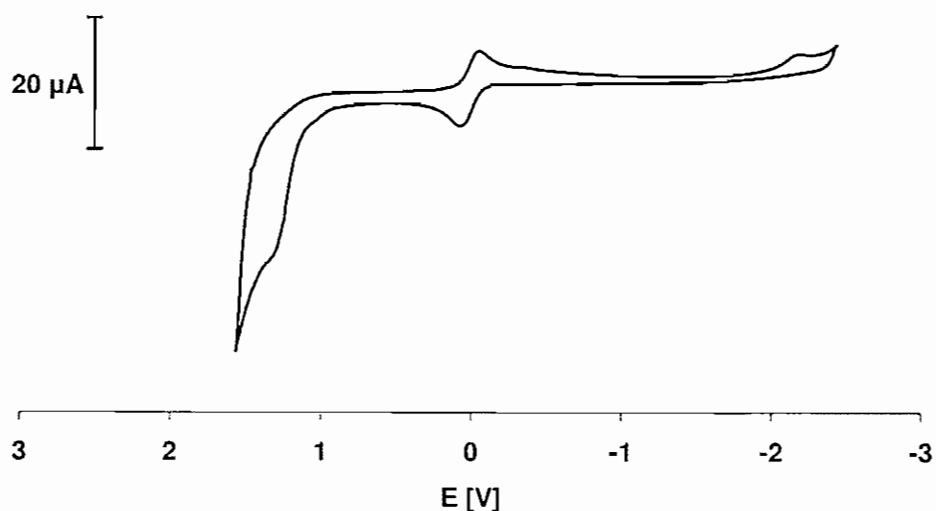


Abb. 19: Cyclovoltammogramm von FcBC<sub>12</sub>H<sub>8</sub> **61** im Potentialbereich von  $E = 1.6$  V bis  $E = -2.5$  V (RT, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.1 M NBu<sub>4</sub>[PF<sub>6</sub>],  $\nu = 0.1$  Vs<sup>-1</sup>, vs. FcH/FcH<sup>+</sup>).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **61** zeigt drei Resonanzen für den Ferrocenylrest ( $\delta$  3.77, 4.57, 4.73) und vier für den Borafluorenylliganden ( $\delta$  7.10, 7.21, 7.45, 7.69) mit einem Integralverhältnis  $\text{Fc} : \text{C}_{12}\text{H}_8 = 1 : 1$ . Lässt man eine NMR-Probe von  $\text{FcBC}_{12}\text{H}_8$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  an Luft offen stehen, beobachtet man einen Farbumschlag von dunkelrot nach orange. Beim erneuten Vermessen der Probe ist nun im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum neben dem Signalsatz des Edukts ein zweiter zu erkennen, der vermutlich einer oxidierten  $\text{FcBC}_{12}\text{H}_8$ -Spezies zuzuordnen ist ( $\delta(^1\text{H}) = 3.97$  (5H, s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 4.14, 4.24 ( $2 \times 2\text{H}$ ,  $2 \times$  br,  $2 \times \text{C}_5\text{H}_4$ ); 6.95 – 7.83 (8H, mult, Borafluorenyl)). Bei weiterer Lagerung der Lösung von **61** an Luft erfolgt ein Farbumschlag von orange nach gelb. Die Signale von  $\text{FcBC}_{12}\text{H}_8$  sind anschließend vollständig verschwunden und nur noch die Resonanzen der neu entstandenen Verbindung zu sehen. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum weist zwei Signale bei 47.2 ppm und 30.1 ppm auf (Integralverhältnis 1 : 0.4; vgl. **61**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 53.0$ ). Massenspektren der gelben Lösung zeigen im ESI<sup>+</sup>-Modus zwei Peaks bei  $m/z = 365$  und 380, die sich vom Molekulargewicht von  $\text{FcBC}_{12}\text{H}_8$  **61** (MW = 348.02 g/mol) um etwa 16 bzw. 32 Masseneinheiten unterscheiden, was für den „Einschub“ von einem bzw. zwei Sauerstoffatom(en) spricht.

Allgemein ist bekannt, dass Trialkylborane Autoxidationsreaktionen mit Sauerstoff eingehen.<sup>[114, 115]</sup> Beispielsweise reagiert Trimethylboran spontan an Luft zu den Hauptprodukten Methoxydimethylboran und Hydroxydimethylboran. Für den Verlauf der Redoxreaktion wird ein radikalischer Mechanismus über ein Peroxid  $\text{MeOOBMe}_2$  als Zwischenstufe postuliert.

Um das bei  $\text{FcBC}_{12}\text{H}_8$  **61** beobachtete Phänomen hinsichtlich der Reaktion mit Sauerstoff aufzuklären, wurde **61** jeweils reinem Sauerstoff, getrockneter Luft oder feuchter Luft ausgesetzt. Nur die Versuche mit feuchter Luft führten zu einem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mit dem oben beschriebenen Signalsatz. Bisher ist es allerdings nicht gelungen, das entstandene Produkt zu kristallisieren und mittels Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren.

In weiterführenden Experimenten sollte die Verbindung  $\text{FcBC}_{12}\text{H}_8$  **61** mit  $\text{FcBPh}_2$  **57** und  $\text{PhBC}_{12}\text{H}_8$  **81** bezüglich der Reaktivität gegenüber feuchter Luft verglichen werden. 9-Phenyl-9-borafluoren ist eine literaturbekannte Verbindung,<sup>[116]</sup> deren Kristallstruktur im Rahmen dieser Arbeit bestimmt werden konnte (Abb. 20; monokline Raumgruppe  $P2_1/c$ ).<sup>[109]</sup>

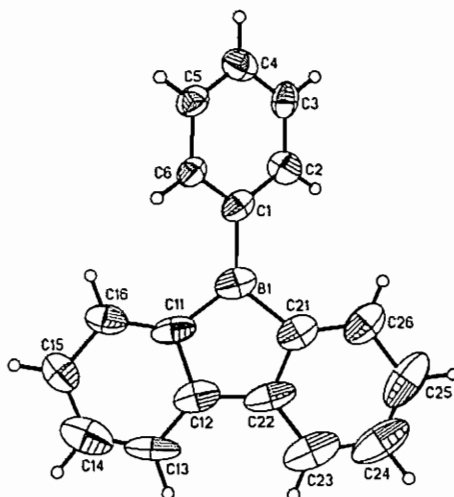


Abb. 20: Kristallstruktur von  $\text{PhBC}_{12}\text{H}_8$  **81**. Die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Es befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit, wobei nur eines davon gezeigt ist.

Das Boratom in 9-Phenyl-9-borafluoren **81** ist trigonal-planar an einen Phenyl- und einen Biphenylrest gebunden. Für den Dihedralwinkel zwischen dem Borafluorenyl-liganden und dem Phenylring konnte ein Wert von  $39.2^\circ$  (bzw.  $32.8^\circ$ ) ermittelt werden. Im Vergleich dazu erhält man für  $\text{FcBC}_{12}\text{H}_8$  **61** einen Winkel zwischen dem bor-gebundenen Cp-Ring und dem Borafluorenylrest von  $28.9^\circ$  (bzw.  $21.1^\circ$ ). Hierbei ist festzustellen, dass im Falle von **61** der Dihedralwinkel nicht durch eine Verdrillung um die B-C-Bindung, sondern durch die Abknickung verursacht wird. Im Gegensatz zu **61** ist bei **81** die exocyclische B-Ph-Bindungslänge ( $\text{B}(1)\text{-C}(1) = 1.577(10) \text{ \AA}$ ) ähnlich zu den beiden endocyclischen B-C-Bindungslängen ( $\text{B}(1)\text{-C}(11) = 1.573(13) \text{ \AA}$ ;  $\text{B}(1)\text{-C}(21) = 1.606(12) \text{ \AA}$ ).

Im Cyclovoltammogramm von 9-Phenyl-9-borafluoren **81** erkennt man für den Borafluorenylrest eine irreversible Redoxwelle im anodischen Bereich (Abb. 21, oben:  $E_{\text{pa}} = 1.51 \text{ V}$ ) und eine im kathodischen (Abb. 21, unten:  $E_{\text{pc}} = -2.06 \text{ V}$ ). Die beiden  $E_{\text{pa}}$ - und  $E_{\text{pc}}$ -Werte lassen sich gut mit denen von  $\text{FcBC}_{12}\text{H}_8$  **61** ( $E_{\text{pa}} = 1.35 \text{ V}$ ;  $E_{\text{pc}} = -2.19 \text{ V}$ ) vergleichen.

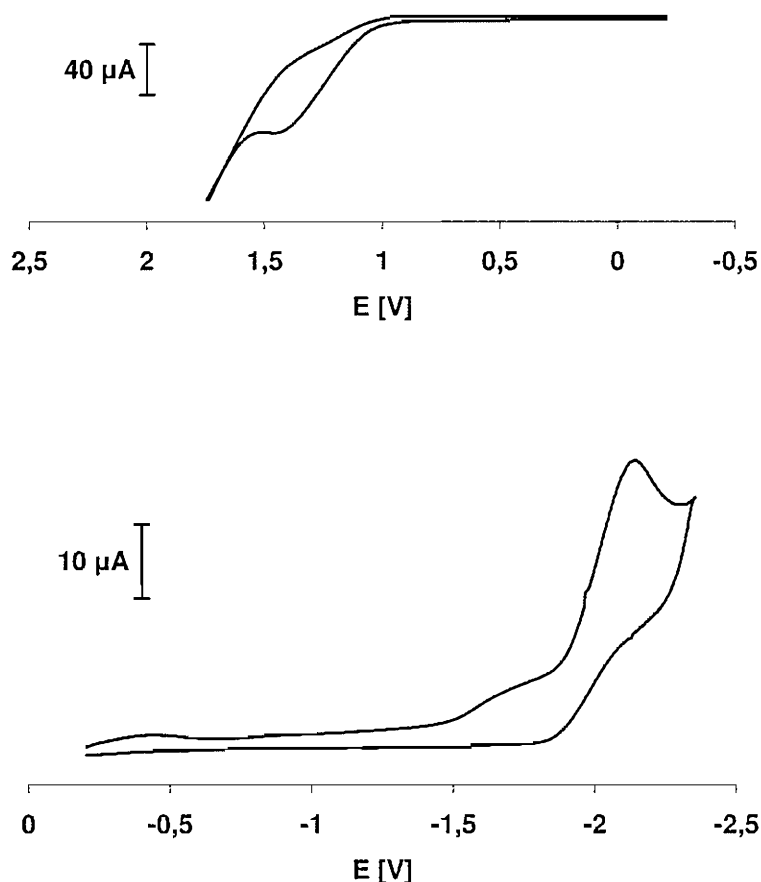


Abb. 21: Cyclovoltammogramme von PhBC<sub>12</sub>H<sub>8</sub> **81** im anodischen (oben) und kathodischen (unten) Bereich (RT, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.1 M NBu<sub>4</sub>[PF<sub>6</sub>],  $\nu = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$ , vs. FcH/FcH<sup>+</sup>).

Die drei Verbindungen FcBC<sub>12</sub>H<sub>8</sub> **61**, FcBPh<sub>2</sub> **57** und PhBC<sub>12</sub>H<sub>8</sub> **81** wurden hinsichtlich ihrer Reaktivität miteinander verglichen, indem sie jeweils unter Luftausschluss in getrocknetem und entgastem C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht wurden. In einem Zeitabstand von 10 Minuten erfolgte jeweils die Aufnahme eines Spektrums. Zwischen den Messungen wurde mit Hilfe einer Spritze Luft in die NMR-Röhrchen injiziert. Das Fazit dieser Versuchsreihe war, dass die Signale, die von FcBC<sub>12</sub>H<sub>8</sub> **61** stammen, im Zuge der Reaktion abnahmen und die auf Seite 31 beschriebenen anwuchsen, was auf eine Reaktion von **61** mit Luft hindeutet. Im Vergleich dazu wiesen die Spektren der Verbindungen FcBPh<sub>2</sub> **57** und PhBC<sub>12</sub>H<sub>8</sub> **81** auf komplexe Produktgemische hin. Im Falle von **57** entstand eine signifikante Menge an Ferrocen.

Auf der Basis der bisherigen Erkenntnisse bleibt unklar, ob die Reaktion von **61** mit Luft auf die Einwirkung von O<sub>2</sub> oder von H<sub>2</sub>O zurückzuführen ist. Daher wurde im

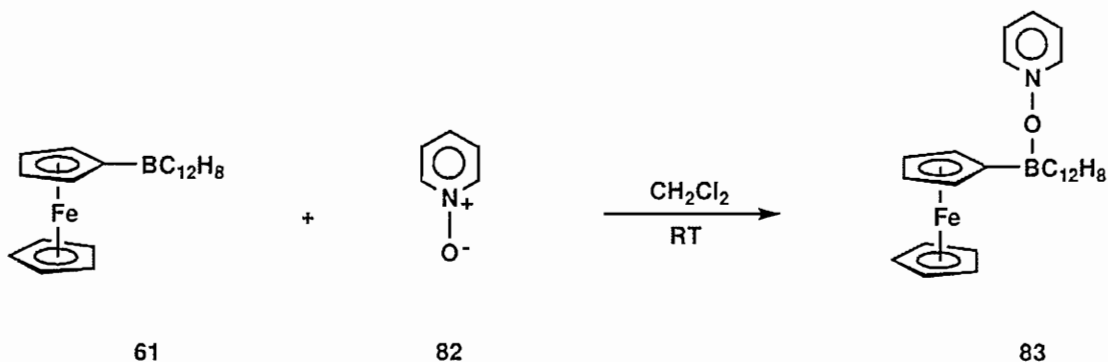


Folgenden 9-Ferrocenyl-9-borafluoren **61** mit Pyridin-N-oxid umgesetzt, welches zwar eine Sauerstoff-Einschubreaktion, aber keine Hydrolyse bewirken kann.

### 2.3.1 Adduktbildung von 9-Ferrocenyl-9-borafluoren mit Pyridin-N-oxid

Wasserfreie N-Oxide tertiärer Amine (z. B. Trimethylamin-N-oxid, Pyridin-N-oxid) vermögen Organoborane glatt und vollständig zu oxidieren.<sup>[117, 118]</sup> So kann ein Trialkylboran  $BR_3$  stufenweise zunächst in einen Borinsäureester  $R_2BOR$ , dann in einen Boronsäureester  $RB(OR)_2$  und schließlich in einen Borsäureester  $B(OR)_3$  überführt werden. Die Insertionsreaktion in diese drei BC-Bindungen verlaufen aufgrund der abgestuften Lewisacidität der Borane mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten.

Versetzt man das Ferrocenylboran  $FcBC_{12}H_8$  **61** bei RT mit Pyridin-N-oxid **82**, wird **61** nicht oxidiert, sondern man gelangt zu einem Lewissäure-Base-Addukt **83** (Schema 19).<sup>[109]</sup>



Schema 19: Reaktion von 9-Ferrocenyl-9-borafluoren **61** mit Pyridin-N-oxid **82**.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **83** liegen die Verschiebungen der Signale in den erwarteten Bereichen, wobei sich ein Integralverhältnis des Ferrocenylrests zum koordinierten Pyridin-N-oxid und dem Borafluorenylsubstituenten von 1 : 1 : 1 ergibt. Im Gegensatz zu **61** erzeugen die Protonen des 9-Borafluorenylrests bei **83** jedoch wesentlich komplexere Multipletts. Die Koordination des Pyridin-N-oxids führt zu einer Abschirmung des Boratoms von **83** ( $\delta(^{11}\text{B}) = 12.7$ ) und bewirkt im Vergleich zu  $FcBC_{12}H_8$  **61** ( $\delta(^{11}\text{B}) = 53.0$ ) eine Hochfeldverschiebung des  $^{11}\text{B-NMR}$ -Signals.

Bei Verbindung **83** (Abb. 22; monokline Raumgruppe  $P2_1/n$ ) koordiniert das Sauerstoffatom des Pyridin-N-oxids an das Boratom des 9-Ferrocenyl-9-borafluorens. Die B(1)-O(1)-Bindungslänge beträgt 1.561(2) Å und der Winkel B(1)-O(1)-N(41) = 116.1(1)°. Der Abknickwinkel  $\alpha^*$  im Pyridin-N-oxid-Addukt **83** nimmt einen negativen Wert an (-2.3°), was bedeutet, dass eine Abwinkelung des Borafluorenylrests vom Eisenzentrum weg stattfindet. Für den Dihedralwinkel zwischen dem borgebundenen Cp-Ring und dem Borafluorenylliganden wurden 69.0° ermittelt. Im Gegensatz zu FcBC<sub>12</sub>H<sub>8</sub> **61** ist bei **83** weder ein deutlicher Unterschied zwischen den exocyclischen und endocyclischen B-C-Bindungslängen festzustellen (B(1)-C(1) = 1.611(2) Å; B(1)-C(21) = 1.635(2) Å; B(1)-C(31) = 1.635(2) Å) noch eine signifikante Abweichung der C-C-Bindungslängen innerhalb des Cp-Rings untereinander (1.424(2) Å – 1.440(2) Å).

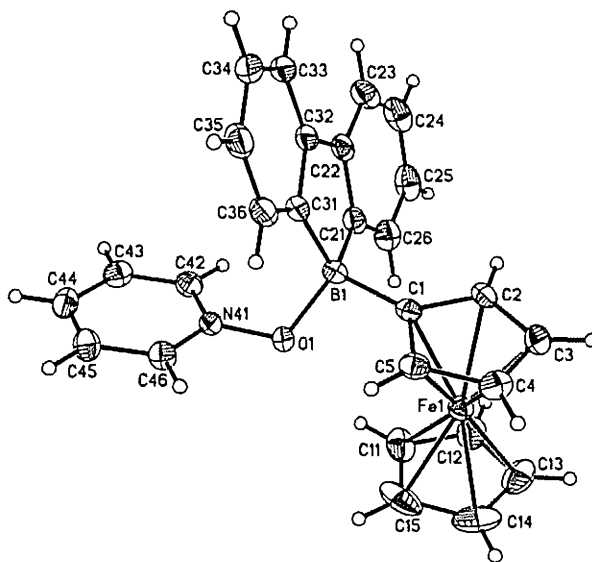


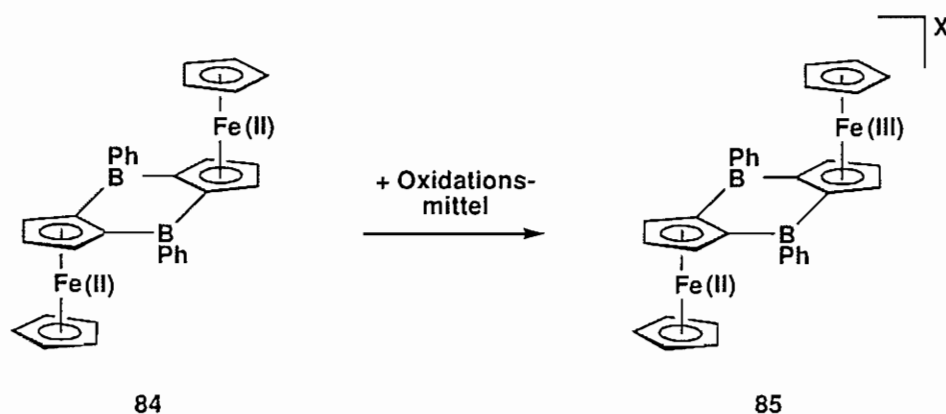
Abb. 22: Kristallstruktur von Addukt **83**. Die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ausgehend von dem Pyridin-N-oxid-Addukt **83** wurden mehrere Versuche unternommen, einen Einschub des Sauerstoffatoms in eine der drei BC-Bindungen zu erreichen. Sowohl Erwärmen als auch Bestrahlen der Probe führte jedoch lediglich zu einem unübersichtlichen Produktgemisch.

### 2.3.2 Fe(II)-Oxidation von 9-Ferrocenyl-9-borafluoren

In den vergangenen Kapiteln wurde die Oxidation von 9-Ferrocenyl-9-borafluoren **61** im Sinne des Einbaus von Sauerstoffatomen besprochen. Dieses Kapitel widmet sich nun der Einelektronenoxidation am Fe-Zentrum.

Ein charakteristisches Merkmal für stark lewissaure Ferrocenylborane ist der Abknickwinkel  $\alpha^*$  (siehe Kapitel 2, 2.1). Dieser ist auf eine delokalisierte Fe-B-Wechselwirkung unter Einbeziehung des  $C_{\text{ipso}}$ -Atoms am Cp-Liganden zurückzuführen, welche eine räumliche Annäherung des elektronenarmen Boratoms an das elektronenreiche Eisenatom bewirkt. Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen in Kooperation mit M. Holthausen belegen, dass sich der Abknickwinkel der Borylgruppe in der hypothetischen Stammverbindung  $\text{FcBH}_2$  bei der  $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$ -Oxidation von  $25.1^\circ$  auf  $5.0^\circ$  verringert und einhergehend damit die Elektronendichte nicht nur am Fe-, sondern auch am B-Atom abnimmt.<sup>[113]</sup> Jäkle et al. konnten diesen Effekt experimentell bestätigen, indem sie den Diboracyclus **84** mit verschiedenen Oxidationsmitteln (z. B. Iod, Silberhexafluorophosphat, Silberhexafluorantimonat) versetzten und auf diese Weise zur gemischt-valenten Spezies **85** gelangten (Schema 20).<sup>[119, 120]</sup>

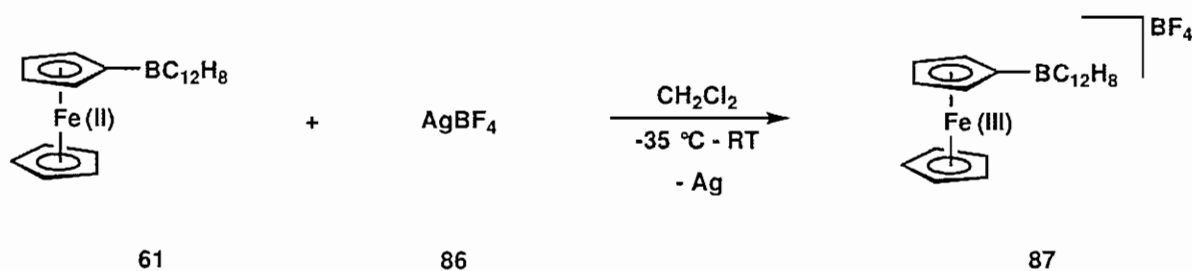


Schema 20: Oxidation von Diboracyclus **84** zur gemischt-valenten Spezies **85**.

Die Neutralverbindung **84** besitzt einen Abknickwinkel  $\alpha^* = 15.9^\circ$ . Oxidiert man **84** mit Silbertetrafluorophosphat, beobachtet man für die Fe(II)-Gruppe von **85** ( $\text{X} = \text{PF}_6$ ) einen Abknickwinkel von  $22.7^\circ$  und für die Fe(III)-Einheit einen von  $8.8^\circ$  (bzw. für das

zweite kristallographisch unabhängige Molekül in der asymmetrischen Einheit  $\alpha^* = 19.0^\circ$  und  $12.5^\circ$ ).

Versetzt man 9-Ferrocenyl-9-borafluoren **61** mit Silbertetrafluorborat **86**, erhält man die oxidierte Spezies **87** (Schema 21).<sup>[109]</sup>



Schema 21: Oxidation von  $\text{FcBC}_{12}\text{H}_8$  **61** mit  $\text{AgBF}_4$  **86**.

$[\text{FcBC}_{12}\text{H}_8][\text{BF}_4]$  **87** konnte aufgrund der paramagnetischen Natur des Fe(III)-Ions nicht NMR-spektroskopisch untersucht werden. Mittels Röntgenstrukturanalyse gelang jedoch eine Charakterisierung der Verbindung auf kristallographischem Wege. Die Festkörperstruktur von **87** ist in Abbildung 23 gezeigt (monokline Raumgruppe  $P2_1/c$ ).

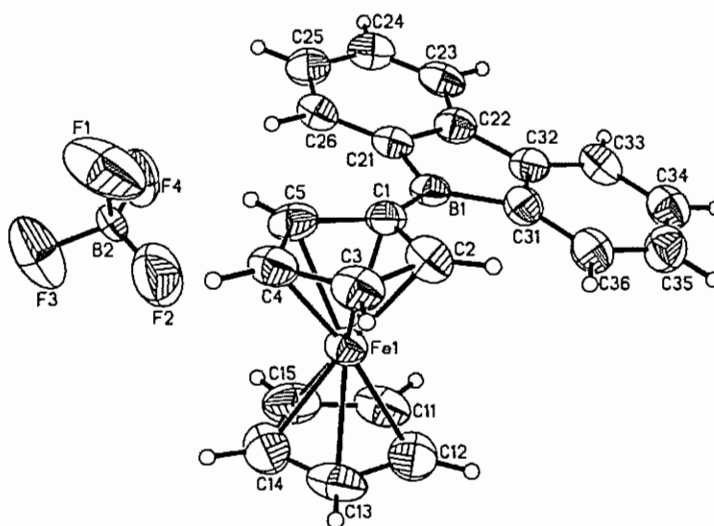


Abb. 23: Kristallstruktur von  $[\text{FcBC}_{12}\text{H}_8][\text{BF}_4]$  **87**. Die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das strukturell herausragendste Merkmal von **87** stellt  $\alpha^*$  dar. Ähnlich wie bei **85** bewirkt die Abgabe eines Elektrons des Eisens eine Schwächung der Fe-B-

Wechselwirkung, welche sich in der Verminderung des Abknickwinkels  $\alpha^*$  von  $25.5^\circ$  /  $17.1^\circ$  (**61**) auf  $6.3^\circ$  (**87**) bemerkbar macht. In Abbildung 24 ist die Veränderung von  $\alpha^*$  vor (weiß,  $\alpha^* = 25.5^\circ$ ) und nach (schwarz,  $\alpha^* = 6.3^\circ$ ) der Oxidation von  $\text{FcBC}_{12}\text{H}_8$  veranschaulicht.

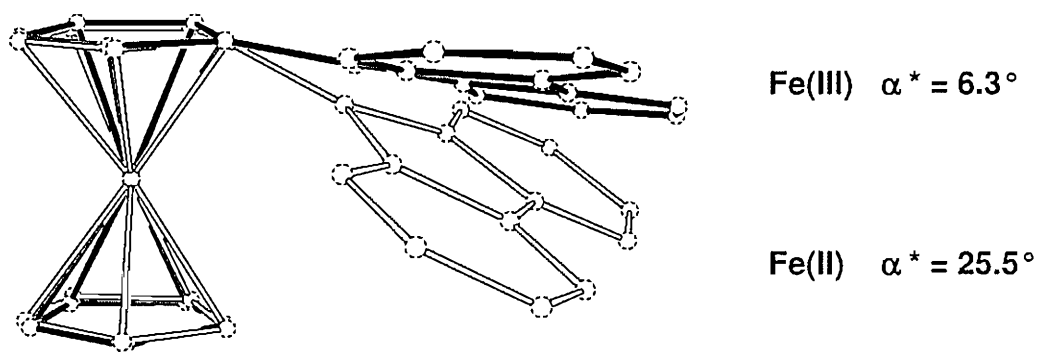
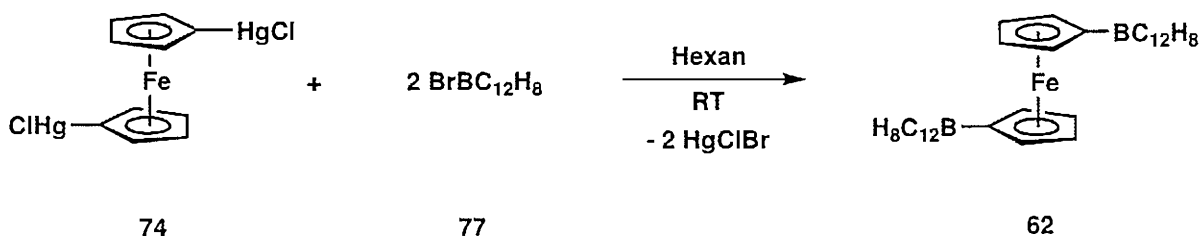


Abb. 24: Veränderung des Abknickwinkels  $\alpha^*$  bei der  $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$ -Oxidation von  $\text{FcBC}_{12}\text{H}_8$ . Das Gegenion  $[\text{BF}_4]^-$  der Verbindung **87** sowie das zweite kristallographisch unabhängige Molekül in der asymmetrischen Einheit von **61** sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

#### 2.4 Versuch zur Synthese von 1,1'-Bis(9-borafuorenyl)ferrocen

In Analogie zur Darstellung von  $1,1'\text{-fc}(\text{BPh}_2)_2$  **58** wurde  $1,1'\text{-fc}(\text{HgCl})_2$  **74** mit zwei Äquivalenten  $\text{BrBC}_{12}\text{H}_8$  **77** versetzt, um  $1,1'\text{-fc}(\text{BC}_{12}\text{H}_8)_2$  **62** zu erhalten (Schema 22).



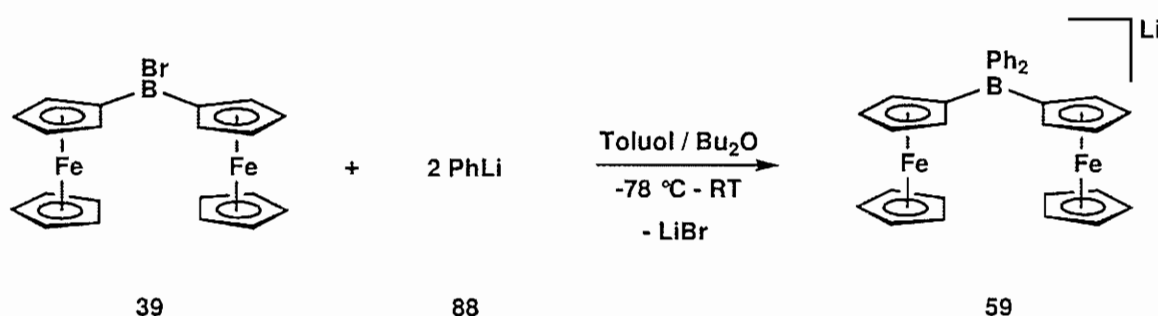
Schema 22: Syntheseversuch zur Darstellung von  $1,1'\text{-fc}(\text{BC}_{12}\text{H}_8)_2$  **62**.

Das Problem liegt wiederum in der schlechten Löslichkeit der Quecksilberverbindung  $1,1'\text{-fc}(\text{HgCl})_2$  **74**. Im Gegensatz zu  $1,1'\text{-Bis}(\text{diphenylboryl})\text{ferrocen}$  ist in diesem Fall keine Isolierung des Produkts **62** gelungen.

### 3. Dinukleare Systeme und Multidecker-Sandwichkomplexe

#### 3.1 Synthese und Charakterisierung von (Diferrocenyl)(diphenyl)borat

Die Darstellung von  $\text{Li}[\text{Fc}_2\text{BPh}_2]$  **59** erfolgte ausgehend von  $\text{Fc}_2\text{BBr}$  **39** und zwei Äquivalenten  $\text{PhLi}$  **88** in Dibutylether (Schema 23).<sup>[100, 121]</sup>



Schema 23: Synthese von (Diferrocenyl)(diphenyl)borat **59**.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **59** erkennt man drei Ferrocenyl- ( $\delta$  3.61, 3.87, 4.07) und drei Phenyl-Resonanzen ( $\delta$  6.71, 6.85, 7.27) sowie vier Signale für ein Dibutylethermolekül. Das Integralverhältnis  $\text{Fc} : \text{Ph} : \text{OBu}_2$  beträgt 2 : 2 : 1. Im  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum von **59** ist eine scharfe Resonanz bei -11.8 ppm zu finden, welche die Vierfachkoordination des Boratoms bestätigt.<sup>[122]</sup>

Bei **59** handelt es sich um ein Tetraorganylborat mit zwei Phenyl- und zwei Ferrocenylliganden. Da sich unsere Gruppe für Multidecker-Sandwichkomplexe des Ferrocens interessiert, stellte sich die Frage, ob im Falle eines Kontaktionenpaars  $\text{Li}[\text{Fc}_2\text{BPh}_2]$  das Lithiumkation zwischen den beiden Phenylresten, einem Phenyl- und einem Cp-Ring oder zwischen zwei Cyclopentadienylsubstituenten koordiniert vorliegt (Abb. 25).

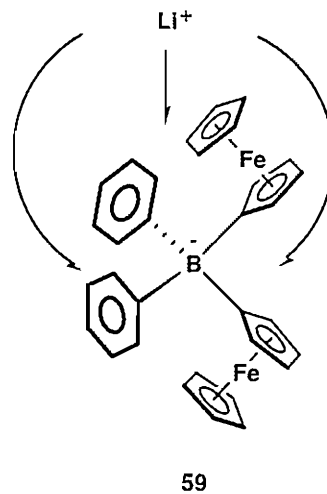


Abb. 25: Mögliche Koordinationsmodi des Lithiumkations in einem Kontaktionenpaar  $\text{Li}[\text{Fc}_2\text{BPh}_2]$  **59**.

Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen am  $\text{Li}^+\cdots\eta^5(\text{Ferrocen})$ -Komplex und am  $\text{Li}^+\cdots\eta^6(\text{Benzol})$ -Komplex, die eine höhere Affinität des Lithiumions zum Ferrocen vorhersagen, wurden in Kooperation mit J. Ugalde durchgeführt.<sup>[123]</sup> Zur experimentellen Überprüfung dieser Vorhersage sollte **59** nunmehr mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. Um die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung eines Kontaktionenpaars zu maximieren, wurde **59** aus dem wenig koordinierenden Lösungsmittel Toluol kristallisiert (**59a**, Abb. 26).

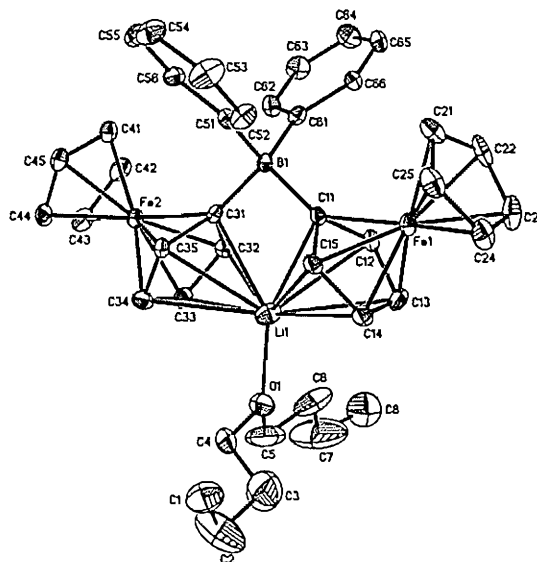


Abb. 26: Kristallstruktur von  $\text{Li}(\text{OBu}_2)[\text{Fc}_2\text{BPh}_2]$  **59a**. Die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Bei dem so erhaltenen Kontaktionenpaar  $\text{Li}(\text{OBU}_2)[\text{Fc}_2\text{BPh}_2]$  **59a** (orthorhombische Raumgruppe  $Pbca$ ) wird das Lithiumkation vom Sauerstoffatom eines Dibutylethermoleküls und zwei borgebundenen Cyclopentadienylsubstituenten umgeben. Für die Abstände von  $\text{Li}^+$  zu den Schwerpunkten der Cp-Ringe ergeben sich Werte von  $\text{Li}(1)\text{-COG}(\text{Cp}(\text{C}(11))) = 2.224 \text{ \AA}$  und  $\text{Li}(1)\text{-COG}(\text{Cp}(\text{C}(31))) = 2.231 \text{ \AA}$ . Die Bindungslängen des Lithiumions zu den Ferrocenyl-Kohlenstoffatomen C(11) bis C(15) bzw. C(31) bis C(35) liegen in einem Bereich von  $2.316(11) \text{ \AA}$  bis  $2.751(12) \text{ \AA}$  im Einklang mit einer annähernden  $\eta^5$ -Koordination des Lithiumkations an das jeweilige  $\pi$ -System der beiden Cp-Ringe. Der Winkel zwischen dem Boratom und den ipso-Ferrocenyl-Kohlenstoffatomen C(11) sowie C(31) beträgt  $98.1(4)^\circ$  und ist damit signifikant kleiner als der Winkel zwischen dem Boratom und den ipso-Phenyl-Kohlenstoffatomen ( $\text{C}(51)\text{-B}(1)\text{-C}(61) = 109.6(4)^\circ$ ). Die beiden borgebundenen Cp-Ringe werden demnach durch das Lithiumion näher zusammengebracht, was auf eine  $\text{Li}^+\cdots\eta^5(\text{Ferrocenyl})$ -Wechselwirkung hinweist.

Um diese Schlussfolgerung zu überprüfen, wurde anschließend das entsprechende solvensseparierte Ionenpaar von **59** studiert. Versetzt man eine konzentrierte THF-Lösung von **59** mit Kronenether, kristallisiert nach wenigen Tagen bei  $-35 \text{ }^\circ\text{C}$  das Derivat  $\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2[\text{Fc}_2\text{BPh}_2]$  **59b** in der triklinen Raumgruppe  $P-1$  (Abb. 27).<sup>[121]</sup>

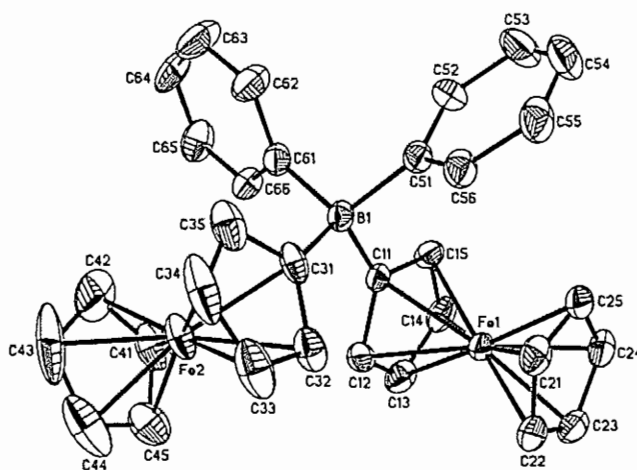


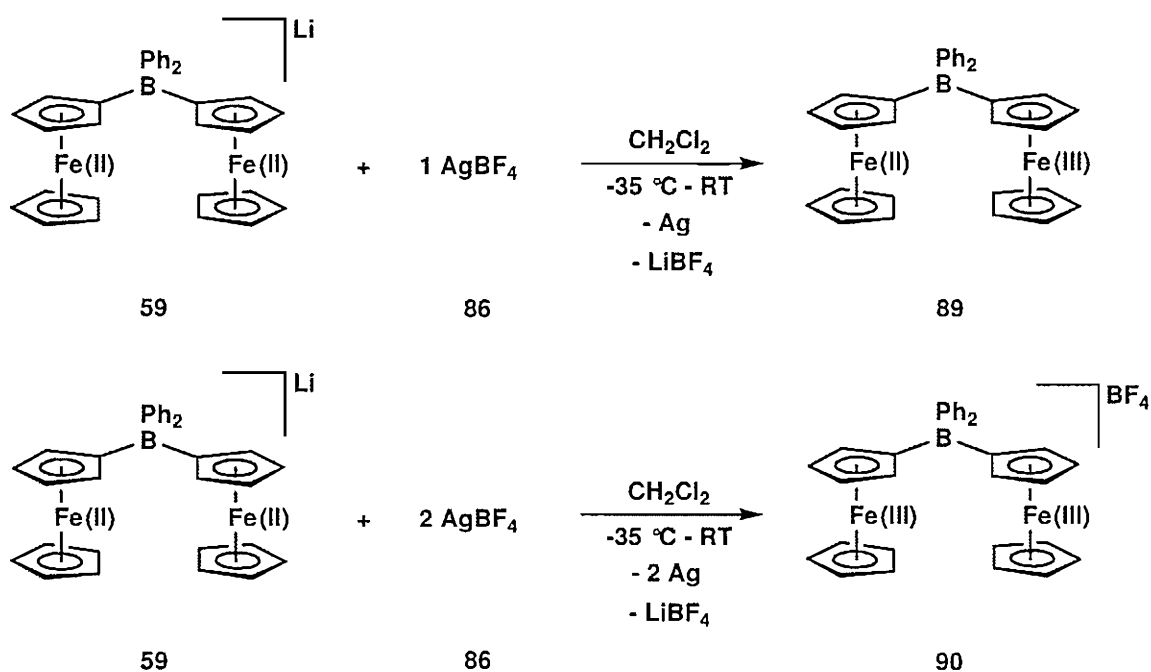
Abb. 27: Kristallstruktur von  $\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2[\text{Fc}_2\text{BPh}_2]$  **59b**. Die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Kation  $(\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2)^+$  und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.



Bei Verbindung **59b** unterscheiden sich die Winkel  $C(11)-B(1)-C(31) = 113.7(3)^\circ$  und  $C(51)-B(1)-C(61) = 109.3(3)^\circ$  nur geringfügig voneinander und liegen nahe am idealen Tetraederwinkel ( $109.5^\circ$ ). Im Vergleich zum Kontaktionenpaar  $Li(OBu_2)[Fc_2BPh_2]$  **59a** ist der Winkel  $C(11)-B(1)-C(31)$  in **59b** um  $15.6^\circ$  aufgeweitet. Des Weiteren sind die  $\alpha$ -Winkel  $COG(Cp(C(11))) - C(11) - B(1)$  und  $COG(Cp(C(31))) - C(31) - B(1)$  der ionenseparierten Verbindung **59b** mit  $173.8^\circ$  bzw.  $175.7^\circ$  näher am Idealwert von  $180^\circ$  als in **59a** ( $166.5^\circ$  bzw.  $165.6^\circ$ ).

Mit Hilfe der Kristallstrukturen von **59a** und **59b** ist der experimentelle Beweis gelungen, dass die Affinität von  $Li^+$  zu Ferrocen höher ist als die von  $Li^+$  zu Benzol.

Um eine Fe(II)-Oxidation im präparativen Maßstab zu erreichen, wurde das (Diferrocenyl)(diphenyl)borat **59** mit einem bzw. zwei Äquivalenten Silber-tetrafluorborat **86** versetzt. Abhängig von der gewählten Stöchiometrie sollte eine gemischt-valente Fe(II)/Fe(III)-Spezies **89** bzw. ein Fe(III)/Fe(III)-Komplex **90** generiert werden (Schema 24).



Schema 24: Oxidation von  $Li[Fc_2BPh_2]$  **59** mit 1 bzw. 2 Äquivalenten  $AgBF_4$  **86**.

Das Betain **89** erwies sich als rot-braunes Öl und **90** als blau-grüner Feststoff. Beide Verbindungen konnten aufgrund ihrer paramagnetischen Natur nicht NMR-spektroskopisch untersucht werden. Auch gelang in beiden Fällen keine Isolierung

kristallinen Materials, welches mittels Röntgenstrukturanalyse hätte charakterisiert werden können.

Aufgrund der Probleme mit der chemischen Oxidation von **59** wurde der Komplex mittels Coulometrie kontrolliert oxidiert und dabei sowohl cyclovoltammetrisch als auch UV-spektroskopisch untersucht.

Cyclovoltammetrische Messungen an **59** zeigen zwei reversible Fe(II)/Fe(III)-Redoxwellen mit dem Integralverhältnis 1 : 1, die jeweils einem Einelektronenübergang an einer Ferrocenyleinheit zugeordnet werden können (Abb. 28).

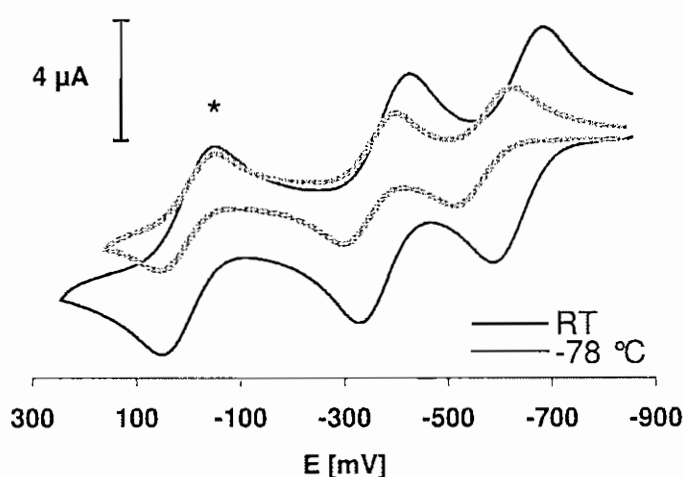


Abb. 28: Cyclovoltammogramme von Li[Fc<sub>2</sub>BPh<sub>2</sub>] **59** bei RT und bei -78 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.1 M NBu<sub>4</sub>[PF<sub>6</sub>],  $\nu = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$ , vs. FcH/FcH<sup>+</sup> (\*)).

Nimmt man ein CV von Li[Fc<sub>2</sub>BPh<sub>2</sub>] **59** bei -78 °C auf (Abb. 28, graue Linie), liegen die Redoxpotentiale  $E_{1/2}$  bei -0.35 V bzw. -0.57 V (vs. FcH/FcH<sup>+</sup>). Sie befinden sich damit weiter im anodischen Bereich als die Redoxpotentiale von Li[Fc<sub>2</sub>BMe<sub>2</sub>] **35** (-78 °C:  $E_{1/2} = -0.43 \text{ V}$  bzw. -0.64 V), was auf die größere Elektronegativität der Phenylsubstituenten im Vergleich zu den Methylgruppen zurückgeführt werden kann. Die Potentialdifferenz zwischen den Redoxwellen ist in beiden Komplexen **35** / **59** ähnlich und beträgt für **35**  $\Delta E_{1/2} = 210 \text{ mV}$  und für **59**  $\Delta E_{1/2} = 220 \text{ mV}$ .

Existieren in einem System zwei chemisch äquivalente Metallzentren, kann die Differenz der Redoxpotentiale als Maß für ihre elektronische Interaktion herangezogen werden. Die Klassifizierung, wie hoch der Grad der Kommunikation zwischen den Metalleinheiten ist, erfolgt nach einem von Robin und Day entworfenen Schema.<sup>[124]</sup> In Klasse-I-Verbindungen findet keine Wechselwirkung der Redoxzentren untereinander statt, sodass die Moleküle Eigenschaften der isolierten Hälften

aufweisen. In Systemen der Klasse II ist ein gewisses Maß an elektronischer Kommunikation zwischen den Metalleinheiten vorhanden, und bei Klasse III ist die Wechselwirkung stark ausgeprägt. Nach dieser Einteilung deuten die  $\Delta E_{1/2}$ -Werte der beiden Borate **35** und **59** auf eine moderate Wechselwirkung zwischen den Eisenzentren der Ferrocenylgruppen hin.

Der entscheidende Vorteil von  $\text{Li}[\text{Fc}_2\text{BPh}_2]$  **59** gegenüber  $\text{Li}[\text{Fc}_2\text{BMe}_2]$  **35** ist die verbesserte Stabilität. Cyclovoltammetrische Messungen an **59** konnten auch bei RT (Abb. 28, schwarze Linie) durchgeführt werden (**59** (RT):  $E_{1/2} = -0.38$  V bzw.  $-0.64$  V;  $\Delta E_{1/2} = 260$  mV), ohne dass die Fe(II)-Oxidation mit einer Zersetzung der Probe einherging wie es bei der CV-Messung von **35** bei RT der Fall war.

Bei der „Linear-Sweep-Voltammetrie“ (LSV) wird – wie bei der Cyclovoltammetrie – der Strom, der bei linearer Spannungsänderung durch eine stationäre Arbeitselektrode fließt, verfolgt. Der Unterschied zwischen beiden Methoden besteht darin, dass bei der cyclischen Voltammetrie die Spannung zum Ausgangspunkt zurückgeführt wird und bei der linearen Voltammetrie nicht. Trägt man die an den Elektroden angelegte Spannung gegen die Zeit auf, erhält man bei CV-Messungen einen dreiecksförmigen Spannungsverlauf. In beiden Voltammogrammen erscheinen die Stromsignale als Peaks, denen Redoxvorgänge zugrunde liegen. Im Gegensatz zum LSV erhält man bei der CV zwei Strompeaks (ein Peak für das im Hinlauf erhaltene Reduktions- bzw. Oxidationsprodukt und ein Peak für das im Rücklauf wieder oxidierte bzw. reduzierte Produkt). Aus beiden Voltammogrammen lassen sich die charakteristischen Größen  $E_{1/2}$  und  $\Delta E_{1/2}$  ableiten.

Die LSV-Messung an **59** (Abb. 29, oben) wurde bei negativen Potentialen begonnen, bei welchen jedoch kein kathodischer Strom (positives Vorzeichen) zu erkennen war. Vielmehr erhielt man einen anodischen Strom (negatives Vorzeichen), der bei ca.  $0 \mu\text{A}$  beginnt und bei  $-9 \mu\text{A}$  endet. Diese Beobachtung zeigt, dass alle Eisenatome der Ferrocenyleinheiten in **59** die Oxidationsstufe +II besitzen und im Zuge der elektrochemischen Messung zu Fe(III) oxidiert werden. Nach der coulometrischen Einelektronenoxidation von **59** zum Fe(II)/Fe(III)-Komplex wurde erneut ein LSV aufgenommen (Abb. 29, Mitte). Das Verhältnis des reduktiven Stroms zum oxidativen Strom ist 1 : 1, was das Vorliegen einer gemischt-valenten Spezies bestätigt. Erst wird ein Fe(III)-Ion zu Fe(II) reduziert, und anschließend folgt die Oxidation der

Ferrocenyl(II)-Gruppe. In Abbildung 29 unten ist das LSV nach einer kontrollierten Zweielektronenoxidation von **59** zu  $[\text{Fc}_2\text{BPh}_2]^+$  zu sehen. Der kathodische Strom (ca.  $8 \mu\text{A}$  bis  $0 \mu\text{A}$ ) bedeutet, dass zwei Fe(III)-Zentren vorhanden sind, die während der elektrochemischen Messung jeweils zu Fe(II) reduziert werden.

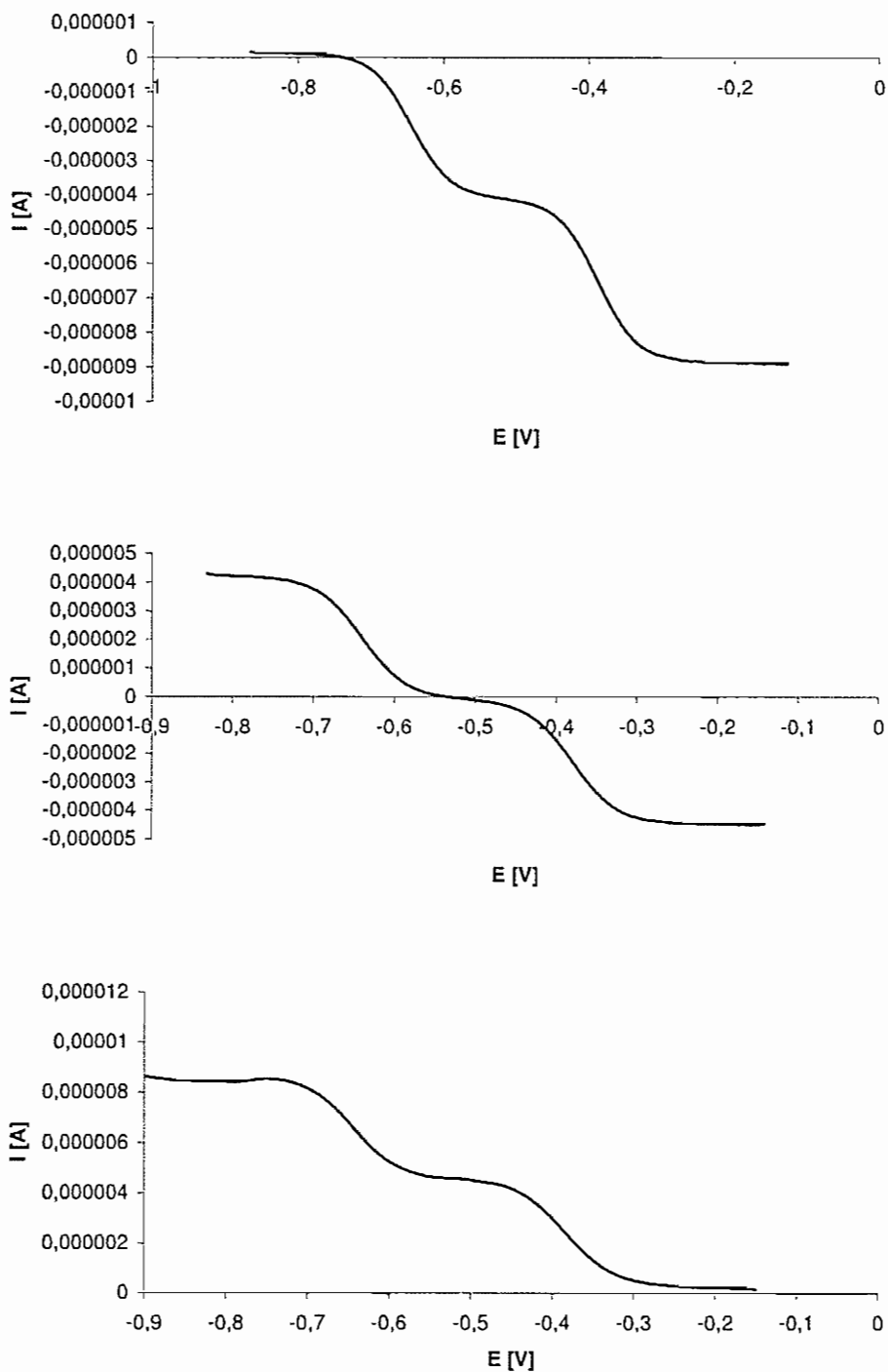


Abb. 29: Linear-Sweep-Voltammogramme des Fe(II)/Fe(II)- (oben), Fe(II)/Fe(III)- (Mitte) und Fe(III)/Fe(III)-Komplexes von **59** (unten) (RT,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $0.1 \text{ M NBU}_4[\text{PF}_6]$ ,  $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$ , vs.  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ ).

Während der Coulometrie an **59** wurden zusätzlich in-situ UV-Messungen durchgeführt (Abb. 30). Vor der Oxidation von  $\text{Li}[\text{Fc}_2\text{BPh}_2]$  **59** kann man im UV-Vis-Spektrum eine Absorptionsbande bei  $\lambda_{\text{max}} = 470$  nm finden, deren Wellenlänge in dem charakteristischen Bereich für spinierlaubte d-d-Übergänge am Eisen(II)-Zentrum liegt.<sup>[125]</sup> Nach Einelektronenoxidation zum gemischt-valenten Fe(II)/Fe(III)-Komplex sind zwei Banden, eine bei  $\lambda_{\text{max}} = 471$  nm und die andere bei  $\lambda_{\text{max}} = 698$  nm, zu sehen. Aufgrund der typischen Absorptionsbande für Ferriciniumionen  $\lambda_{\text{max}} = 635$  nm<sup>[79]</sup> kann die letztere Bande einem derartigen Fragment zugeordnet werden. Nach Zweielektronenoxidation an **59** zum Fe(III)/Fe(III)-Komplex zeigt das UV-Vis-Spektrum schließlich eine sehr breite Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 619$  nm.

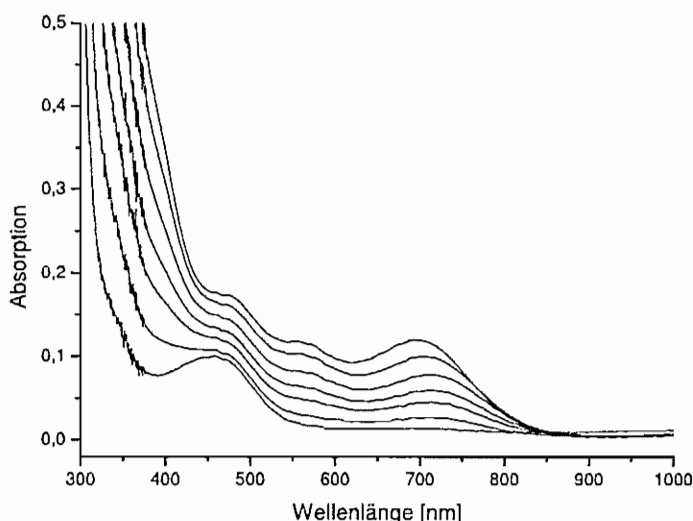


Abb. 30: UV-Vis-Spektren von  $\text{Li}[\text{Fc}_2\text{BPh}_2]$  **59** während der Coulometrie (RT,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0.1 M  $\text{NBu}_4[\text{PF}_6]$ ).

Hinweise für eine elektronische Kommunikation der Eisenzentren in gemischt-valenten Ferrocenkomplexen erhält man über Intervalence-Charge-Transfer-Banden (IVCT-Banden), die im nahen IR-Bereich (NIR-Bereich) liegen. Die UV-Vis-NIR-Spektren während der Coulometrie an **59** sind in Abbildung 31 zu sehen. Man erkennt keine Bande im nahen Infrarotbereich und erhält somit keinen Hinweis auf Ladungsübertragung zwischen den einzelnen Ferrocenyleinheiten. Die bei Verbindung **59** im CV beobachtete Wechselwirkung (RT:  $\Delta E_{1/2} = 260$  mV) zwischen den Eisenzentren muss daher hauptsächlich elektrostatischer Natur sein.

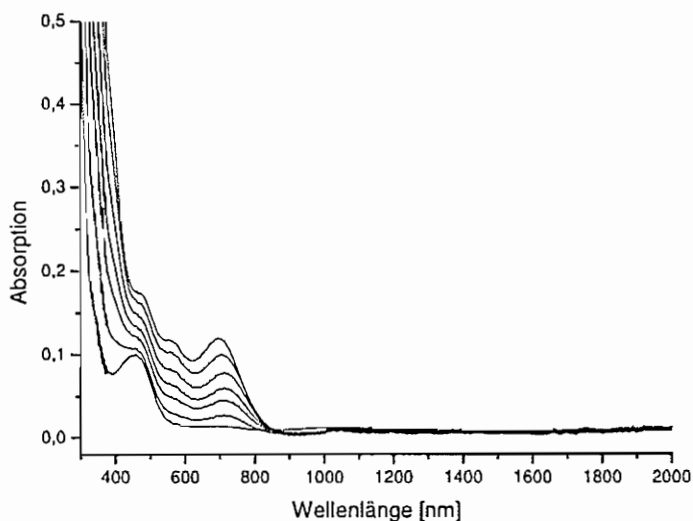
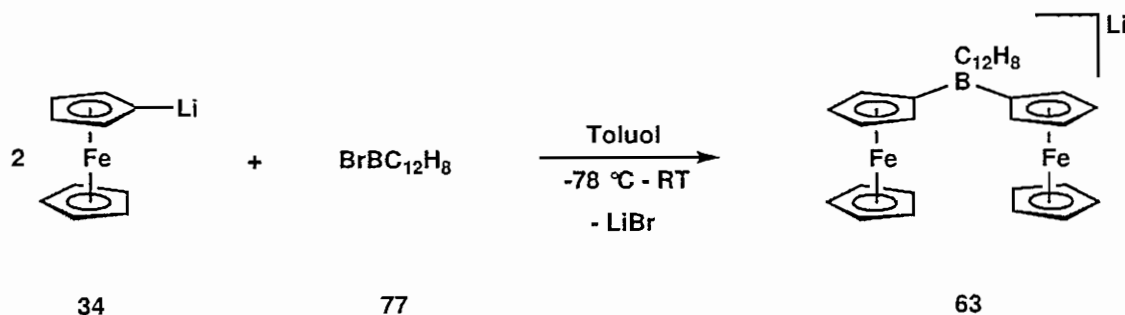


Abb. 31: UV-Vis-NIR-Spektren von  $\text{Li}[\text{Fc}_2\text{BPh}_2]$  **59** während der Coulometrie (RT,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0.1 M  $\text{NBu}_4[\text{PF}_6]$ ).

### 3.2 Synthese und Charakterisierung von 9,9-Diferrocenyl-9-boratafluoren

Die Tatsache, dass die wichtige gemischt-valente (**89**) bzw. vollständig oxidierte (**90**) Form von **59** nicht in kristalliner und analysenreiner Form zugänglich war, machte es notwendig, über eine noch weitergehende Stabilisierung des Molekülgerüsts nachzudenken. Eine Möglichkeit hierzu schien uns die Verknüpfung der beiden Phenylsubstituenten zu einem chelatisierenden Biphenylrest zu sein (vgl. **63**, Schema 25).

Die Darstellung von 9,9-Diferrocenyl-9-boratafluoren **63** erfolgte durch Umsetzung von zwei Äquivalenten Monolithioferrocen **34** mit 9-Brom-9-boratafluoren **77** (Schema 25).



Schema 25: Synthese von  $\text{Li}[\text{Fc}_2\text{BC}_{12}\text{H}_8]$  **63**.

Bei **63** erzeugen die Ferrocenylgruppen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum drei Resonanzen ( $\delta$  3.40, 3.74, 4.03) und der Borafluorenylsubstituent vier ( $\delta$  6.97, 7.02, 7.56, 7.84). Die chemische Verschiebung  $\delta$  ( $^{11}\text{B}$ ) von -12.3 ist charakteristisch für tetrakoordinierte Boratome.<sup>[122]</sup>

Kristallines  $\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2[\text{Fc}_2\text{BC}_{12}\text{H}_8]$  **63a** erhält man, indem man eine konzentrierte THF-Lösung von **63** mit Kronenether versetzt und einige Tage bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  lagert. Mittels Röntgenstrukturanalyse konnte die Festkörperstruktur des ionen-separierten Komplexes **63a** bestimmt werden (Abb. 32; trikline Raumgruppe  $P-1$ ).

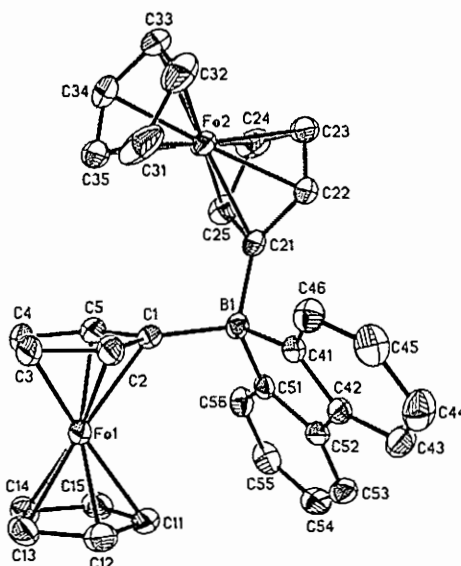


Abb. 32: Kristallstruktur von  $\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2[\text{Fc}_2\text{BC}_{12}\text{H}_8]$  **63a**. Die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Kation  $(\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2)^+$  und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Analog zu  $\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2[\text{Fc}_2\text{BPh}_2]$  **59b** weicht bei  $\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2[\text{Fc}_2\text{BC}_{12}\text{H}_8]$  **63a** der Winkel zwischen dem Boratom und den beiden ipso-Ferrocenyl-Kohlenstoffatomen C(1) sowie C(21) mit  $110.8(2)^\circ$  nur wenig vom idealen Tetraederwinkel ( $109.5^\circ$ ) ab (**59b**:  $\text{C}(11)\text{-B}(1)\text{-C}(31) = 113.7(3)^\circ$ ). Der Winkel zwischen B(1) und den beiden ipso-Kohlenstoffatomen des Borafluorenylgerüsts in **63a** ist ähnlich wie in den anderen Borafluorenylderivaten signifikant gestaucht ( $\text{C}(41)\text{-B}(1)\text{-C}(51) = 98.1(1)^\circ$ ).

Im Cyclovoltammogramm von **63** (Abb. 33) sind zwei reversible Fe(II)/Fe(III)-Redoxwellen bei  $E_{1/2} = -0.38$  V bzw.  $-0.61$  V (vs. FcH/FcH<sup>+</sup>) sichtbar, deren Redoxpotentiale nahezu identisch mit denen von Li[Fc<sub>2</sub>BPh<sub>2</sub>] **59** ( $E_{1/2} = -0.38$  V bzw.  $-0.64$  V) sind. Auch die Potentialdifferenzen zwischen den beiden Redoxwellen sind bei den Verbindungen **59** und **63** ähnlich (**59**:  $\Delta E_{1/2} = 260$  mV; **63**:  $\Delta E_{1/2} = 230$  mV). Wie beim phenylsubstituierten Derivat **59** ist es auch beim Borafluorenylkomplex **63** problemlos möglich, die Messungen der CVs bei RT durchzuführen.

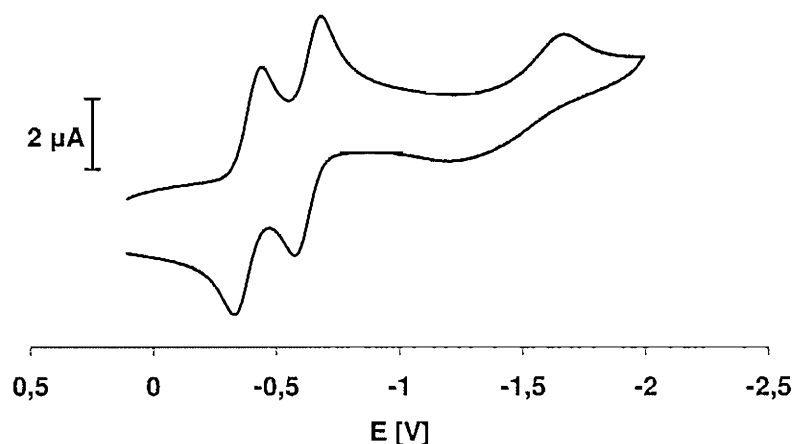


Abb. 33: Cyclovoltammogramm von Li[Fc<sub>2</sub>BC<sub>12</sub>H<sub>8</sub>] **63** im Potentialbereich von  $E = 0.1$  V bis  $E = -2.0$  V (RT, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.1 M NBu<sub>4</sub>[PF<sub>6</sub>],  $v = 0.1$  Vs<sup>-1</sup>, vs. FcH/FcH<sup>+</sup>).

Das CV von Li[Fc<sub>2</sub>BC<sub>12</sub>H<sub>8</sub>] **63** weist neben den reversiblen Ferrocen/Ferricinium-Übergängen zwei irreversible Redoxwellen auf, die von dem Borafluorenylrest erzeugt werden (Abb. 34:  $E_{pa} = 0.83$  V; Abb. 33:  $E_{pc} = -1.67$  V; vgl. FcBC<sub>12</sub>H<sub>8</sub> **61**, Kapitel 2, 2.3).

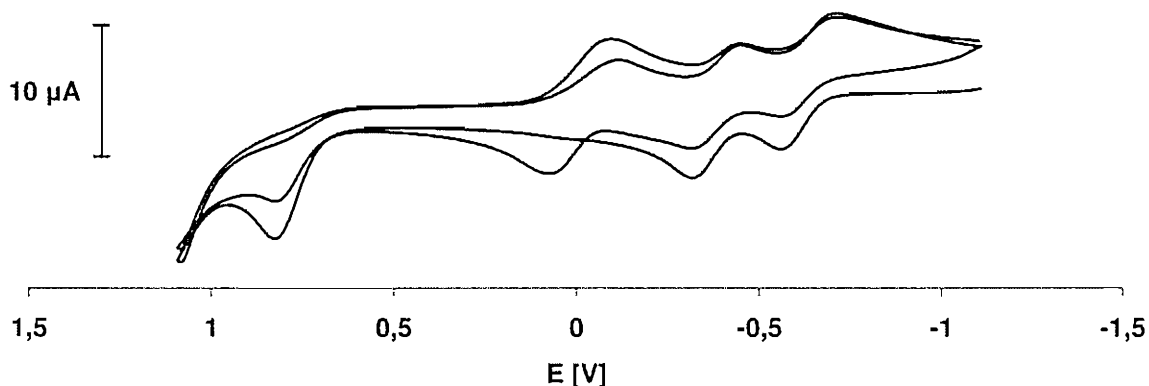


Abb. 34: Cyclovoltammogramme von Li[Fc<sub>2</sub>BC<sub>12</sub>H<sub>8</sub>] **63** im Potentialbereich von  $E = 1.1$  V bis  $E = -1.1$  V (RT, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.1 M NBu<sub>4</sub>[PF<sub>6</sub>],  $v = 0.1$  Vs<sup>-1</sup>, vs. FcH/FcH<sup>+</sup>).

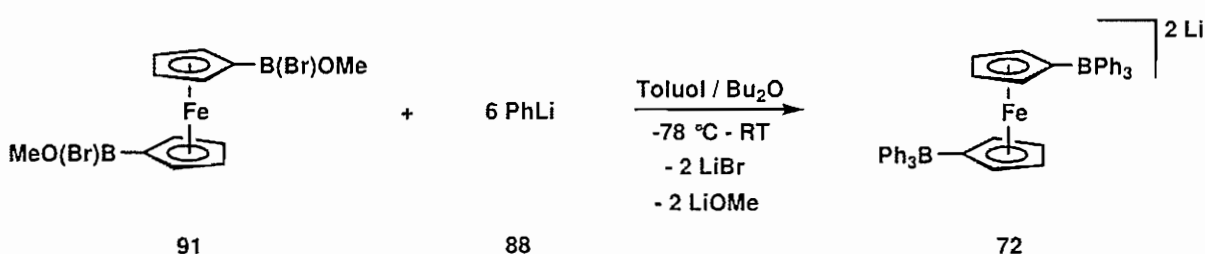


Beginnt man die CV-Messung an **63** bei  $E = -1.1$  V und endet bei einem Potential von etwa 1.1 V, erkennt man die irreversible Redoxwelle bei  $E_{pa} = 0.83$  V und erzeugt bei anschließender Reduktion eine neue Welle bei  $E_{pc} = -0.10$  V (Abb. 34). Diese neue Welle ist nicht sichtbar, wenn man die Messung bei einem Potential von etwa 0.5 V anhält und danach wieder reduziert. Aus diesem Grund muss die Welle mit  $E_{pc} = -0.10$  V mit der bei  $E_{pa} = 0.83$  V zusammenhängen. Führt man mit der gleichen Lösung einen zweiten Cyclis durch, wird im oxidativen Scan eine weitere Redoxwelle bei  $E_{pa} = 0.07$  V sichtbar. Da die Oxidationswelle bei 0.83 V dem Borafluorenylrest zuzuordnen ist, kann man vermuten, dass durch die Abgabe eines Elektrons vom Borafluorenylliganden eine neue Spezies generiert wird, die nun ihrerseits sowohl reduziert als auch oxidiert werden kann.

Leider war es auch mit Hilfe des 9-Borafluorenylderivats **63** nicht möglich, kristalline und analysenreine Proben der Fe(II)/Fe(III)- bzw. Fe(III)/Fe(III)-Spezies zu isolieren.

### 3.3 Synthese und Charakterisierung des Multidecker-Sandwichkomplexes $\text{Li}_2[1,1'\text{-fc}(\text{BPh}_3)_2]$

Neben  $\text{Li}[\text{Fc}_2\text{BPh}_2]$  **59** ist der Multidecker-Sandwichkomplex **72** ein weiteres Beispiel für eine Verbindung, die eine Wechselwirkung zwischen einem Lithiumkation und dem  $\pi$ -System des Ferrocen-Cp-Rings aufweist.  $\text{Li}_2[1,1'\text{-fc}(\text{BPh}_3)_2]$  **72** wurde zunächst im Zusammenhang mit dem Versuch, einen geeigneten Syntheseweg für  $1,1'\text{-fc}(\text{BPh}_2)_2$  **58** zu finden, isoliert. Ausgehend von  $1,1'\text{-fc}(\text{B}(\text{Br})\text{OMe})_2$  **91** und sechs Äquivalenten  $\text{PhLi}$  **88** gelang anschließend auch die gezielte Darstellung von **72** (Schema 26).<sup>[121]</sup>



Schema 26: Synthese von  $\text{Li}_2[1,1'\text{-fc}(\text{BPh}_3)_2]$  **72**.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **72** sind zwei Signale bei einer chemischen Verschiebung von 3.47 ppm und 3.60 ppm zu finden, die dem Ferrocenylenrest zugeordnet werden können, drei Phenyl-Resonanzen ( $\delta$  6.66, 6.81, 7.41; Integralverhältnis fc : Ph = 1 : 6) und vier Signale für die Dibutylethermoleküle. Die vierfach koordinierten Boratome erzeugen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein scharfes Signal bei -9.1 ppm.<sup>[122]</sup>

Die Kristallstruktur von  $(\text{Li}(\text{OBU}_2))_2[1,1'\text{-fc}(\text{BPh}_3)_2]$  **72a** (Abb. 35; orthorhombische Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ) zeigt, dass ein Boratom jeweils von drei Phenylringen und einem Ferrocenyl-Cp-Ring koordiniert ist. Des Weiteren liegt **72a** als Kontaktionenpaar vor, bei dem zwei Lithiumionen an die beiden Cp-Ringe des Ferrocenylrückgrats und jeweils an ein Sauerstoffatom eines Dibutylethermoleküls gebunden sind.

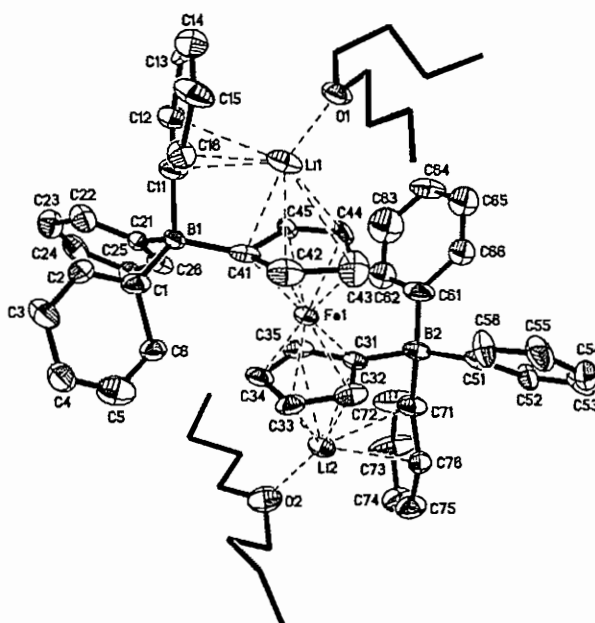


Abb. 35: Kristallstruktur von  $(\text{Li}(\text{OBU}_2))_2[1,1'\text{-fc}(\text{BPh}_3)_2]$  **72a**. Die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome weggelassen und die Butylreste jeweils durch Striche dargestellt.

Die Abstände der Lithiumkationen zum Schwerpunkt der Cyclopentadienylringe betragen bei **72a**  $\text{Li}(1)\text{-COG}(\text{Cp}(\text{C}(41))) = 2.16 \text{ \AA}$  bzw.  $\text{Li}(2)\text{-COG}(\text{Cp}(\text{C}(31))) = 2.15 \text{ \AA}$  und sind damit etwas kürzer als die Li-COG-Abstände in  $\text{Li}(\text{OBU}_2)[\text{Fc}_2\text{BPh}_2]$  **59a** ( $\text{Li}(1)\text{-COG}(\text{Cp}(\text{C}(11))) = 2.224 \text{ \AA}$ ;  $\text{Li}(1)\text{-COG}(\text{Cp}(\text{C}(31))) = 2.231 \text{ \AA}$ ). Die Struktur von **72a** wird durch  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen jedem  $\text{Li}^+$ -Ion und einem der drei

benachbarten Phenylringe zusätzlich stabilisiert. Die kürzesten Li-Phenyl-Abstände ( $\text{Li}(1)\text{-C}(11) = \text{Li}(2)\text{-C}(76) = 2.42(3) \text{ \AA}$ ) sind jedoch länger als die kürzesten Li-Ferrocenyl-Kontakte ( $\text{Li}(1)\text{-C}(41) = 2.311(19) \text{ \AA}$ ;  $\text{Li}(2)\text{-C}(31) = 2.305(19) \text{ \AA}$ ). Die kleinen Winkel  $\text{C}(11)\text{-B}(1)\text{-C}(41) = 102.0(8)^\circ$  und  $\text{C}(31)\text{-B}(2)\text{-C}(71) = 100.1(1)^\circ$  entstehen durch den chelatisierenden Effekt der anionischen Borateinheit.

Im Cyclovoltammogramm von  $\text{Li}_2[1,1'\text{-fc}(\text{BPh}_3)_2]$  **72** erkennt man eine reversible  $\text{Fe(II)/Fe(III)}$ -Redoxwelle bei einem Halbwellenpotential von  $E_{1/2} = -1.09 \text{ V}$  (Abb. 36). Die extreme Verschiebung in den kathodischen Bereich im Vergleich zu Ferrocen kann durch den Einfluss der zwei Tetraorganylboratsubstituenten erklärt werden.

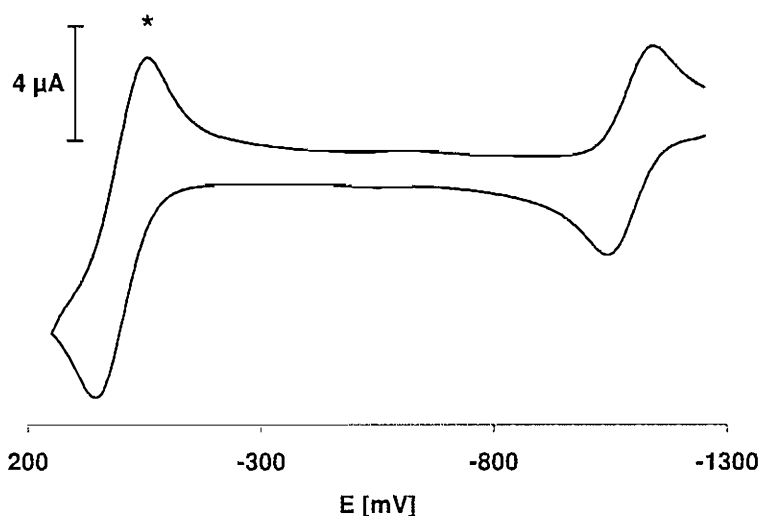


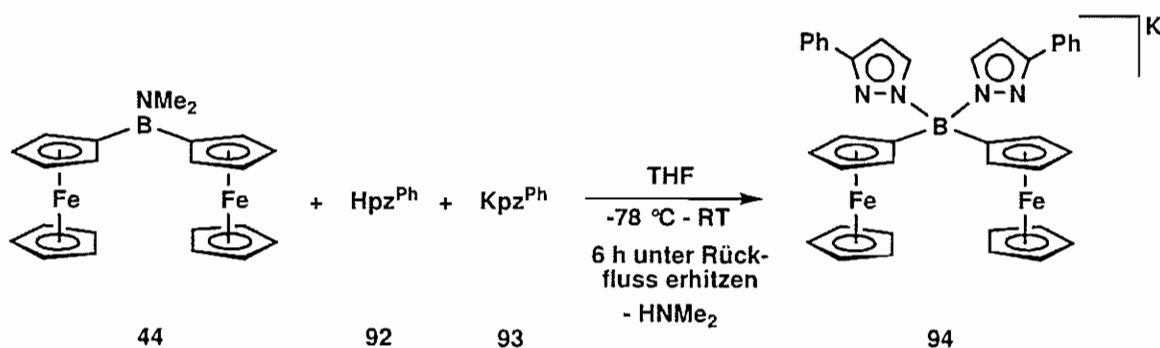
Abb. 36: Cyclovoltammogramm von  $\text{Li}_2[1,1'\text{-fc}(\text{BPh}_3)_2]$  **72** (RT,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $0.1 \text{ M NBU}_4[\text{PF}_6]$ ,  $\nu = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$ , vs.  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$  (\*)).

### 3.4 Synthese und Charakterisierung eines $\text{Mn(II)}$ -Ferrocen Multidecker-Sandwichkomplexes

Für die gezielte Darstellung von  $\text{Li}^+\cdots\eta^5(\text{Ferrocen})$ -Multidecker-Sandwichkomplexen haben sich zwei Designelemente bewährt: (a) Boratsubstituenten, welche das Kation elektrostatisch anziehen. (b) Chelatisierende Seitenarme, die den Komplex zusätzlich stabilisieren. Diese Erkenntnis führte zu der Frage, ob sich auch  $\pi$ -Komplexe zwischen Übergangsmetallionen und Ferrocen mit ähnlichen Mitteln erzeugen lassen.

Als stabilisierende Seitenarme bieten sich in diesem Fall  $\sigma$ -Donoren mehr an als das  $\pi$ -Elektronensystem eines Phenylsubstituenten. Auch sollten zwei chelatisierende Seitengruppen besser sein als eine Gruppe. Darüber hinaus dürfte ein hoher sterischer Anspruch des Liganden dazu beitragen, das gewünschte Aggregat kinetisch abzuschirmen.

Vor dem Hintergrund dieser Überlegungen wurde das Bis(pyrazol-1-yl)borat **94** als viel versprechender Ligand identifiziert. Die Darstellung von **94** erfolgte über die Umsetzung von  $\text{Fc}_2\text{BNMe}_2$  **44** mit  $\text{Hpz}^{\text{Ph}}$  **92** und  $\text{Kpz}^{\text{Ph}}$  **93** (Schema 27;  $\text{pz}^{\text{Ph}}$  = 3-Phenylpyrazol-1-yl).<sup>[126]</sup>



Schema 27: Darstellung von  $\text{K}[\text{Fc}_2\text{B}(\text{pz}^{\text{Ph}})_2]$  **94**.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **94** weist drei Ferrocenyl- ( $\delta$  3.76, 4.14, 4.64) und fünf Phenylpyrazol-1-yl-Resonanzen ( $\delta$  6.45, 7.13, 7.29, 7.47, 7.82) im Integralverhältnis  $\text{Fc} : \text{pz}^{\text{Ph}}$  von 1 : 1 auf. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist ein Signal bei 1.0 ppm zu finden, welches im Bereich von tetrakoordinierten Boratomen liegt.<sup>[122]</sup>

Versetzt man eine THF-Lösung von **94** mit Kronenether, kristallisiert  $\text{K}(\text{18-Krone-6})[\text{Fc}_2\text{B}(\text{pz}^{\text{Ph}})_2]$  **94a** in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  (Abb. 37).

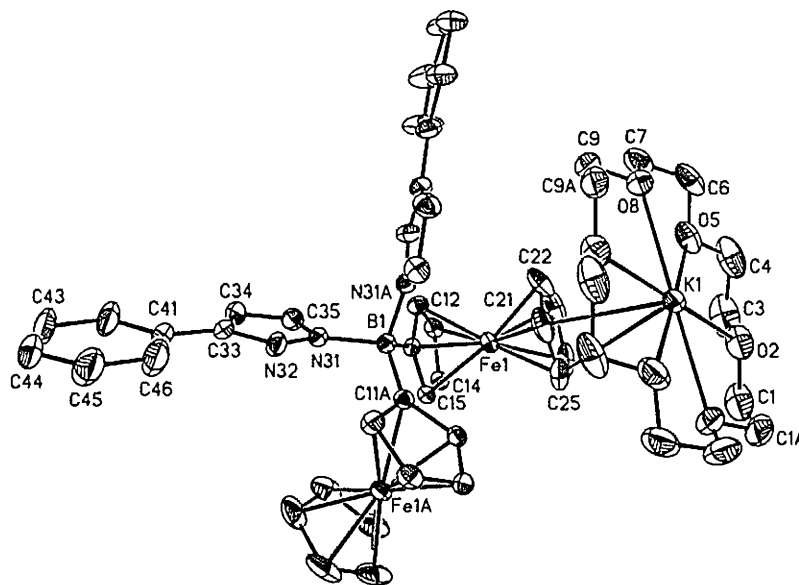
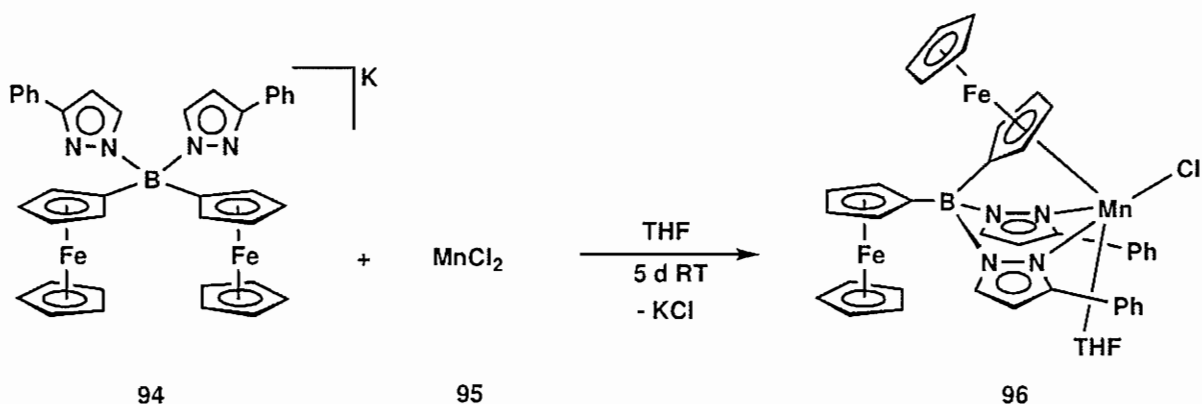


Abb. 37: Kristallstruktur von  $\text{K}(18\text{-Krone-6})[\text{Fc}_2\text{B}(\text{pz}^{\text{Ph}})_2]$  **94a**. Die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das THF-Molekül und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Verbindung **94a** weist im Festkörper eine  $C_2$ -Achse auf, die durch das Boratom verläuft. Letzteres ist an zwei Ferrocenyl- und zwei Phenylpyrazol-1-yl-Liganden gebunden. Das Kaliumion ist von einem Molekül Kronenether komplexiert. Zwischen K(1) und den Ferrocenyl-Kohlenstoffatomen C(21) bzw. C(25) existieren zwei kurze Kontakte (3.148(2) Å; 3.498(3) Å).

Zur Komplexierung von Übergangsmetallionen wurde **94** mit einer Reihe von Übergangsmetallsalzen versetzt. Bei diesen Versuchen konnte nur der Mn(II)-Komplex **96** in einkristalliner Form isoliert werden. Die Synthese gelang durch Umsetzung von  $\text{K}[\text{Fc}_2\text{B}(\text{pz}^{\text{Ph}})_2]$  **94** mit  $\text{MnCl}_2$  **95** in THF (Schema 28).<sup>[126]</sup>



Schema 28: Darstellung von  $\text{MnCl}(\text{THF})[\text{Fc}_2\text{B}(\text{pz}^{\text{Ph}})_2]$  **96**.

Aufgrund der paramagnetischen Natur von  $\text{MnCl}(\text{THF})[\text{Fc}_2\text{B}(\text{pz}^{\text{Ph}})_2]$  **96** konnten keine aussagekräftigen NMR-Spektren aufgenommen werden. Mittels Röntgenstrukturanalyse gelang jedoch eine Charakterisierung auf kristallographischem Wege. Die Festkörperstruktur von **96** ist in Abbildung 38 zu sehen (trikline Raumgruppe  $P-1$ ).

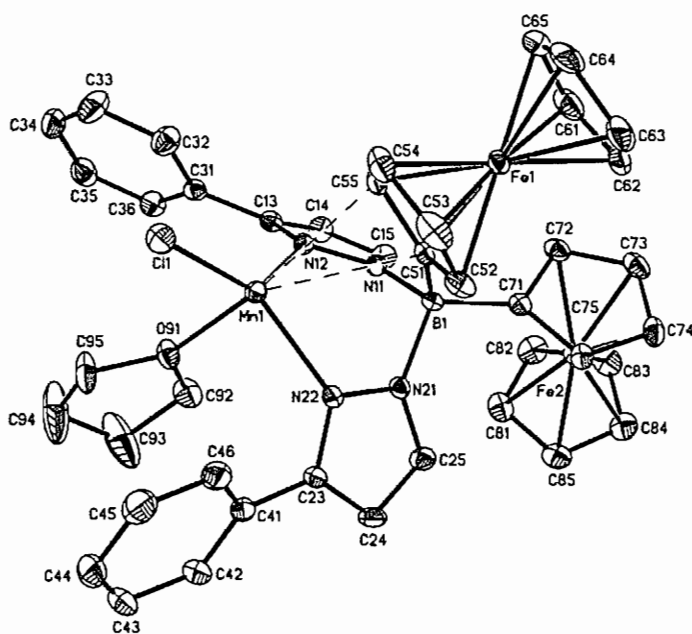


Abb. 38: Kristallstruktur von  $\text{MnCl}(\text{THF})[\text{Fc}_2\text{B}(\text{pz}^{\text{Ph}})_2]$  **96**. Die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Bei **96** wird das Mn(II)-Ion wie erwartet von der Bis(pyrazol-1-yl)borateinheit chelatisierend gebunden. Weitere Koordinationsstellen sind von einem Chloridion und einem THF-Molekül besetzt. Das Manganion ist über einem der borgebundenen Cyclopentadienylliganden platziert und bildet zwei kurze Mn-C-Kontakte von Mn(1)-C(51) = 2.872(2) Å bzw. Mn(1)-C(55) = 2.780(2) Å aus. Diese Werte liegen im Bereich der Summe aus dem Ionenradius von Mn<sup>2+</sup> und dem van-der-Waals-Radius von Kohlenstoff, weshalb die Bindung zwischen dem Manganion und dem  $\pi$ -System des Ferrocen-Cyclopentadienylrings als  $\eta^2$ -Koordination anzusehen ist. Der Abstand des Mn(II)-Ions zu dem Schwerpunkt des Cp-Rings (Cp(C(51))) beträgt 3.172 Å.

Das Cyclovoltammogramm des Bis(pyrazol-1-yl)borats K[Fc<sub>2</sub>B(pz<sup>Ph</sup>)<sub>2</sub>] **94** (Abb. 39, oben) zeigt zwei reversible Fe(II)/Fe(III)-Redoxwellen mit Halbwellenpotentialen von  $E_{1/2} = -0.22$  V und  $-0.50$  V (vs. FcH/FcH<sup>+</sup>). Im Vergleich zum phenylsubstituierten Derivat Li[Fc<sub>2</sub>BPh<sub>2</sub>] **59** ( $E_{1/2} = -0.38$  V bzw.  $-0.64$  V) liegen die Potentiale von **94** aufgrund der höheren Elektronegativität der Pyrazolyliganden weiter im anodischen Bereich. Die Potentialdifferenz zwischen den Redoxwellen ist in beiden Fällen ähnlich (**59**:  $\Delta E_{1/2} = 260$  mV; **94**:  $\Delta E_{1/2} = 280$  mV).

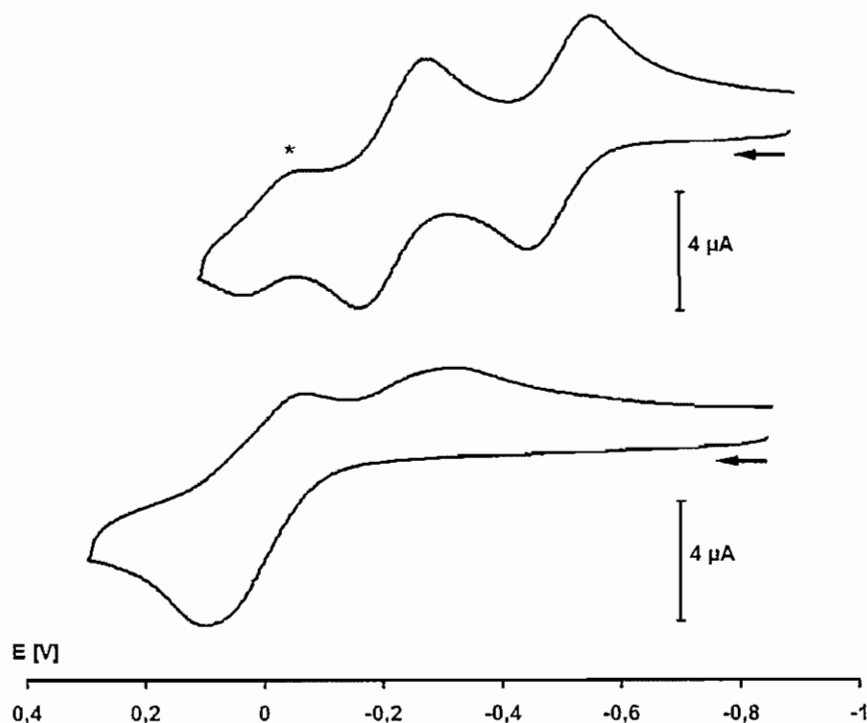


Abb. 39: Cyclovoltammogramme von K[Fc<sub>2</sub>B(pz<sup>Ph</sup>)<sub>2</sub>] **94** (oben) und MnCl(THF)[Fc<sub>2</sub>B(pz<sup>Ph</sup>)<sub>2</sub>] **96** (unten) (RT, THF, 0.1 M NBu<sub>4</sub>[PF<sub>6</sub>],  $\nu = 0.1$  Vs<sup>-1</sup>, vs. FcH/FcH<sup>+</sup> (\*)).

Das CV des Komplexes  $\text{MnCl}(\text{THF})[\text{Fc}_2\text{B}(\text{pz}^{\text{Ph}})_2]$  **96** (Abb. 39, unten) zeigt ausschließlich irreversible Redoxwellen, eine im anodischen Bereich ( $E_{\text{pa}} = 0.10 \text{ V}$ ) und zwei im kathodischen ( $E_{\text{pc}} = -0.07 \text{ V}$  bzw.  $-0.32 \text{ V}$ ). Wenn die Messung bei einem Potential von  $-0.85 \text{ V}$  begonnen und bei einem Potential von  $-0.10 \text{ V}$  angehalten wird, ist bei anschließender Reduktion kein Peakpotential bei  $E_{\text{pc}} = -0.32 \text{ V}$  zu erkennen. Infolgedessen muss dieser Elektronenübergang mit der anodischen Redoxwelle bei  $E_{\text{pa}} = 0.10 \text{ V}$  zusammenhängen, welche mittels Spektroelektrochemie einer Ferrocen/Ferricinium-Oxidation zugeordnet werden kann.

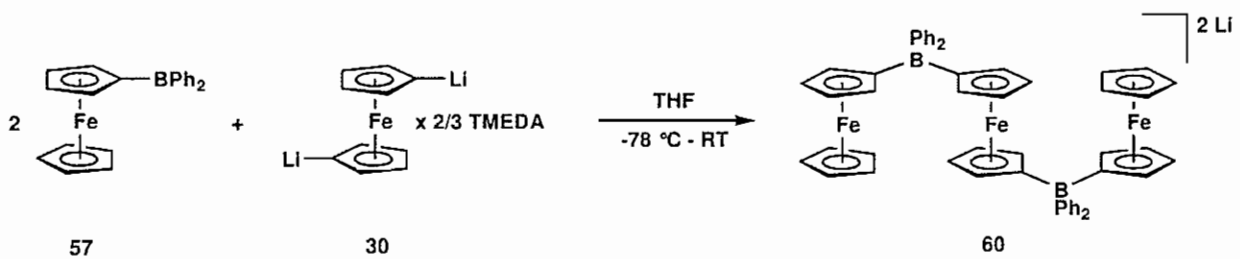
Vergleicht man das Cyclovoltammogramm des Liganden  $\text{K}[\text{Fc}_2\text{B}(\text{pz}^{\text{Ph}})_2]$  **94** mit dem des  $\text{Mn}(\text{II})$ -Komplexes  $\text{MnCl}(\text{THF})[\text{Fc}_2\text{B}(\text{pz}^{\text{Ph}})_2]$  **96**, so stellt man eine Verschiebung der kathodischeren  $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ -Redoxwelle von **94** ( $E_{1/2} = -0.50 \text{ V}$ ) zur  $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ -Redoxwelle von **96** um  $+0.60 \text{ V}$  fest. Das CV von **96** vor der Coulometrie unterscheidet sich nicht vom Cyclovoltammogramm nach erschöpfender Einelektronenoxidation und Re-Reduktion. Darüber hinaus konnte keine Bildung des freien Liganden **94** im CV beobachtet werden. Dies legt den Schluss nahe, dass während der  $\text{Fe}(\text{II})$ -Oxidation des Ferrocenylliganden das  $\text{Mn}(\text{II})$ -Ion am Bis(pyrazol-1-yl)borat koordiniert bleibt.



## 4. Trinukleare Systeme

### 4.1 Synthese und Charakterisierung trinuklearer BPh<sub>2</sub>-verbrückter Ferrocenkomplexe

Analog zur Darstellung des trinuklearen BMe<sub>2</sub>-verbrückten Ferrocenkomplexes **36** (Schema 11) erfolgte die Synthese zur trinuklearen BPh<sub>2</sub>-verbrückten Verbindung **60** über zwei Äquivalente (Diphenylboryl)ferrocen **57** und ein Äquivalent 1,1'-Dilithioferrocen **30** (Schema 29).<sup>[100]</sup>



Schema 29: Darstellung von Li<sub>2</sub>[Fc-BPh<sub>2</sub>-fc-BPh<sub>2</sub>-Fc] **60**.

Die NMR-Spektren des Ansatzes deuteten zunächst auf ein komplexes Produktgemisch hin. Nachdem die aufkonzentrierte THF-Lösung mit Kronenether versetzt worden war, konnten jedoch durch langsamen Eintrag von Hexan (Gasphasendiffusion) Kristalle zweier Derivate der Zielverbindung isoliert werden: Zum einen der trinukleare Komplex (Li(12-Krone-4)(THF))<sub>2</sub>[Fc-BPh<sub>2</sub>-fc-BPh<sub>2</sub>-Fc] **60a** mit drei Eisenatomen in der Oxidationsstufe +II und zum anderen dessen gemischt-valente Form Li(12-Krone-4)<sub>2</sub>[Fc-BPh<sub>2</sub>-fc-BPh<sub>2</sub>-Fc] **60b** mit zwei Ferrocenyl(II)-Einheiten und einer Ferricenyl(III)-Gruppe (Abb. 40).

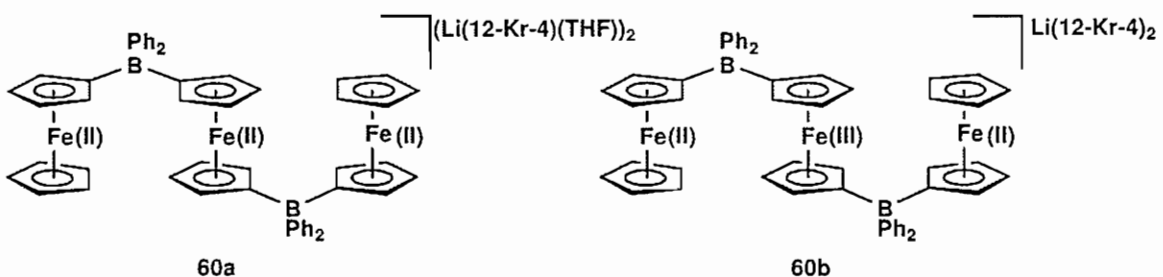


Abb. 40: Zwei verschiedene Derivate der Zielverbindung (**60a** und **60b**).

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **60a** sind drei stark verbreiterte Signale mit chemischen Verschiebungen von 6.63 ppm, 6.79 ppm und 7.35 ppm zu finden, die den Phenylringen zugeordnet werden könnten. Der charakteristische Bereich für die Ferrocenyl(en)-Resonanzen ist vom Signal des Kronenethers bzw. des Lösungsmittels ( $d_8$ -THF) verdeckt. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **60a** weist die Resonanz bei -11.7 ppm auf tetrakoordinierte Boratome hin.<sup>[122]</sup>

In beiden Fällen **60a** / **60b** gelang eine strukturelle Charakterisierung auf kristallographischem Wege. Die Festkörperstruktur des ionenseparierten Komplexes  $(\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{THF}))_2[\text{Fc-BPh}_2\text{-fc-BPh}_2\text{-Fc}]$  **60a** ist in Abbildung 41 gezeigt (monokline Raumgruppe  $P2_1/n$ ).

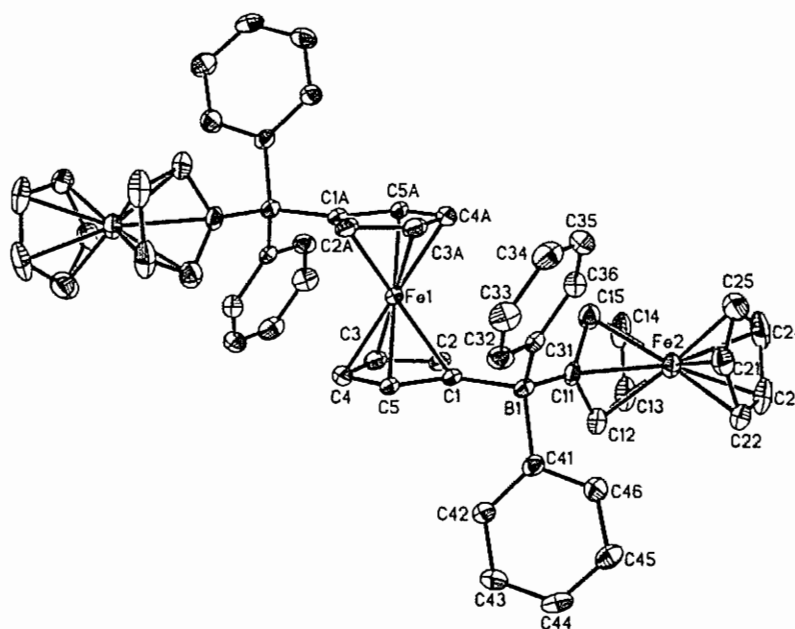


Abb. 41: Kristallstruktur von  $(\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{THF}))_2[\text{Fc-BPh}_2\text{-fc-BPh}_2\text{-Fc}]$  **60a**. Die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die beiden Kationen  $(\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{THF}))^+$  und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Bei **60a** stellt das Eisenatom Fe(1) der mittleren Ferrocenyleinheit ein Inversionszentrum dar. Jedes Boratom ist von zwei Phenyl- und zwei Cyclopentadienylsubstituenten umgeben. Für jedes trinukleare Dianion findet man jeweils zwei Lithiumkationen, welche die beiden negativen Ladungen der Boratbrücken ausgleichen. Die Abstände  $\text{COG}(\text{Cp}(\text{C}(1)))\text{-COG}(\text{Cp}(\text{C}(1\text{A}))) = 3.330 \text{ \AA}$  und

$\text{COG}(\text{Cp}(\text{C}(11)))\text{-COG}(\text{Cp}(\text{C}(21))) = 3.325 \text{ \AA}$  sind sehr ähnlich zueinander und charakteristisch für Ferrocenyl(en)gruppen mit Eisenatomen in der Oxidationsstufe +II.<sup>[120]</sup> Die Winkel  $\text{C}(1)\text{-B}(1)\text{-C}(11)$  und  $\text{C}(31)\text{-B}(1)\text{-C}(41)$  betragen  $105.3(3)^\circ$  und  $106.9(3)^\circ$ . Die Beobachtung, dass diese sich nicht signifikant von dem idealen Tetraederwinkel ( $109.5^\circ$ ) unterscheiden, steht im Einklang mit den Ergebnissen für das dinukleare ionenseparierte Analogsystem  $\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2[\text{Fc}_2\text{BPh}_2]$  **59b**.

Die Kristallstruktur der gemisch-valenten Spezies  $\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2[\text{Fc-BPh}_2\text{-fc-BPh}_2\text{-Fc}]$  **60b** (Abb. 42; orthorhombische Raumgruppe *Pnma*) ist in vielerlei Hinsicht ähnlich zu der von **60a**.

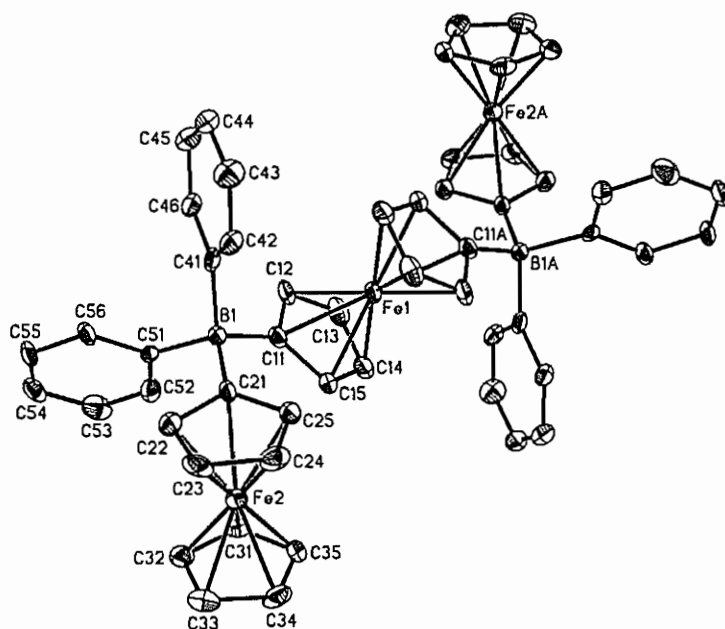


Abb. 42: Kristallstruktur von  $\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2[\text{Fc-BPh}_2\text{-fc-BPh}_2\text{-Fc}]$  **60b**. Die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Kation  $(\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2)^+$ , das THF-Molekül und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Für jede anionische Einheit findet man bei **60b** jedoch nur ein  $\text{Li}^+$ -Gegenion. Die Abstände zwischen den Schwerpunkten der beiden Cp-Ringe innerhalb der terminalen Ferrocenyleinheiten betragen jeweils  $3.329 \text{ \AA}$ . Für die zentrale Ferrocenylengruppe wurde ein  $\text{COG}(\text{Cp}(\text{C}(11)))\text{-COG}(\text{Cp}(\text{C}(11\text{A})))$ -Wert von  $3.420 \text{ \AA}$  bestimmt. Diese Werte sind charakteristisch für Ferrocen einerseits und das Ferriciniumion andererseits.<sup>[119, 120]</sup> Auf der Basis dieser Strukturparameter lässt sich

demnach folgern, dass in **60b** die positive Ladung weitgehend auf dem zentralen Fe(1)-Ion lokalisiert ist.

Cyclovoltammetrische Messungen an **60** (Abb. 43) zeigen zwei reversible Fe(II)/Fe(III)-Redoxwellen mit einem Integralverhältnis von 2 : 1. Da die Redoxwelle bei einem Halbwellenpotential von  $E_{1/2} = -0.45$  V doppelt so groß ist wie die Redoxwelle bei  $E_{1/2} = -1.18$  V (vs. FcH/FcH<sup>+</sup>), kann der ersten ein Zweielektronenübergang und der zweiten ein Einelektronenübergang zugeordnet werden. Verbindung **60** weist zwei endständige Ferrocenylgruppen mit jeweils einem anionischen Boratsubstituenten und eine zentrale Ferrocenyleneinheit mit zwei negativ geladenen BPh<sub>2</sub>Fc-Gruppen auf. Die Oxidation des mittleren Eisenatoms sollte demnach zuerst erfolgen, da das Redoxpotential durch die beiden Boratgruppen am stärksten herabgesetzt wird. Anschließend werden dann die beiden terminalen Ferrocene oxidiert.

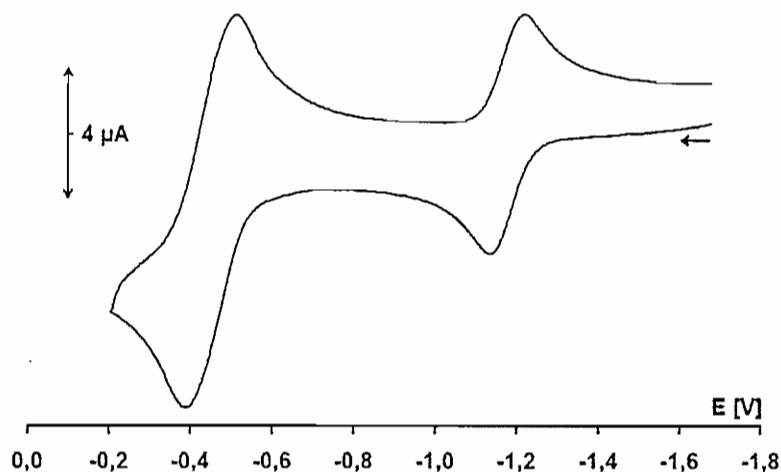


Abb. 43: Cyclovoltammogramm von Li<sub>2</sub>[Fc-BPh<sub>2</sub>-fc-BPh<sub>2</sub>-Fc] **60** (RT, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.1 M NBu<sub>4</sub>[PF<sub>6</sub>],  $\nu = 0.1$  Vs<sup>-1</sup>, vs. FcH/FcH<sup>+</sup>).

Vergleicht man Li<sub>2</sub>[Fc-BPh<sub>2</sub>-fc-BPh<sub>2</sub>-Fc] **60** mit Li<sub>2</sub>[Fc-BMe<sub>2</sub>-fc-BMe<sub>2</sub>-Fc] **36** ist – wie bei den dinuklearen Systemen bereits erwähnt (Kapitel 3, 3.1) – die verbesserte Stabilität des Phenylderivats **60** gegenüber dem methylsubstituierten Komplex **36** hervorzuheben. Dies zeigt sich unter anderem darin, dass die CVs von **60** bei RT aufgenommen werden können, was bei **36** nicht ohne Zersetzung der Verbindung im Zuge der Fe(II)-Oxidation möglich war. Die Redoxpotentiale von **60** liegen aufgrund der größeren Elektronegativität der Phenylgruppen weiter im anodischen Bereich als

die Potentiale von **36** (**36** (-78 °C):  $E_{1/2} = -0.51$  V bzw.  $-1.21$  V; **60** (-78 °C):  $E_{1/2} = -0.41$  V bzw.  $-1.08$  V; vs. FcH/FcH<sup>+</sup>). Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Redoxwellen beträgt bei **60**  $\Delta E_{1/2} = 730$  mV (RT), welche jedoch wesentlich von dem unterschiedlichen Substitutionsmuster zwischen der zentralen Ferrocenyleneinheit und den terminalen Ferrocenylgruppen verursacht wird (**36** (-78 °C):  $\Delta E_{1/2} = 700$  mV; **60** (-78 °C):  $\Delta E_{1/2} = 670$  mV). Der  $\Delta E_{1/2}$ -Wert von **60** ist bei RT um 60 mV größer als bei tiefer Temperatur. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte sein, dass bei steigender Temperatur die Beweglichkeit der Moleküle zunimmt, wodurch die Wahrscheinlichkeit einer Separation von Ion und Gegenion steigt.

Die Cyclovoltammogramme von  $(\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{THF}))_2[\text{Fc-BPh}_2\text{-fc-BPh}_2\text{-Fc}]$  **60a** und  $\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2[\text{Fc-BPh}_2\text{-fc-BPh}_2\text{-Fc}]$  **60b** sind identisch. Mit Hilfe einer LSV-Messung ist es jedoch möglich, die beiden Komplexe **60a** und **60b** voneinander zu unterscheiden (Abb. 44).

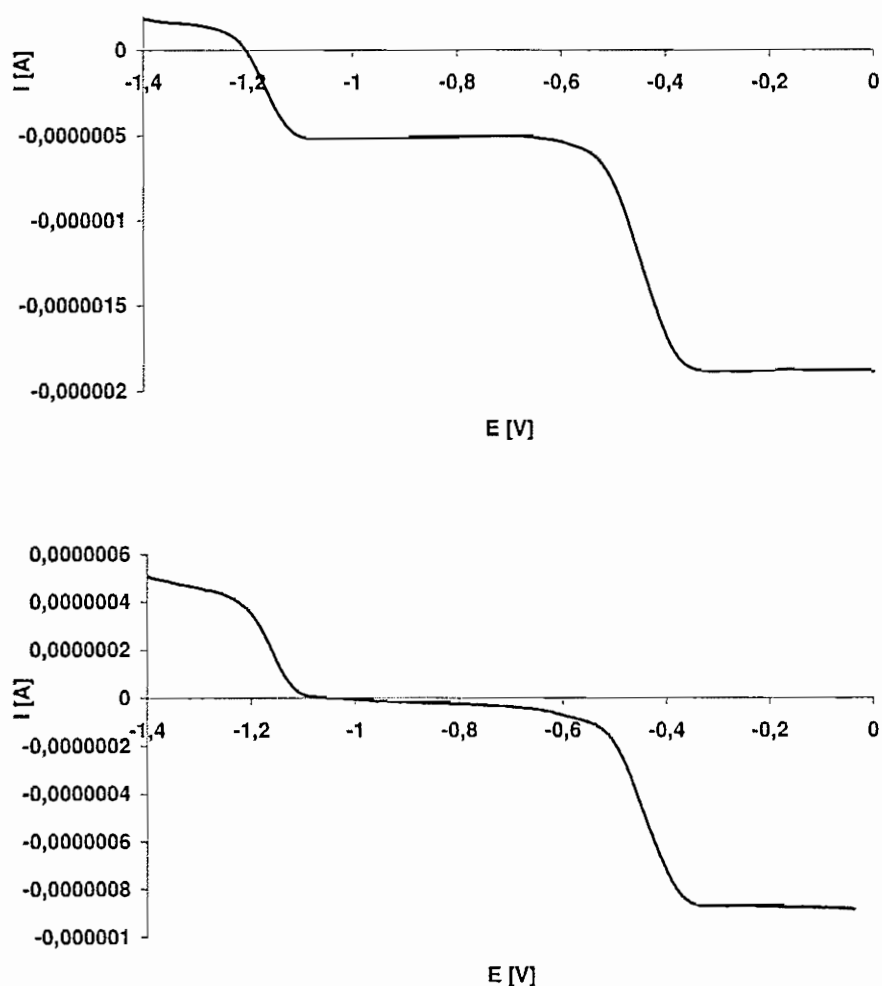


Abb. 44: Linear-Sweep-Voltammogramme von **60a** (oben) und **60b** (unten) (RT,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0.1 M  $\text{NBu}_4[\text{PF}_6]$ ,  $v = 0.1$   $\text{Vs}^{-1}$ , vs. FcH/FcH<sup>+</sup>).

Die LSV-Messung an **60a** wurde bei negativen Potentialen begonnen, bei welchen man einen schwachen kathodischen Strom im positiven Bereich erhält (Abb. 44, oben). Dieser kann darauf zurückgeführt werden, dass ein Teil der Eisenatome der äußerst empfindlichen Verbindung **60a** vor der Messung bereits zur Fe(III)-Stufe oxidiert worden war und diese nun reduziert werden können. Im weiteren Verlauf der Messung erkennt man einen anodischen Strom im negativen Bereich bis ca.  $-2 \mu\text{A}$ . Für den Komplex **60a** ist dies so zu interpretieren, dass (fast) alle Fe-Atome der Ferrocenyl(en)einheiten als Fe(II) vorliegen und im Zuge der elektrochemischen Messung zu Fe(III) oxidiert werden. Im Vergleich dazu ist bei **60b** das Verhältnis des kathodischen Stroms zum anodischen Strom 1 : 2 (Abb. 44, unten). Daraus kann abgeleitet werden, dass bei **60b** erst die Reduktion des Fe(III)-Ions stattfindet bevor die Oxidation der beiden Fe(II)-Gruppen eintritt.

Im UV-Vis-Absorptionsspektrum der gemischt-valenten Spezies **60b** erkennt man eine Absorptionsbande bei  $\lambda_{\text{max}} = 466 \text{ nm}$  für die Fe(II)-Einheiten und eine bei  $\lambda_{\text{max}} = 706 \text{ nm}$  für die Fe(III)-Gruppe (Abb. 45). Im NIR-Bereich ist keine IVCT-Bande zu erkennen (Abb. 45; die Banden bei etwa  $\lambda_{\text{max}} = 1700 \text{ nm}$  und  $2300 \text{ nm}$  stammen von dem Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Dies deutet darauf hin, dass die im CV beobachtete Wechselwirkung der Ferrocenyl(en)einheiten (RT:  $\Delta E_{1/2} = 730 \text{ mV}$ ) hauptsächlich auf elektrostatische Effekte zurückzuführen ist.

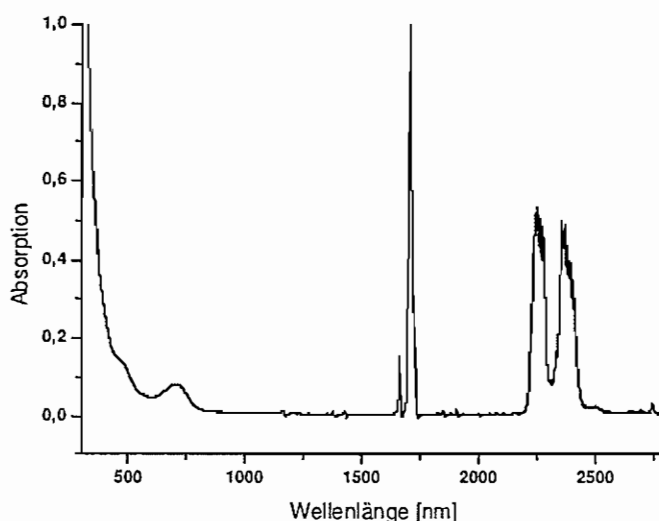


Abb. 45: UV-Vis-NIR-Spektrum von  $\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2[\text{Fc-BPh}_2\text{-fc-BPh}_2\text{-Fc}]$  **60b** (RT,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $0.1 \text{ M}$   $\text{NBu}_4[\text{PF}_6]$ ).

Die Verbindung **60b** wurde coulometrisch kontrolliert oxidiert und währenddessen UV-spektroskopisch untersucht (Abb. 46). Nach Zweielektronenoxidation an **60b** zu dem Fe(III)/Fe(III)/Fe(III)-Komplex findet man nur noch eine breite Absorptionsbande bei  $\lambda_{\max} = 706$  nm für Eisen in der Oxidationsstufe +III. Nach anschließender Dreielektronenreduktion zur Fe(II)/Fe(II)/Fe(II)-Verbindung ist allein eine Bande bei  $\lambda_{\max} = 466$  nm für Eisen in der Oxidationsstufe +II sichtbar.

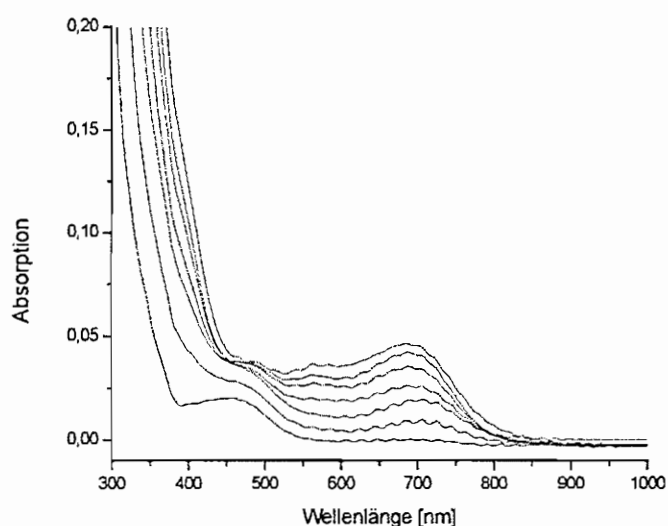


Abb. 46: UV-Vis-Spektren von  $\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2[\text{Fc-BPh}_2\text{-fc-BPh}_2\text{-Fc}]$  **60b** während der Coulometrie (RT,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0.1 M  $\text{NBu}_4[\text{PF}_6]$ ).

Das Mößbauer-Spektrum von **60b** ist in Abbildung 47 dargestellt. Man kann daran zwei wichtige Größen ablesen: (a) Die Isomerieverschiebung IS der Fe-Signale, die durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Kernladung und Ladung der umgebenden Elektronen zustande kommt. (b) Die elektrische Quadrupolaufspaltung QS der Signale, die das Produkt zwischen dem Kernquadrupolmoment und dem von Elektronen erzeugten elektrischen Feldgradienten bildet. Mit Hilfe der Isomerieverschiebung lassen sich Rückschlüsse auf den Oxidationszustand des beobachteten Atoms ziehen. Bei **60b** konnten für IS zwei Werte ermittelt werden, die von einem Fe(II)- und einem Fe(III)-Zentrum stammen ( $\text{IS}_1 = 0.529(2) \text{ mm s}^{-1}$  und  $\text{IS}_2 = 0.504(16) \text{ mm s}^{-1}$ ;  $-183$  °C). Die Quadrupolaufspaltung gibt Aufschluss über die Anordnung der Nachbarn des Mößbaueratoms. Eine große Aufspaltung ist bei unsymmetrischen Fe-Komplexen und eine geringe Aufspaltung bei symmetrisch koordinierten Eisenionen zu beobachten.

Die Quadrupolaufspaltung  $QS_1$  beträgt für die Fe(II)-Zentren in **60b**  $2.379(2) \text{ mm s}^{-1}$  ( $-183 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Für das Fe(III)-Zentrum ist  $QS_2$  – aufgrund der Spin-Gitter-Relaxation – stark verbreitert und nimmt einen Wert von  $-0.24(20) \text{ mm s}^{-1}$  an ( $-183 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

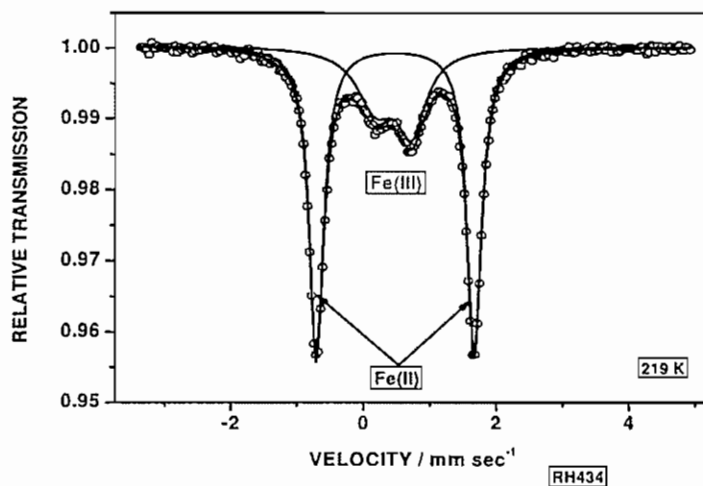


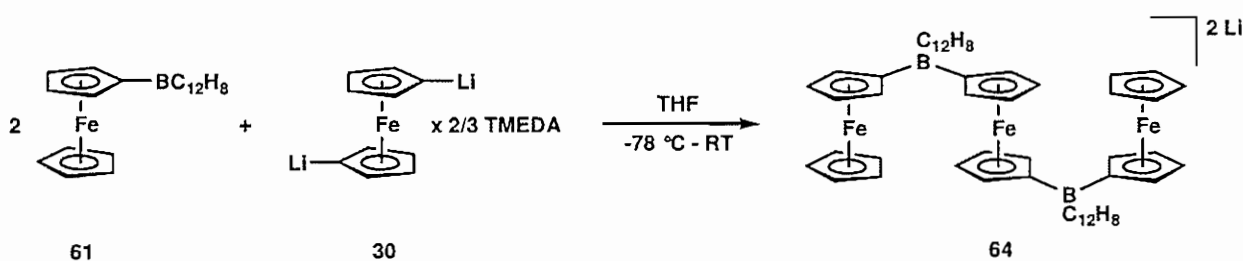
Abb. 47: Mößbauer-Spektrum von  $\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2[\text{Fc-BPh}_2\text{-fc-BPh}_2\text{-Fc}]$  **60b** ( $-54 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Das Ergebnis der Mößbauerstudie an **60b** legt nahe, dass wohl definierte Fe(II)- bzw. Fe(III)-Zustände vorliegen und bestätigt somit die aus den UV-Vis-NIR-Spektren und der Kristallstrukturanalyse abgeleitete Annahme, dass keine elektronische Kommunikation zwischen den Eisenzentren der Ferrocenyl(en)einheiten über die Boratbrücke stattfindet.

## 4.2 Synthese und Charakterisierung eines trinuklearen $\text{BC}_{12}\text{H}_8$ -verbrückten Ferrocenkomplexes

Ähnlich wie bei der Darstellung der trinuklearen  $\text{BPh}_2$ -verbrückten Verbindung **60** wurden für die Synthese von  $\text{Li}_2[\text{Fc-BC}_{12}\text{H}_8\text{-fc-BC}_{12}\text{H}_8\text{-Fc}]$  **64** zwei Äquivalente  $\text{FcBC}_{12}\text{H}_8$  **61** mit einem Äquivalent  $1,1'\text{-fcLi}_2 \times 2/3$  TMEDA **30** versetzt (Schema 30).





Schema 30: Darstellung von  $\text{Li}_2[\text{Fc-BC}_{12}\text{H}_8\text{-fc-BC}_{12}\text{H}_8\text{-Fc}]$  **64**.

Die NMR-Spektren des Ansatzes wiesen zunächst auf einen wenig selektiven Reaktionsverlauf hin. Nach Zugabe von Kronenether zur aufkonzentrierten THF-Lösung und langsamen Eintrag von Hexan (Gasphasendiffusion) kristallisierte jedoch der gemischt-valente  $\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2[\text{Fc-BC}_{12}\text{H}_8\text{-fc-BC}_{12}\text{H}_8\text{-Fc}]$ -Komplex **64a** (Abb. 48; trikline Raumgruppe *P*-1).<sup>[109]</sup>

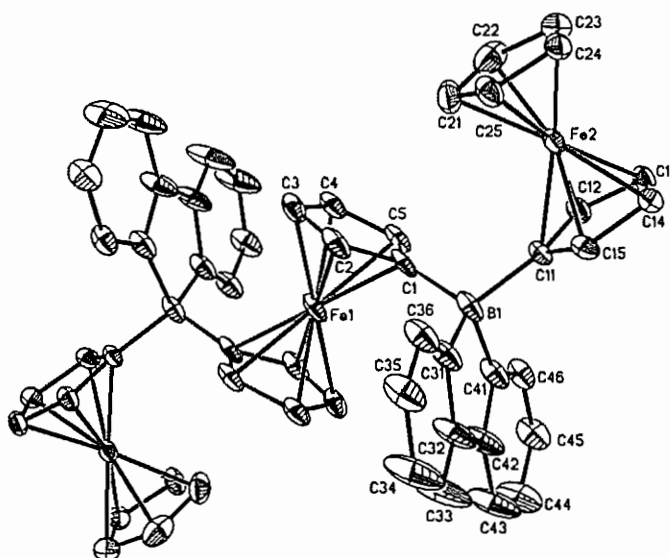


Abb. 48: Kristallstruktur von  $\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2[\text{Fc-BC}_{12}\text{H}_8\text{-fc-BC}_{12}\text{H}_8\text{-Fc}]$  **64a**. Die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Kation  $(\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2)^+$  und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Analog zu **60b** findet man im Kristallgitter von **64a** für jedes trinukleare Anion nur ein Lithiumkation als Gegenion. Für die Abstände  $\text{COG}(\text{Cp}(\text{C}(1)))\text{-COG}(\text{Cp}(\text{C}(1\text{A})))$  und  $\text{COG}(\text{Cp}(\text{C}(11)))\text{-COG}(\text{Cp}(\text{C}(21)))$  ergeben sich signifikant unterschiedliche Werte (3.427 Å; 3.318 Å), die für Fe(III)- und Fe(II)-haltiges Ferrocen charakteristisch sind.<sup>[119, 120]</sup> Der Winkel  $\text{C}(31)\text{-B}(1)\text{-C}(41) = 97.8(4)^\circ$  ist bei **64a** – wie bei allen

erwähnten Borafluorenylderivaten – aufgrund der C(32)-C(42)-Bindung im Vergleich zum entsprechenden Winkel in **60b** (C(41)-B(1)-C(51) = 111.3(6)°) gestaucht.

Bisher ist es nicht gelungen, die reduzierte Form von **64a** mit drei Fe(II)-Einheiten zu kristallisieren und zu charakterisieren.

Das Cyclovoltammogramm von Li(12-Krone-4)<sub>2</sub>[Fc-BC<sub>12</sub>H<sub>8</sub>-fc-BC<sub>12</sub>H<sub>8</sub>-Fc] **64a** (Abb. 49) lässt sich mit dem von Li<sub>2</sub>[Fc-BPh<sub>2</sub>-fc-BPh<sub>2</sub>-Fc] **60** vergleichen. Die Messung an **64a** kann ebenfalls problemlos bei RT durchgeführt werden. Es sind zwei reversible Fe(II)/Fe(III)-Redoxwellen im Integralverhältnis 2 : 1 bei E<sub>1/2</sub> = -0.45 V bzw. -1.15 V vorhanden (**60**: E<sub>1/2</sub> = -0.45 V bzw. -1.18 V; vs. FcH/FcH<sup>+</sup>). Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Redoxwellen von **64a** (ΔE<sub>1/2</sub> = 700 mV) ist wesentlich auf das unterschiedliche Substitutionsmuster zwischen der zentralen Ferrocenyleneinheit und den terminalen Ferrocenylgruppen zurückzuführen (vgl. **60**: ΔE<sub>1/2</sub> = 730 mV).

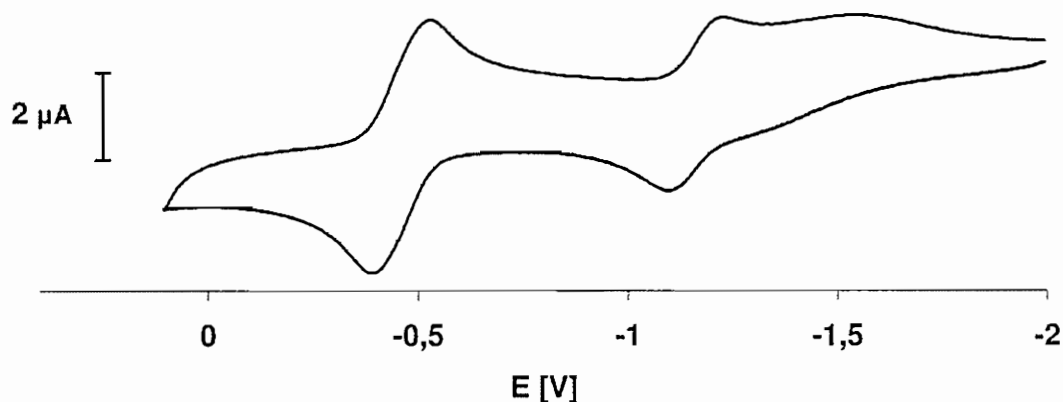


Abb. 49: Cyclovoltammogramm von Li(12-Krone-4)<sub>2</sub>[Fc-BC<sub>12</sub>H<sub>8</sub>-fc-BC<sub>12</sub>H<sub>8</sub>-Fc] **64a** im Potentialbereich von E = 0.1 V bis E = -2.0 V (RT, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.1 M NBu<sub>4</sub>[PF<sub>6</sub>], ν = 0.1 Vs<sup>-1</sup>, vs. FcH/FcH<sup>+</sup>).

Neben den reversiblen Ferrocen/Ferricinium-Übergängen erkennt man im CV von **64a** die irreversiblen Redoxwellen der Borafluorenylbrücken im anodischen Bereich bei E<sub>pa</sub> = 0.74 V (Abb. 50; vs. FcH/FcH<sup>+</sup>) und im kathodischen Bereich bei E<sub>pc</sub> = -1.55 V (Abb. 49). Im Einklang mit den Beobachtungen an dem dinuklearen Komplex Li[Fc<sub>2</sub>BC<sub>12</sub>H<sub>8</sub>] **63** wird nach Oxidation der Borafluorenyleinheiten (E<sub>pa</sub> = 0.74 V) eine Reduktionswelle bei einem Peakpotential von E<sub>pc</sub> = -0.08 V erzeugt (Abb. 50). Führt man mit der gleichen Lösung einen zweiten Cyclus durch, wird eine neue Oxidationswelle bei E<sub>pa</sub> = 0.06 V sichtbar.

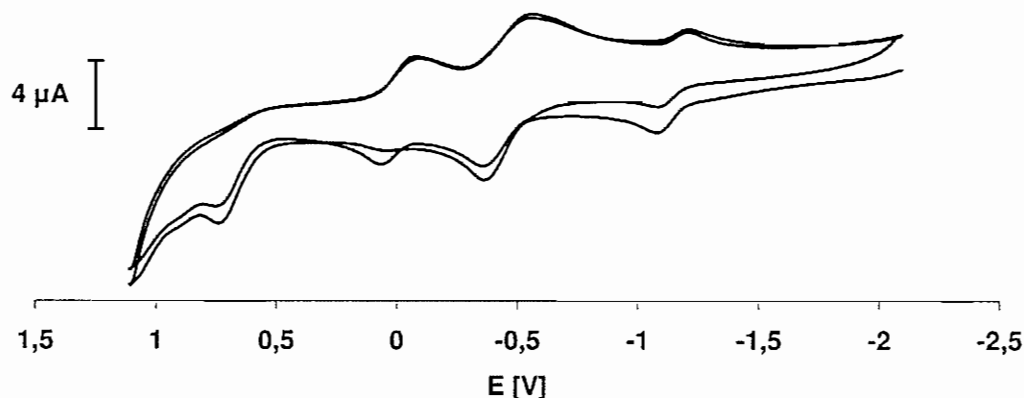


Abb. 50: Cyclovoltammogramme von  $\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2[\text{Fc-BC}_{12}\text{H}_8\text{-fc-BC}_{12}\text{H}_8\text{-Fc}]$  **64a** im Potentialbereich von  $E = 1.1 \text{ V}$  bis  $E = -2.2 \text{ V}$  (RT,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $0.1 \text{ M NBu}_4[\text{PF}_6]$ ,  $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$ , vs.  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ ).

Das LSV (Abb. 51) bestätigt das Vorliegen der gemischt-valenten  $\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2[\text{Fc-BC}_{12}\text{H}_8\text{-fc-BC}_{12}\text{H}_8\text{-Fc}]$ -Spezies **64a**. Der Stromverlauf beginnt im kathodischen Bereich bei etwa  $0.3 \mu\text{A}$  und endet im anodischen Bereich bei ca.  $-0.5 \mu\text{A}$ . Das Verhältnis des reduktiven Stroms zum oxidativen Strom ist  $1 : 2$ , was bedeutet, dass zuerst ein  $\text{Fe(III)}$ -Ion reduziert wird bevor die beiden  $\text{Fe(II)}$ -Atome oxidiert werden.

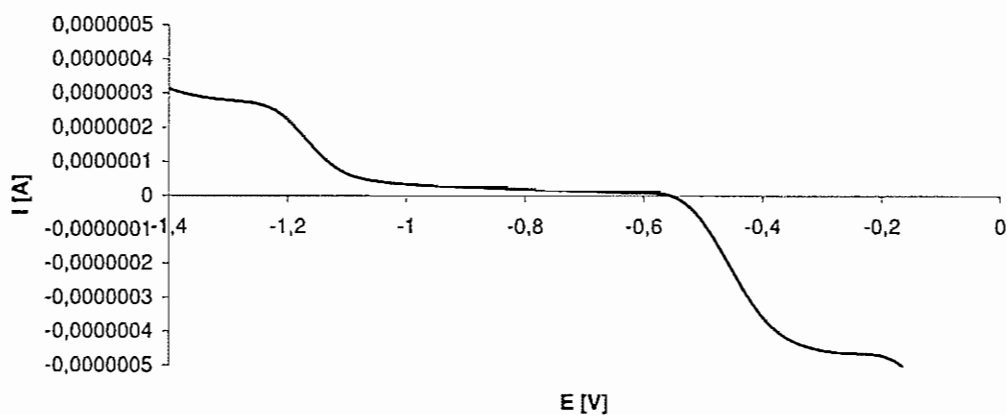


Abb. 51: Linear-Sweep-Voltammogramm von  $\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2[\text{Fc-BC}_{12}\text{H}_8\text{-fc-BC}_{12}\text{H}_8\text{-Fc}]$  **64a** (RT,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $0.1 \text{ M NBu}_4[\text{PF}_6]$ ,  $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$ , vs.  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ ).

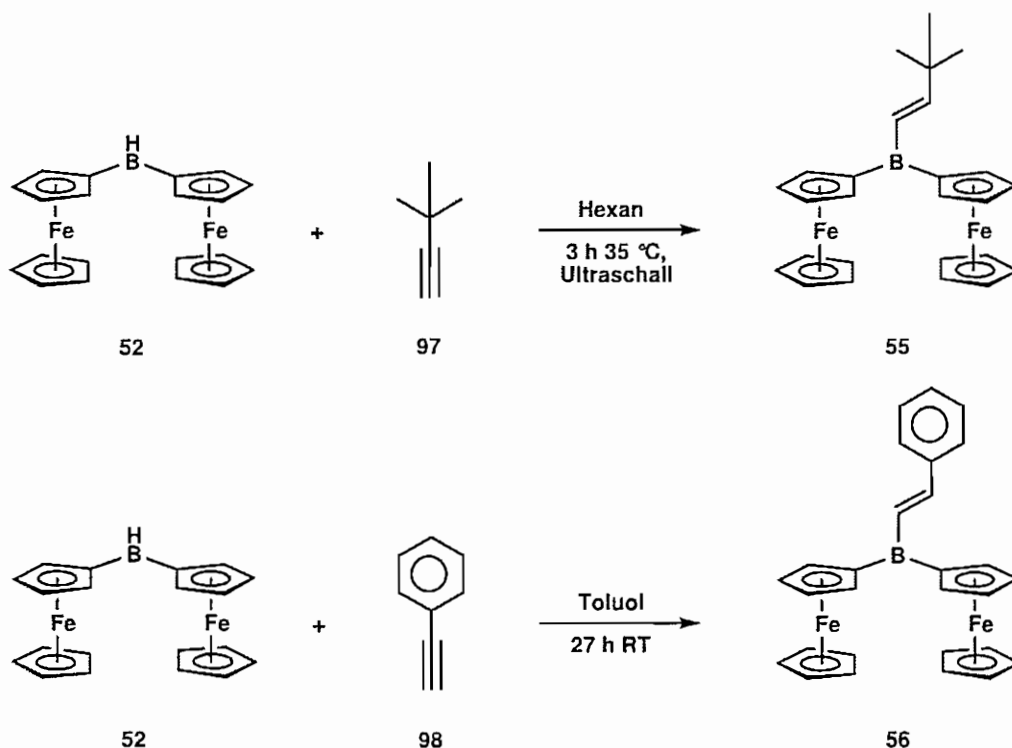
## 5. Poly(ferrocenylene) mit dreifach koordinierten Borbrücken

### 5.1 Synthese von Poly(ferrocenylboranen)

Bisher ist es nicht gelungen, eine effiziente Syntheseroute für die Darstellung von  $1,1'$ - $\text{fc}(\text{BPh}_2)_2$  **58** und  $1,1'$ - $\text{fc}(\text{BC}_{12}\text{H}_9)_2$  **62** zu entwickeln (Kapitel 2, 2.2 bzw. 2.4). Aus diesem Grund stellt die Adduktbildung zwischen **58** bzw. **62** und  $1,1'$ -Dilithioferrocen zu diesem Zeitpunkt keinen Zugang zu Polymeren dar.

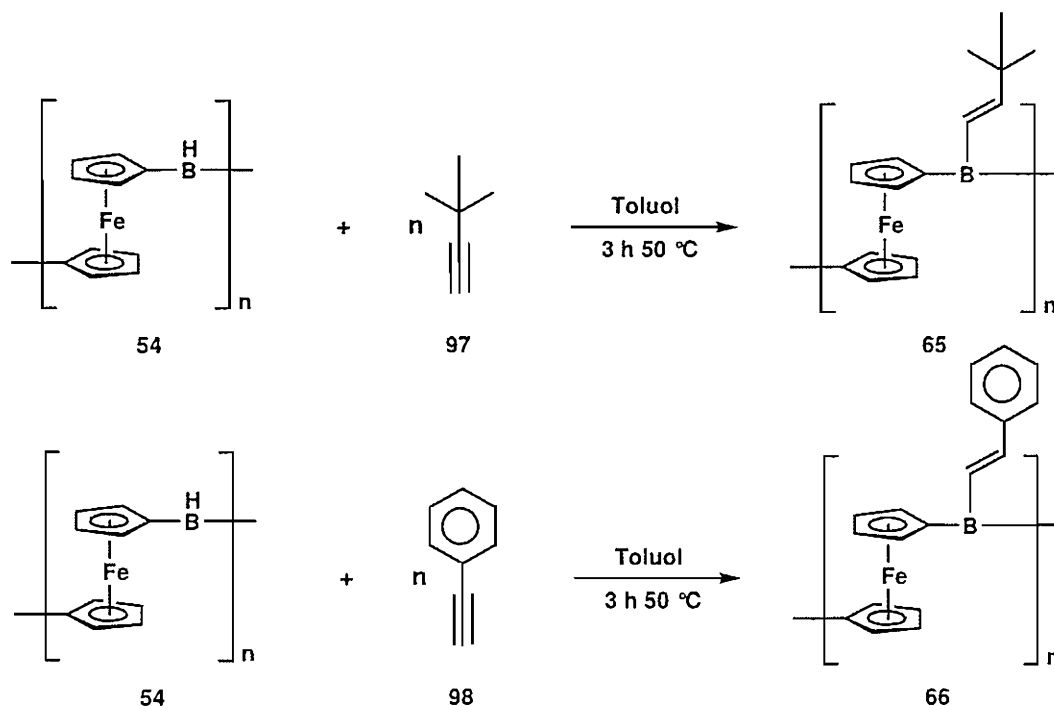
Als Alternative bietet sich die Kondensationsreaktion zu BBr-verbrückten Poly(ferrocenylene)  $[-\text{fc}-\text{B}(\text{Br})-]_n$  **41** an, bei der die Bromatome in einer anschließenden nukleophilen Substitutionsreaktion durch stabilisierende Reste ersetzt werden (Kapitel 1, 1.2.4). Diese Funktionalisierungsreaktion kann jedoch Kettenabbrüche bewirken und so zu niedermolekularem Material führen.

Eine mildere Derivatisierungsmöglichkeit stellt die Hydroborierungsreaktion dar, bei der z. B. ein Diorganoboran mit Alkenen oder Alkinen zu einem Alkyl- bzw. Vinylboran umgesetzt wird. Beispielsweise konnte Diferrocenylboran **52** mit tert-Butylacetylen **97** bzw. mit Phenylacetylen **98** in stabilere Verbindungen **55** bzw. **56** überführt werden (Schema 31).<sup>[93]</sup>



Schema 31: Derivatisierung von  $\text{Fc}_2\text{BH}$  **52** mit tert-Butylacetylen **97** bzw. Phenylacetylen **98**.

In Kooperation mit A. Sanchez Perucha wurde daher überprüft, ob Polymere des Typs  $[-fc-B(H)-]_n$  **54** ähnlich wie die niedermolekulare Spezies  $Fc_2BH$  **52** über eine Hydroborierungsreaktion mit tert-Butylacetylen **97** bzw. Phenylacetylen **98** stabilisierbar sind (Schema 32). Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Polymers **54** war es jeweils notwendig, die Reaktionsmischung drei Stunden auf 50 °C zu erwärmen.



Schema 32: Derivatisierung von  $[-fc-B(H)-]_n$  **54** mit tert-Butylacetylen **97** bzw. Phenylacetylen **98**.

Die polymere Natur von **65** zeigt sich im  $^1H$ -NMR-Spektrum in Form verbreiteter Signale. Diese können den tert-Butylprotonen ( $\delta$  1.00 – 1.09), den 1,1'-Ferrocendiyl-einheiten ( $\delta$  3.98 – 5.01) sowie den beiden Wasserstoffatomen an den neu gebildeten Doppelbindungen ( $\delta$  6.33 – 7.03) zugeordnet werden. Die Signale stimmen gut mit denen der dinuklearen Modellverbindung **55** überein ( $\delta(^1H) = 1.16; 4.00, 4.47, 4.66; 6.54, 6.84$ ). Im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum von **65** findet man eine stark verbreiterte Resonanz bei 66.9 ppm (**55**:  $\delta(^{11}B) = 57.2$ ).

Ähnliche Ergebnisse erhält man für **66**. Die  $^1H$ -NMR-Signale der 1,1'-Ferrocendiyl-einheiten ( $\delta$  4.10 – 4.51), der Phenylprotonen ( $\delta$  6.92 – 7.36), der Wasserstoffatome an den neu gebildeten Doppelbindungen ( $\delta$  7.45 – 7.62) sowie das verbreiterte Signal im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum ( $\delta$  48.2) stimmen mit den Resonanzen von **56** weit-

gehend überein (**56**:  $\delta(^1\text{H}) = 4.00, 4.49, 4.69; 7.12 - 7.14, 7.22, 7.59; 7.43, 7.73; \delta(^{11}\text{B}) = 56.7$ ).

Cyclovoltammetrische Messungen am dinuklearen Komplex  $\text{Fc}_2\text{B}(\text{C}_2\text{H}_2\text{Ph})$  **56** zeigen zwei reversible  $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ -Redoxwellen bei Halbwellenpotentialen von  $E_{1/2} = 0.34$  V bzw.  $-0.01$  V (Abb. 52, oben; vs.  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ ).<sup>[127]</sup> Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Redoxwellen beträgt für **56**  $\Delta E_{1/2} = 350$  mV. Im Vergleich dazu erhält man für  $[-\text{fc}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_2\text{Ph})-]_n$  **66** eine Welle bei  $E_{\text{pa}} = 0.59$  V und eine breite Redoxwelle bei  $E_{1/2} = 0.02$  mV (Abb. 52, unten).

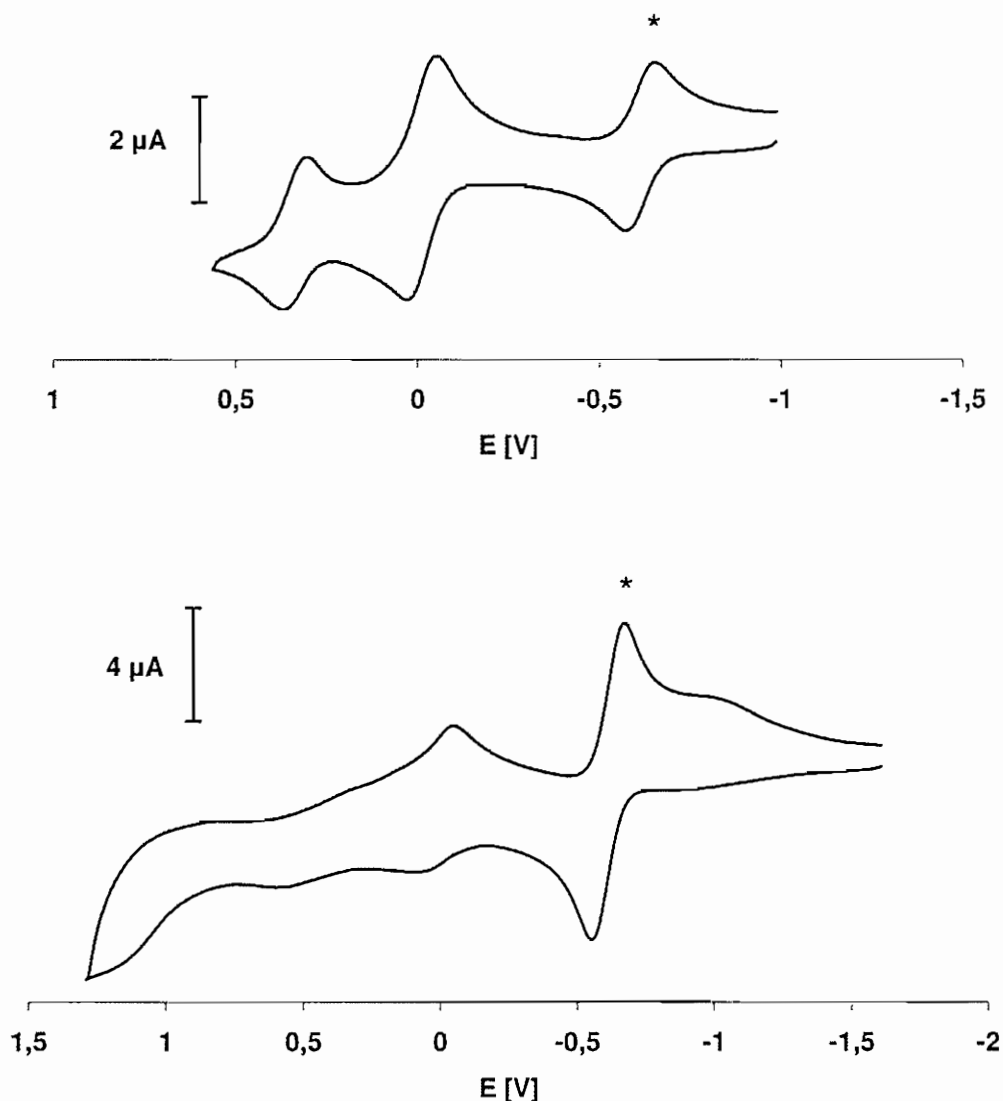


Abb. 52: Cyclovoltammogramme von  $\text{Fc}_2\text{B}(\text{C}_2\text{H}_2\text{Ph})$  **56** (oben) sowie von  $[-\text{fc}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_2\text{Ph})-]_n$  **66** (unten) (RT,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0.1 M  $\text{NBu}_4[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  $\nu = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$ , interner Standard: Decamethylferrocen (\*), Potentialangaben vs.  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ ).

In den UV-Vis-Spektren der Polymere  $[-\text{fc-B}(\text{C}_2\text{H}_2^t\text{Bu})-]_n$  **65** bzw.  $[-\text{fc-B}(\text{C}_2\text{H}_2\text{Ph})-]_n$  **66** erkennt man jeweils zwei Absorptionsbanden mit Maxima bei  $\lambda_{\text{max}} = 361$  nm und 483 nm (**65**) bzw.  $\lambda_{\text{max}} = 376$  nm und 487 nm (**66**). Als Folge des ausgedehnten delokalisierten  $\pi$ -Systems entlang der Polymerkette findet im Vergleich zu den Absorptionsmaxima von Ferrocen ( $\lambda_{\text{max}} = 326$  nm und 440 nm) eine Rotverschiebung der Banden um etwa 30 – 50 nm statt.

In Kooperation mit F. Jäkle wurde eine erste Abschätzung der Kettenlängenverteilung von  $[-\text{fc-B}(\text{C}_2\text{H}_2^t\text{Bu})-]_n$  **65** und  $[-\text{fc-B}(\text{C}_2\text{H}_2\text{Ph})-]_n$  **66** mittels MALDI-TOF-Messungen vorgenommen. Die mittlere Anzahl an Wiederholeinheiten liegt für **65** im Bereich von  $n = 5$  und für **66** bei  $n = 9$ .

## 6. Zusammenfassung

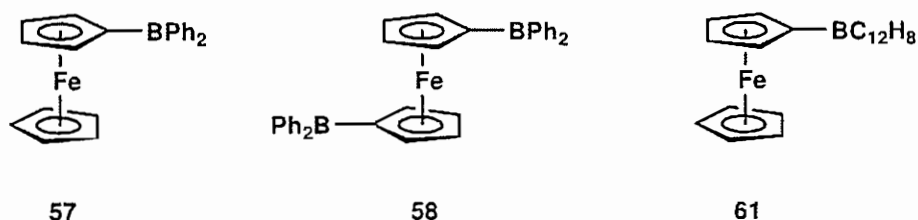
Ferrocenbasierte Polymere stellen interessante Verbindungen dar. Sie weisen herausragende optische und/oder elektronische Eigenschaften auf, die sich auf die redoxaktiven Eisenionen sowie die kooperativen Effekte entlang des Polymerstrangs zurückführen lassen. Befindet sich Ferrocen in der Hauptkette und sind die Ferrocenbausteine jeweils über ein einzelnes Atom miteinander verbunden, so ist dieses Brückenelement maßgebend für die substanzspezifischen Merkmale des Makromoleküls. Während bereits effiziente Syntheserouten bekannt sind, auf denen sich Atome der Gruppen 14 bis 16 in die Brücke einführen lassen, bereitet die Synthese borverbrückter Poly(ferrocenylene) große Schwierigkeiten. Gerade diese Stoffklasse wäre aber besonders attraktiv, da Boratome sowohl dreifach als auch vierfach koordiniert vorliegen können und über diese Eigenschaft das Ausmaß der elektronischen Wechselwirkungen entlang des Polymerrückgrats ebenso wie die Struktur des Makromoleküls gezielt beeinflussbar ist.

Vor diesem Hintergrund galt es im Rahmen der vorliegenden Arbeit, chemisch stabile Poly(ferrocenylene) mit tetrakoordinierten anionischen Boratbrücken darzustellen. Als Grundlage diente die Adduktbildung zwischen lewis-sauren  $1,1'\text{-fc}(\text{BR}_2)_2$ -Derivaten und dem lewis-basischen doppelt deprotonierten Ferrocen  $1,1'\text{-fcLi}_2 \times 2/3$  TMEDA.

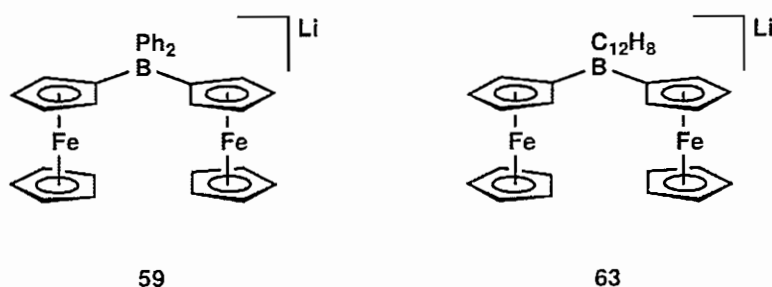
Frühere Untersuchungen an  $\text{BMe}_2$ -verbrückten di- (**35**) und trinuklearen (**36**) Ferrocenkomplexen haben gezeigt, dass diese Verbindungen extrem empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit sind. Auch mussten cyclovoltammetrische Messungen an **35** bzw. **36** bei tiefen Temperaturen ( $-78\text{ °C}$ ) durchgeführt werden, um zu verhindern, dass es zu einer Zersetzung der Moleküle im Zuge der Fe(II)-Oxidation kam.

Im Rahmen dieser Arbeit sind Systeme dargestellt worden, bei denen die labilen  $\text{BMe}_2$ -Gruppen durch  $\text{BPh}_2$ - bzw. Borafluorenylbrücken ersetzt sind. An mononuklearen Verbindungen konnten (Diphenylboryl)ferrocen **57**, 1,1'-Bis(diphenylboryl)ferrocen **58** und 9-Ferrocenyl-9-borafluoren **61** isoliert und vollständig charakterisiert werden (Abb. 53).



Abb. 53: Mononukleare Ferrocenyl(en)borane **57** und **58** sowie das 9-Borafluorenylderivat **61**.

Den nächsten Schritt stellte die Synthese der dinuklearen Komplexe **59** und **63** dar (Abb. 54), anhand derer das Ausmaß der Eisen-Eisen-Wechselwirkung mittels cyclovoltammetrischer und spektroelektrochemischer Messungen untersucht wurde.

Abb. 54: Dinukleare Ferrocenylborate **59** und **63**.

Die Cyclovoltammogramme von **59** / **63** weisen jeweils zwei reversible Ferrocen/Ferricinium-Übergänge bei Halbwellenpotentialen von  $E_{1/2} = -0.38$  V bzw.  $-0.64$  V (**59**) und  $E_{1/2} = -0.38$  V bzw.  $-0.61$  V (**63**) auf (vs.  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ ). Im Vergleich zu der analogen  $\text{BMe}_2$ -verbrückten Verbindung **35** ist eine größere Stabilität des Phenyl- (**59**) und des Borafluorenylderivats (**63**) zu verzeichnen. Diese äußert sich darin, dass die CV-Messungen an **59** / **63** bei RT durchgeführt werden konnten, ohne dass es zu einer Zersetzung der Proben im Zuge der  $\text{Fe(II)}$ -Oxidation kam. Als Maß für den Grad der Wechselwirkung der Ferrocenyleinheiten miteinander wurde die Potentialdifferenz zwischen den beiden Redoxwellen ( $\Delta E_{1/2}$ ) herangezogen. Die  $\Delta E_{1/2}$ -Werte von 260 mV (**59**) und 230 mV (**63**) weisen auf eine moderate Wechselwirkung zwischen den Eisenzentren der Ferrocenylgruppen hin.

Bisher ist es nicht gelungen, im präperativen Maßstab gemischt-valente Spezies von **59** bzw. **63** zu isolieren. Aus diesem Grund wurde  $\text{Li}[\text{Fc}_2\text{BPh}_2]$  **59** coulometrisch kontrolliert oxidiert und dabei spektroelektrochemisch untersucht. Im NIR-Bereich war jedoch keine IVCT-Bande zu erkennen, die auf eine nennenswerte

Delokalisation der eingeführten positiven Ladung zwischen den Redoxzentren hingewiesen hätte. Daraus kann gefolgert werden, dass die im Cyclovoltammogramm beobachtete Wechselwirkung hauptsächlich auf elektrostatische Effekte zurückzuführen ist.

Bei den trinuklearen Ferrocenylboraten gelang die Isolierung und Charakterisierung BPh<sub>2</sub>-verbrückter Ferrocenkomplexe **60a** und **60b** bzw. der BC<sub>12</sub>H<sub>8</sub>-verbrückten Verbindung **64a** (Abb. 55; aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Liganden des Lithiumions weggelassen).

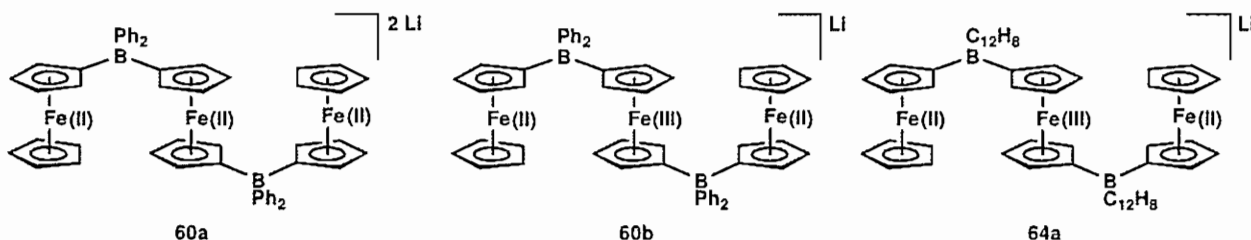


Abb. 55: Trinukleare Ferrocenylborate **60a** bzw. **60b** und **64a**.

Die CV-Messungen an Li<sub>2</sub>[Fc-BPh<sub>2</sub>-fc-BPh<sub>2</sub>-Fc] **60** und Li(12-Krone-4)<sub>2</sub>[Fc-BC<sub>12</sub>H<sub>8</sub>-fc-BC<sub>12</sub>H<sub>8</sub>-Fc] **64a** konnten – im Gegensatz zu Li<sub>2</sub>[Fc-BMe<sub>2</sub>-fc-BMe<sub>2</sub>-Fc] **36** – problemlos bei RT durchgeführt werden. Die Cyclovoltammogramme von **60** / **64a** zeigen jeweils zwei reversible Redoxwellen mit einem Integralverhältnis von 2 : 1, die den terminalen Ferrocenyleinheiten bzw. der zentralen Ferrocenylengruppe zugeordnet werden können (**60**: E<sub>1/2</sub> = -0.45 V bzw. -1.18 V; **64a**: E<sub>1/2</sub> = -0.45 V bzw. -1.15 V; vs. FcH/FcH<sup>+</sup>). Die Potentialdifferenzen zwischen den beiden Redoxwellen von ΔE<sub>1/2</sub> = 730 mV (**60**) bzw. ΔE<sub>1/2</sub> = 700 mV (**64a**) sind fast dreimal so groß wie im Falle von **59** und **63**, was darauf zurückzuführen ist, dass die zentrale Ferrocenyleinheit nicht nur einen, sondern zwei Boratsubstituenten trägt.

Anhand der Kristallstrukturen der gemischt-valenten Spezies **60b** und **64a** wurden für die Abstände zwischen den Schwerpunkten der beiden Cp-Ringe innerhalb der endständigen Ferrocenyleinheiten 3.329 Å bzw. 3.318 Å ermittelt, was charakteristisch für eine Fe(II)-Oxidationsstufe ist. Für die zentralen Gruppen betragen die Werte 3.420 Å bzw. 3.427 Å im Einklang mit dem Vorliegen von Ferriciniumionen. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die positive Ladung in beiden Verbindungen **60b** und **64a** auf dem mittleren Eisenzentrum lokalisiert ist.

Das NIR-Spektrum von **60b** zeigt keine IVCT-Bande, und das Mößbauerspektrum spricht ebenfalls dafür, dass keine signifikante Ladungsdelokalisation zwischen den Ferrocenyl(en)bausteinen über die Boratbrücke hinweg stattfindet.

Im abschließenden Teil der Arbeit galt es, Poly(ferrocenylene) mit dreifach koordinierten Borbrücken darzustellen. Der Vorteil dieser Verbindungen besteht darin, dass über die leeren p-Orbitale der Borbrücken ein viel versprechender Pfad zur Elektronenübertragung bereit gestellt wird.

In Kooperation mit A. Sanchez Perucha gelang es, die bereits bekannte Verbindung  $[-fc-B(H)-]_n$  durch Umsetzung mit tert-Butylacetylen bzw. Phenylacetylen in stabilere Derivate **65** bzw. **66** zu überführen (Abb. 56). In Zusammenarbeit mit F. Jäkle wurde mittels MALDI-TOF-Messungen eine Kettenlänge von  $n = 5$  für  $[-fc-B(C_2H_2^tBu)-]_n$  **65** und von  $n = 9$  für  $[-fc-B(C_2H_2^Ph)-]_n$  **66** bestimmt.

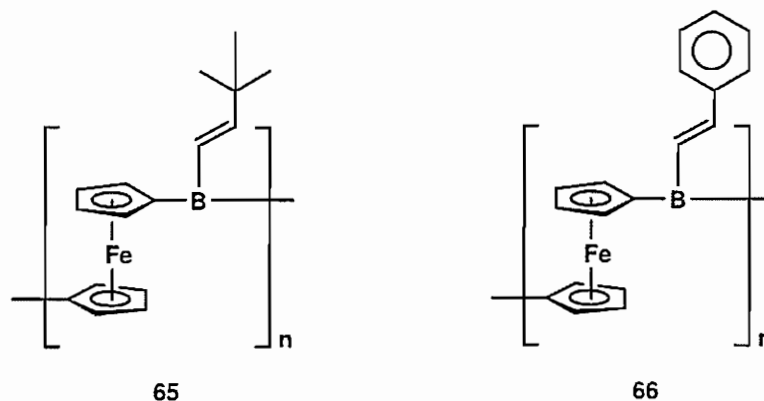


Abb. 56: Polymere Vinylborane **65** und **66**.

## 7. Literaturverzeichnis

- [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, 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. R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 291.
- [6] A. Greiner, B. Bolle, P. Hesemann, J. M. Oberski, R. Sander, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 113.
- [7] M. E. G. Lyons, *Electroactive Polymer Electrochemistry, Vol. Part 1. Fundamentals*, Plenum Press, New York, **1994**.
- [8] A. Dodabalapur, L. Torsi, H. E. Katz, *Science* **1995**, *268*, 270.
- [9] R. Deschenaux, I. Jauslin, U. Scholten, F. Turpin, D. Guillon, B. Heinrich, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5647.
- [10] F. S. Arimoto, A. C. Haven, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6295.
- [11] E. W. Neuse, H. Rosenberg, *J. Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem.* **1970**, *C4*, 1.
- [12] E. W. Neuse, L. Bednarik, *Macromolecules* **1979**, *12*, 187.
- [13] K. Sanechika, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Polym. J.* **1981**, *13*, 255.
- [14] J. K. Pudelski, D. A. Foucher, C. H. Honeyman, P. M. Macdonald, I. Manners, S. Barlow, D. O'Hare, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1894.
- [15] M. J. MacLachlan, J. Zheng, K. Thieme, A. J. Lough, I. Manners, C. Mordas, R. LeSuer, W. E. Geiger, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Polyhedron* **2000**, *19*, 275.
- [16] V. S. Papkov, M. V. Gerasimov, I. I. Dubovik, S. Sharma, V. V. Dementiev, K. H. Pannell, *Macromolecules* **2000**, *33*, 7107.
- [17] D. A. Foucher, M. Edwards, R. A. Burrow, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1994**, *13*, 4959.

- [18] R. N. Kapoor, G. M. Crawford, J. Mahmoud, V. V. Dementiev, M. T. Nguyen, A. F. Diaz, K. H. Pannell, *Organometallics* **1995**, *14*, 4944.
- [19] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1805.
- [20] H. Brunner, J. Klankermayer, M. Zabel, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 211.
- [21] C. E. B. Evans, A. J. Lough, H. Grondey, I. Manners, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 447.
- [22] T. Mizuta, M. Onishi, K. Miyoshi, *Organometallics* **2000**, *19*, 5005.
- [23] M. Herberhold, H.-D. Brendel, O. Nuyken, T. Pöhlmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, 65.
- [24] R. Rulkens, D. P. Gates, D. Balaishis, J. K. Pudelski, D. F. McIntosh, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10976.
- [25] H. Rosenberg, M. D. Rausch, 3,060,215, U.S. Patent, **1962**.
- [26] H. Rosenberg, 3,426,053, U. S. Patent, **1969**.
- [27] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, R. E. Meads, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 345.
- [28] D. Seyferth, H. P. Withers, *Organometallics* **1982**, *1*, 1275.
- [29] P. Nguyen, P. Gómez-Elipe, I. Manners, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1515.
- [30] R. D. A. Hudson, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637*, 47.
- [31] V. Bellas, M. Rehahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5082.
- [32] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *101*, C27.
- [33] M. Herberhold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1837.
- [34] D. E. Herbert, U. F. J. Mayer, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5060.
- [35] D. A. Foucher, B.-Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246.
- [36] I. Manners, *Polyhedron* **1996**, *15*, 4311.
- [37] I. Manners, *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 371.
- [38] J. K. Pudelski, R. Rulkens, D. A. Foucher, A. J. Lough, P. M. MacDonald, I. Manners, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7301.
- [39] B.-Z. Tang, R. Petersen, D. A. Foucher, A. Lough, N. Coombs, R. Sodhi, I. Manners, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 523.
- [40] R. Petersen, D. A. Foucher, B.-Z. Tang, A. Lough, N. P. Raju, J. E. Greedan, I. Manners, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2045.
- [41] M. J. MacLachlan, P. Aroca, N. Coombs, I. Manners, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 144.

- [42] M. J. MacLachlan, M. Ginzburg, N. Coombs, N. P. Raju, J. E. Greedan, G. A. Ozin, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3878.
- [43] D. A. Foucher, I. Manners, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **1993**, *14*, 63.
- [44] C. H. Honeyman, D. A. Foucher, F. Y. Dahmen, R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1995**, *14*, 5503.
- [45] J. K. Pudelski, D. P. Gates, R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1506.
- [46] W. Finckh, B.-Z. Tang, D. A. Foucher, D. B. Zamble, R. Ziembinski, A. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1993**, *12*, 823.
- [47] D. A. Foucher, R. Ziembinski, B.-Z. Tang, P. M. Macdonald, J. Massey, C. R. Jaeger, G. J. Vancso, I. Manners, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2878.
- [48] D. A. Foucher, C. H. Honeyman, J. M. Nelson, B. Z. Tang, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1709.
- [49] I. Manners, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1993**, *3*, 185.
- [50] M. T. Nguyen, A. F. Diaz, V. V. Dementiev, K. H. Pannell, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1389.
- [51] D. Foucher, R. Ziembinski, R. Petersen, J. Pudelski, M. Edwards, Y. Ni, J. Massey, C. R. Jaeger, G. J. Vancso, I. Manners, *Macromolecules* **1994**, *27*, 3992.
- [52] I. Manners, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 68.
- [53] J. K. Pudelski, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7265.
- [54] I. Manners, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *37*, 131.
- [55] R. Rulkens, R. Resendes, A. Verma, I. Manners, K. Murti, E. Fossum, P. Miller, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1997**, *30*, 8165.
- [56] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 797.
- [57] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, S. R. Lovelace, C. Grant, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12683.
- [58] R. Rulkens, Y. Ni, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12121.
- [59] C. H. Honeyman, T. J. Peckham, J. A. Massey, I. Manners, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 2589.
- [60] J. Massey, K. N. Power, I. Manners, M. A. Winnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9533.
- [61] J. A. Massey, K. N. Power, M. A. Winnik, I. Manners, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1559.

- [62] Y. Ni, R. Rulkens, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4102.
- [63] F. Jäkle, R. Rulkens, G. Zech, J. A. Massey, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4231.
- [64] J. J. Bishop, A. Davison, M. L. Katcher, D. W. Lichtenberg, R. E. Merrill, J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, 241.
- [65] Y. Ni, R. Rulkens, J. K. Pudelski, I. Manners, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **1995**, *16*, 637.
- [66] N. P. Reddy, H. Yamashita, M. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2263.
- [67] J. B. Sheridan, P. Gómez Elipe, I. Manners, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **1996**, *17*, 319.
- [68] P. Gómez-Elipe, R. Resendes, P. M. Macdonald, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8348.
- [69] R. Resendes, A. Berenbaum, G. Stojevic, F. Jäkle, A. Bartole, F. Zamanian, G. Dubois, C. Hersom, K. Balmain, I. Manners, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 327.
- [70] R. Resendes, J. Massey, H. Dorn, M. A. Winnik, I. Manners, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8.
- [71] P. Gómez-Elipe, P. M. Macdonald, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 762.
- [72] J. B. Sheridan, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 711.
- [73] K. Temple, A. J. Lough, J. B. Sheridan, I. Manners, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2799.
- [74] K. Temple, F. Jäkle, J. B. Sheridan, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1355.
- [75] T. Mizuta, Y. Imamura, K. Miyoshi, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Organometallics* **2005**, *24*, 990.
- [76] H. Braunschweig, R. Dirk, M. Müller, P. Nguyen, R. Resendes, D. P. Gates, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2338.
- [77] 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.
- [78] K. Ma, M. Scheibitz, S. Scholz, M. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *652*, 11.

- [79] M. Fontani, F. Peters, W. Scherer, W. Wachter, M. Wagner, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1453.
- [80] M. Fontani, F. Peters, W. Scherer, W. Wachter, M. Wagner, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2087.
- [81] M. Grosche, E. Herdtweck, F. Peters, M. Wagner, *Organometallics* **1999**, *18*, 4669.
- [82] R. E. Dinnebier, M. Wagner, F. Peters, K. Shankland, W. I. F. David, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1400.
- [83] M. D. Thomson, M. Novosel, H. G. Roskos, T. Müller, M. Scheibitz, M. Wagner, F. Fabrizi de Biani, P. Zanello, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3281.
- [84] M. Scheibitz, R. F. Winter, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 924.
- [85] M. Scheibitz, J. B. Heilmann, R. F. Winter, M. Bolte, J. W. Bats, M. Wagner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2005**, 159.
- [86] C. Elschenbroich, M. Wolf, O. Burghaus, K. Harms, J. Pebler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2173.
- [87] 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.* **2006**, *45*, 920.
- [88] J. B. Heilmann, Y. Qin, F. Jäkle, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4802.
- [89] A. Haghiri Ilkhechi, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1971.
- [90] J. B. Heilmann, *Dissertation*, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2006**.
- [91] M. Scheibitz, J. W. Bats, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2004**, *23*, 940.
- [92] M. Scheibitz, *Dissertation*, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2004**.
- [93] J. M. Schnorr, *Diplomarbeit*, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2006**.
- [94] D. O. Cowan, P. Shu, F. L. Hedberg, M. Rossi, T. J. Kistenmacher, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1304.
- [95] A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonova, V. A. Blinova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1971**, *198*, 848.
- [96] A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonova, V. A. Blinova, S. G. D'yachenko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1971**, *200*, 1365.



- [97] T. Renk, W. Ruf, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, 1.
- [98] M. Herberhold, U. Dörfler, B. Wrackmeyer, *Polyhedron* **1995**, *14*, 2683.
- [99] B. Wrackmeyer, U. Dörfler, W. Milius, M. Herberhold, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51b*, 851.
- [100] L. Kaufmann, J.-M. Breunig, H. Vitze, F. Schödel, I. Nowik, M. Pichlmaier, M. Bolte, H.-W. Lerner, R. F. Winter, R. H. Herber, M. Wagner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2009**, 2940.
- [101] A. Appel, F. Jäkle, T. Priermeier, R. Schmid, M. Wagner, *Organometallics* **1996**, *15*, 1188.
- [102] R. F. W. Bader, F. W. Biegler-König, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 317.
- [103] R. Köster, K. Reinert, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 520.
- [104] R. Köster, G. Benedikt, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 419.
- [105] C. K. Narula, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, 131.
- [106] P. F. Hudrlik, D. Dai, A. M. Hudrlik, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1257.
- [107] U. Gross, D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 991.
- [108] Synthese von  $\text{BrBC}_{12}\text{H}_8$  **77**: Eine Lösung aus  $\text{BBr}_3$  (3.58 g, 14.3 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 mL) wird bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren zu einer Suspension aus  $\text{Me}_2\text{SiC}_{12}\text{H}_8$  **75** (1.50 g, 7.14 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (7 mL) getropft. Die Reaktionsmischung wird langsam auf RT gebracht und zwei Tage lang gerührt. Anschließend wird der Feststoff von der Suspension abgetrennt und das bräunlich-gelbe Filtrat mit Hexan (15 mL) versetzt, wobei ein brauner Niederschlag ausfällt. Dieser wird entfernt und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum abgezogen. Der so erhaltene gelbe Feststoff wird in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) aufgenommen, mit 4 mL  $\text{BBr}_3$  bei tiefen Temperaturen versetzt und nochmals zwei Tage lang bei RT gerührt. Von der nun klaren bräunlich-gelben Lösung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan gewaschen (3 x 10 mL). Ausbeute: 1.65 g (95 %).
- [109] L. Kaufmann, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2008**, *27*, 6215.
- [110] T. Kupfer, *Dissertation*, Julius-Maximilian-Universität Würzburg, **2007**.
- [111] H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1951.
- [112] C. Elschenbroich, *Organometallicchemie*, 4. Auflage, B. G. Teubner Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, **2004**.

- [113] 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.
- [114] R. Rensch, H. Friebolin, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2189.
- [115] R. Huschens, R. Rensch, H. Friebolin, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3581.
- [116] P. E. Romero, W. E. Piers, S. A. Decker, D. Chau, T. K. Woo, M. Parvez, *Organometallics* **2003**, *22*, 1266.
- [117] R. Köster, Y. Morita, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 589.
- [118] R. Köster, Y. Morita, *Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *704*, 70.
- [119] K. Venkatasubbaiah, I. Nowik, R. H. Herber, F. Jäkle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2007**, 2154.
- [120] K. Venkatasubbaiah, A. Doshi, I. Nowik, R. H. Herber, A. L. Rheingold, F. Jäkle, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 444.
- [121] L. Kaufmann, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2007**, *26*, 1771.
- [122] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, In *NMR Basic Principles and Progress*; P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Eds., Springer: Berlin, Heidelberg, New York, **1978**.
- [123] A. Haghiri Ilkhechi, J. M. Mercero, I. Silanes, M. Bolte, M. Scheibitz, H.-W. Lerner, J. M. Ugalde, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10656.
- [124] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247.
- [125] Y. S. Sohn, D. N. Hendrickson, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3603.
- [126] L. Kaufmann, A. Haghiri Ilkhechi, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 466.
- [127] Die Redoxwelle bei  $E_{1/2} = -0.01$  V ist im Vergleich zu der bei  $E_{1/2} = 0.34$  V größer. Der Grund hierfür könnte darin bestehen, dass die Probe Ferrocen enthält.

## 8. Abkürzungsverzeichnis

A	Ampere
Å	Ångström
Abb.	Abbildung
$\alpha^*$	Abknickwinkel
BC <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	9-Borafluorenyl
br	breit (NMR)
Bu	Butyl, -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
bzw.	beziehungsweise
COD	1,5-Cyclooctadien
COG	Schwerpunkt eines Cyclopentadienylrings (Center Of Gravity)
Cp	Cyclopentadienyl, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
CV	Cyclovoltammogramm
d	Tag(e)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
$\delta$	chemische Verschiebung (NMR) in [ppm]
E	Potential (CV) in [V]
E <sub>1/2</sub>	Halbwellenpotential (CV) in [V]
$\Delta E_{1/2}$	Potentialdifferenz zwischen zwei Redoxwellen (CV) in [mV]
E <sub>pa</sub>	Peakpotential der oxidativen Welle (CV) in [V] (anodic peak)
E <sub>pc</sub>	Peakpotential der reduktiven Welle (CV) in [V] (cathodic peak)
ER <sub>y</sub>	Brückenelement
ESI	Elektronenspray-Ionisation (Massenspektrometrie)
Et	Ethyl, -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
Fc	Ferrocenyl, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> FeC <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
fc	1,1'-Ferrocendiyl, (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe
FcH	Ferrocen, (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Fe
Fe(II)	Ferrocen mit Eisen in der Oxidationsstufe +II
Fe(III)	Ferrocen mit Eisen in der Oxidationsstufe +III
g	Gramm

## 8. Abkürzungsverzeichnis

---

h	Stunde(n)
I	Strom in [A]
i	iso
IR	Infrarot
IS	Isomerieverschiebung (Isomer Shift)
IVCT-Banden	Intervalence-Charge-Transfer-Banden
12-Krone-4, 12-Kr-4	1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan
18-Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
L <sub>n</sub>	beliebige Liganden
LSV	Linear-Sweep-Voltammetrie
λ	Wellenlänge (UV) in [nm]
M	Metallatom; Molarität in [mol/l]
MALDI	Massenspektrometrische Methode (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation)
MCM-41	Mobil Composition of Matter Nummer 41 (Molekularsieb)
Me	Methyl, -CH <sub>3</sub>
Mes	Mesityl, 1,3,5-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
mL	Milliliter
mmol	Millimol
mult	Multipllett (NMR)
mV	Millivolt
MW	Molekulargewicht in [g/mol]
m/z	Verhältnis Masse zu Ladung
n	Wiederholeinheit bei Polymeren
NIR	Naher Infrarotbereich (Near-Infrared)
nm	Nanometer
NMR	Kernresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)
Nu	Nukleophil
PDI	Polydispersitätsindex
PFDMS-b-PDMS	Poly(ferrocenyldimethylsilan)-block-poly(dimethylsiloxan)
Ph	Phenyl, -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
ppm	parts per million (NMR)
Pr	Propyl, -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

pz <sup>Ph</sup>	3-Phenylpyrazol-1-yl
QS	Quadrupolaufspaltung (Quadrupole Splitting)
R	beliebiger Rest
ROP	Ringöffnungspolymerisation
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde(n); Singulett (NMR)
t, tert	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin
TOF	Flugzeit-Detektionsverfahren in der Massenspektrometrie (Time Of Flight)
UV-Vis	elektromagnetische Wellen des ultravioletten (UV) und des sichtbaren (Vis = visible) Lichts
v	Vorschubgeschwindigkeit bei der Cyclovoltammetrie
V	Volt
vgl.	vergleiche
vs.	versus
X	Halogensubstituent
z. B.	zum Beispiel

## **9. Anhang**

### **9.1 Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften**

**9.1.1 „Experimental Assessment of the Relative Affinities of Benzene and Ferrocene toward the Li<sup>+</sup> Cation“**

**9.1.2 „9-Ferrocenyl-9-borafluorene – A Redox-Switchable Main Group Lewis Acid“**

**9.1.3 „Ferrocene-Mn<sup>II</sup>  $\pi$ -interaction in the complex [Fc<sub>2</sub>Bpz<sub>2</sub><sup>Ph</sup>Mn(THF)Cl]“**

**9.1.4 „Electronic communication in oligonuclear ferrocene complexes with anionic four-coordinate boron bridges“**

**9.1.5 „A new polymorph of tetraphenyldiboroxane“**

### 9.1.1 „Experimental Assessment of the Relative Affinities of Benzene and Ferrocene toward the Li<sup>+</sup> Cation“

L. Kaufmann, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2007**, *26*, 1771.

Anmerkung:

Die in der Veröffentlichung diskutierten Verbindungen wurden von mir synthetisiert und kristallisiert. Darüber hinaus habe ich gemeinsam mit Hannes Vitze die cyclo-voltammetrischen Messungen an den beschriebenen Systemen durchgeführt.

## Experimental Assessment of the Relative Affinities of Benzene and Ferrocene toward the $\text{Li}^+$ Cation

Linda Kaufmann, Hannes Vitzte, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner, and Matthias Wagner\*

*Institut für Anorganische Chemie, J.W. Goethe-Universität Frankfurt, Max-von-Laue-Strasse 7, D-60438 Frankfurt (Main), Germany*

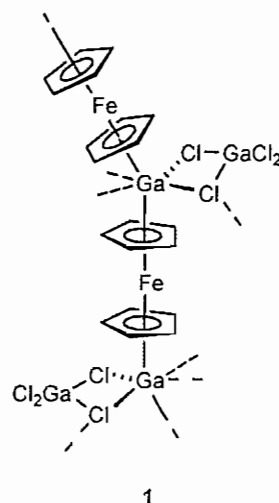
Received December 10, 2006

In order to explore whether benzene or ferrocene presents a more attractive  $\pi$  face to  $\text{Li}^+$  ions, the lithium tetraorganylborate  $\text{Li}[\text{BFc}_2\text{Ph}_2]$  has been synthesized, which contains two phenyl rings as well as two ferrocenyl substituents as potential coordination sites ( $\text{Fc} = (\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)$ ). The compound crystallizes from toluene/dibutyl ether as the contact ion pair  $[\text{Li}(\text{OBu}_2)][\text{BFc}_2\text{Ph}_2]$ , with the  $\text{Li}^+$  ion located between the two borylated ferrocenyl cyclopentadienyl rings. This finding indicates ferrocene to be a stronger  $\text{Li}^+$  binder than benzene. In line with this conclusion, the hexaphenyl derivative  $[(\text{Li}(\text{OBu}_2))_2][1,1'\text{-fc}(\text{BPh}_3)_2]$  was found to have each of its cyclopentadienyl substituents coordinated to one  $\text{Li}^+$  ion, thereby forming a multiple-decker sandwich complex in the solid state ( $\text{fc} = (\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fc}$ ).

### Introduction

Metal cations are attracted to the  $\pi$  faces of aromatic systems through strong forces.<sup>1</sup> In the case of alkali-metal ions, this interaction is mainly electrostatic.<sup>2</sup> Today, about 25 years after gas-phase studies of ion–molecule complexes provided the first evidence for the existence of such an effect,<sup>3</sup> it is obvious that cation– $\pi$  interactions play a prominent role also in the condensed phase. Studies using cyclophane receptors in aqueous media have shown that a hydrophobic cavity comprised of aromatic moieties can compete successfully with full aqueous solvation in the binding of metal cations.<sup>4,5</sup> In line with that, it is nowadays widely accepted that cation– $\pi$  interactions are important for molecular recognition and catalysis not only in artificial but also in biological systems.<sup>1,6</sup>

Our interest in an investigation of cation– $\pi$  interactions was sparked by the serendipitous finding that ferrocene reacts with  $\text{GaCl}_3$  in a redox reaction, giving  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$  and  $[\text{Fc}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ga}]^+[\text{GaCl}_4]^-$  (**1**; Figure 1).<sup>7</sup> An X-ray crystal structure analysis of **1** revealed polycationic multiple-decker sandwich complexes of ferrocene and  $\text{Ga}^+$  ions, each of them coordinated to the Cp rings of two ferrocene molecules in an  $\eta^5$  fashion. It thus became evident that cation– $\pi$  interactions are not restricted to arene derivatives but may also include organometallic  $\pi$  systems. Most interestingly, the crystals of **1** were grown from a mother liquor containing substantial amounts of benzene, which is a well-established ligand in the coordina-



**Figure 1.** The ligand-unsupported  $\text{Ga}^+$ –ferrocene multiple-decker sandwich complex **1**.

tion chemistry of  $\text{Ga}^+$ .<sup>8,9</sup> Our experiment therefore suggested ferrocene to present an even more attractive  $\pi$  face to  $\text{Ga}^+$  than benzene, an assumption that was further supported by quantum-chemical calculations.<sup>7</sup>

These results are intriguing in two respects. (i) Ferrocene-containing multiple-decker sandwich complexes represent a virtually unexplored class of compounds<sup>10–12</sup> which may be expected to possess very interesting electronic and optical properties. (ii) Information on cation– $\pi$  interactions with ferrocene as the  $\pi$  system is scarce.<sup>13,14</sup> Thus, if ferrocene

\* To whom correspondence should be addressed. Fax: +49 69 798 29260. E-mail: Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de.

(1) Ma, J. C.; Dougherty, D. A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1303–1324.

(2) Gokel, G. W.; De Wall, S. L.; Meadows, E. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2967–2978.

(3) Sunner, J.; Nishizawa, K.; Kebarle, P. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1814–1820.

(4) Gross, J.; Harder, G.; Vögtle, F.; Stephan, H.; Gloe, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 481–484.

(5) Gross, J.; Harder, G.; Siepen, A.; Harren, J.; Vögtle, F.; Stephan, H.; Gloe, K.; Ahlers, B.; Cammann, K.; Rissanen, K. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1585–1595.

(6) Dougherty, D. A. *Science* **1996**, *271*, 163–168.

(7) Scholz, S.; Green, J. C.; Lerner, H.-W.; Bolte, M.; Wagner, M. *Chem. Commun.* **2002**, 36–37.

(8) Schmidbaur, H.; Thewalt, U.; Zafiroopoulos, T. *Organometallics* **1983**, *2*, 1550–1554.

(9) Schmidbaur, H.; Bublak, W.; Huber, B.; Müller, G. *Organometallics* **1986**, *5*, 1647–1651.

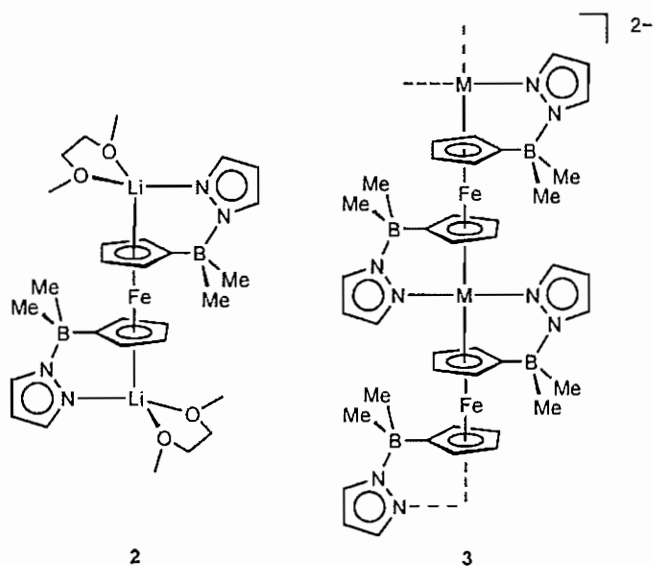
(10) Schilderout, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3846–3849.

(11) Crespo, O.; Gimeno, M. C.; Jones, P. G.; Laguna, A.; Sarroca, C. *Chem. Commun.* **1998**, 1481–1482.

(12) Nagao, S.; Kato, A.; Nakajima, A.; Kaya, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4221–4222.

(13) Enders, M.; Ludwig, G.; Pritzkow, H. *Organometallics* **2002**, *21*, 3856–3859.





**Figure 2.** The ligand-supported alkali metal ion-ferrocene multiple-decker sandwich complexes **2** and **3** ( $M^+ = \text{Na}^+ - \text{Cs}^+$ ; counterions and additional dimethoxyethane ligands omitted for clarity).

generally turned out to be superior to benzene for metal ion complexation, the design of ferrocene-based cyclophanes could lead to a new generation of artificial receptors possessing improved and redox-switchable cation affinities. It is worth noting that DFT calculations predict the binding enthalpies of  $M^+ - \eta^5(\text{ferrocene})$  model complexes to be about 20% higher compared to those of the related  $M^+ - \eta^6(\text{benzene})$  aggregates when  $M^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+$ .<sup>15</sup> For  $\text{K}^+$  and  $\text{Rb}^+$ , the degree of cation- $\pi$  interaction with both aromatics is about the same.<sup>15</sup>

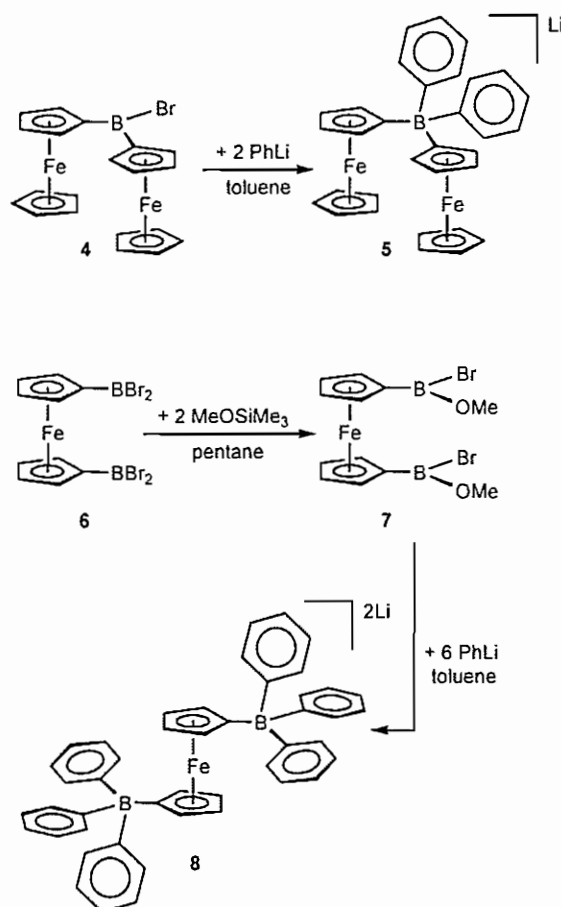
Given this background, our group has embarked on a systematic investigation of  $M^{n+} - \eta^5(\text{ferrocene})$  complexes. In our first series of targeted complexation studies we have employed the ditopic ferrocene-based mono(pyrazol-1-yl)borate ligand  $[1,1'-\text{fc}(\text{BMe}_2\text{pz})_2]^{2-}$  ( $\text{fc} = (\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$ ) and succeeded in the structural characterization of its  $\text{Li}^+ - \text{Cs}^+$  multiple-decker sandwich complexes **2** and **3** (Figure 2).<sup>15</sup> The concept underlying this system is to attract the cation electrostatically to the ferrocene backbone and to stabilize it at a position above the Cp ring by means of the chelating pyrazolyl substituent.

We will now show that it is possible to replace the Lewis basic pyrazolyl side arm of **2** by a simple phenyl ring without losing the desired  $\text{Li}^+ - \eta^5(\text{ferrocene})$  contact. Moreover, we will describe a qualitative experimental evaluation of the relative affinities of benzene and ferrocene toward the  $\text{Li}^+$  cation.

## Results and Discussion

**Synthesis and NMR Spectroscopic Characterization.** In order to be able to compare the ligand properties of benzene and ferrocene under identical conditions, it is best to combine both moieties in the same molecule. We have chosen lithium diferrocenyldiphenylborate (**5**; Scheme 1) as our target compound for the following reasons. (i) The binding energies of alkali-metal ions  $M^+$  to aromatic  $\pi$  systems follow a classical

**Scheme 1.** Synthesis of the Lithium Tetraorganylborate Salts **5** and **8**



electrostatic trend and are thus largest in the case of  $M^+ = \text{Li}^+$ .<sup>1</sup> (ii) X-ray crystal structure analyses of the salts  $\text{K}[\text{BPh}_4]$ <sup>16</sup> and  $\text{Rb}[\text{BPh}_4]$ <sup>17</sup> show that the respective alkali-metal ion is embedded between two phenyl rings of the tetraphenylborate anion. For a similar chelating coordination mode in the case of **5**, the  $\text{Li}^+$  cation would have the choice between two phenyl rings, one phenyl and one ferrocenyl substituent, or two ferrocenyl groups.

Compound **5** was synthesized from  $\text{Fc}_2\text{BBR}_2$ <sup>18</sup> (**4**) and 2 equiv of  $\text{PhLi}$  (1.8 M solution in dibutyl ether) in toluene (Scheme 1). Single crystals of its dibutyl ether adduct **5**( $\text{OBu}_2$ ), which forms contact ion pairs in the solid state, were obtained from hot toluene. Single crystals of the corresponding solvent-separated ion pair **5**(12-crown-4)<sub>2</sub> were grown from a solution of **5**( $\text{OBu}_2$ ) and 12-crown-4 in THF at  $-35^\circ\text{C}$ .

The <sup>11</sup>B NMR spectrum of **5**( $\text{OBu}_2$ ) reveals one sharp resonance at  $-11.8$  ppm ( $h_{1/2} = 7$  Hz;  $d_8$ -THF), testifying to the presence of tetracoordinate boron nuclei<sup>19</sup> (cf.  $\text{Na}[\text{BPh}_4]$  with  $\delta(^{11}\text{B}) -6.3$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )<sup>20</sup> and  $\text{Li}[\text{BFc}_2\text{Me}_2]$  with  $\delta(^{11}\text{B}) -21.2$  ( $d_8$ -THF)<sup>18</sup>). In the <sup>1</sup>H NMR spectrum, three ferrocenyl resonances ( $\delta$  3.61, 3.87, 4.07), three phenyl resonances ( $\delta$  6.71, 6.85, 7.27), and four signals assignable to a dibutyl ether ligand

(16) Hoffmann, K.; Weiss, E. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *67*, 221–228.

(17) Pajzderska, A.; Maluszyńska, H.; Wasicki, J. *Z. Naturforsch.* **2002**, *57a*, 847–853.

(18) Scheibitz, M.; Heilmann, J. B.; Winter, R. F.; Bolte, M.; Bats, J. W.; Wagner, M. *Dalton Trans.* **2005**, 159–170.

(19) Nöth, H.; Wrackmeyer, B. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*. In *NMR Basic Principles and Progress*; Diehl, P., Fluck, E., Kosfeld, R., Eds.; Springer: Berlin, Heidelberg, New York, **1978**.

(20) Nöth, H.; Vahrenkamp, H. *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1049–1067.

(14) Honeyman, G. W.; Kennedy, A. R.; Mulvey, R. E.; Sherrington, D. C. *Organometallics* **2004**, *23*, 1197–1199.

(15) Hkhechi, A. H.; Mercero, J. M.; Silanes, I.; Bolte, M.; Scheibitz, M.; Lerner, H.-W.; Ugalde, J. M.; Wagner, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10656–10666.

Table 1. Selected Crystallographic Data for  $5(\text{OBu}_2)$ ,  $5(12\text{-crown-}4)_2$ , **7**, and  $8(\text{OBu}_2)_2$ 

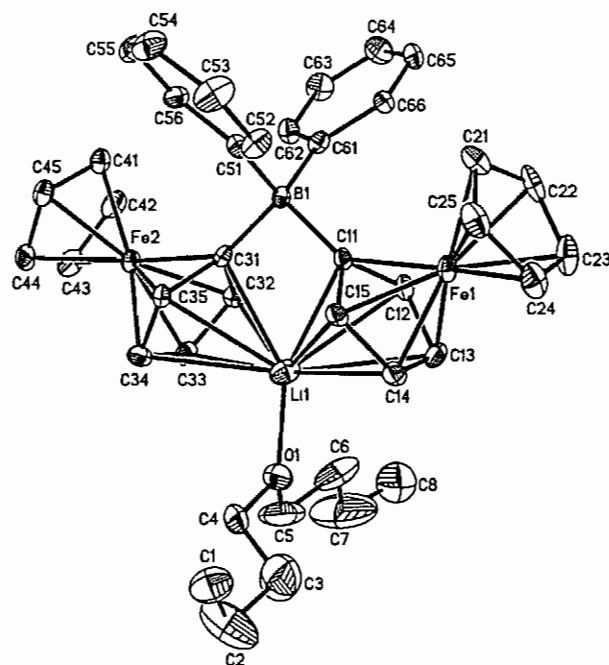
	$5(\text{OBu}_2)$	$5(12\text{-crown-}4)_2$	<b>7</b>	$8(\text{OBu}_2)_2$
formula	$\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{BF}_2\text{LiO}$	$\text{C}_{48}\text{H}_{60}\text{BF}_2\text{LiO}_8\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{B}_2\text{Br}_2\text{FeO}_2$	$\text{C}_{62}\text{H}_{74}\text{B}_2\text{FeLi}_2\text{O}_2$
fw	672.22	966.51	427.52	942.56
color, shape	orange, rod	orange, needle	orange-red, block	orange, block
temp (K)			173(2)	
radiation			Mo K $\alpha$ , 0.710 73 Å	
cryst syst	orthorhombic	triclinic	monoclinic	orthorhombic
space group	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $2_1/c$	<i>P</i> $2_12_12_1$
<i>a</i> (Å)	16.0743(11)	12.4841(9)	7.7169(8)	15.6422(13)
<i>b</i> (Å)	19.1000(9)	12.6561(10)	12.3681(9)	18.8747(14)
<i>c</i> (Å)	21.9454(11)	15.5274(14)	7.8101(7)	20.159(3)
$\alpha$ (deg)	90	86.595(7)	90	90
$\beta$ (deg)	90	82.632(7)	101.294(8)	90
$\gamma$ (deg)	90	87.525(6)	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	6737.7(7)	2427.2(3)	730.99(11)	5951.8(10)
<i>Z</i>	8	2	2	4
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.325	1.322	1.942	1.052
<i>F</i> (000)	2832	1024	416	2016
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.892	0.653	6.488	0.291
cryst size (mm <sup>3</sup> )	0.33 × 0.18 × 0.12	0.36 × 0.12 × 0.11	0.22 × 0.21 × 0.19	0.19 × 0.14 × 0.07
no. of rflns collected	38 071	25 348	11 861	21 935
no. of indep rflns ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	6455 (0.0810)	9066 (0.0904)	1370 (0.0533)	10 819 (0.1079)
no. of data/restraints/params	6455/2/406	9066/0/586	1370/0/89	10 819/40/580
GOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.927	0.962	1.112	1.101
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0633, 0.1083	0.0623, 0.1327	0.0275, 0.0642	0.1477, 0.3479
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.1344, 0.1281	0.1113, 0.1524	0.0303, 0.0655	0.2460, 0.4106
largest diff peak, hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.474, -0.649	1.018, -0.516	0.914, -0.590	1.063, -0.776

are observed with an overall integral ratio  $\text{Fc}:\text{Ph}:\text{OBu}_2 = 2:2:1$ . The corresponding <sup>13</sup>C NMR resonances all appear in the expected regions and thus do not merit further discussions. Signals of the ipso carbon atoms *i*-Ph and *i*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> are broadened beyond detection, due to coupling with the quadrupolar boron nucleus. The <sup>7</sup>Li NMR spectrum of  $5(\text{OBu}_2)$  is characterized by a resonance at -0.27 ppm (*d*<sub>8</sub>-THF). The chemical shift value  $\delta$ (<sup>7</sup>Li) of  $5(12\text{-crown-}4)_2$  is -0.32 ppm (*d*<sub>8</sub>-THF). Both values are typical for Li<sup>+</sup> cations surrounded by ether ligands. Thus, <sup>7</sup>Li NMR spectroscopy provides no evidence for Li<sup>+</sup>-ferrocenyl coordination in THF solution.

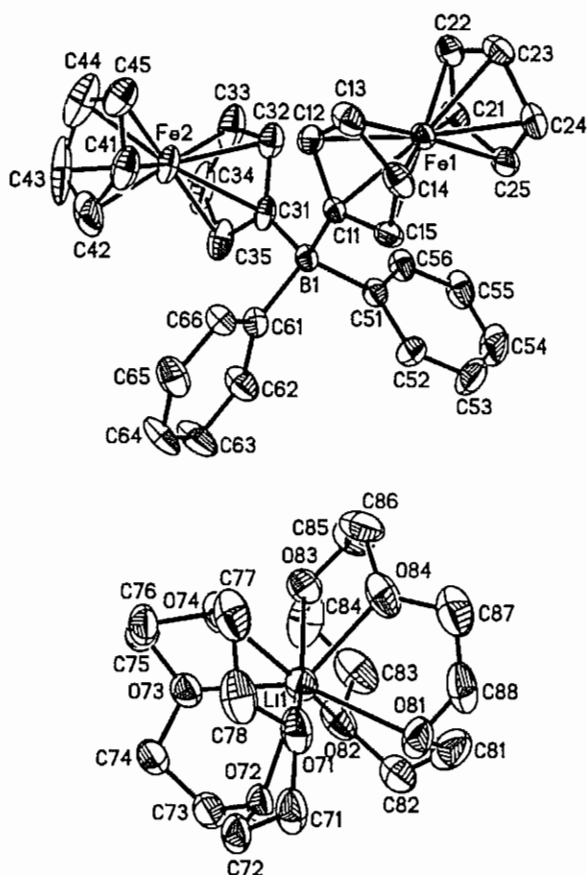
Compound **8** (Scheme 1) was prepared in order to prove not only that the multiple-decker compound **2** (Figure 2) is not merely an artifact of the structure-directing properties of the Lewis basic side arm but also that Li<sup>+</sup>-ferrocene  $\pi$  interactions indeed play an important role. Initial attempts to synthesize **8** directly from the diborylated ferrocene derivative 1,1'-fc(BBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**6**) and 6 equiv of PhLi resulted in a complex product mixture. We have therefore transformed **6** into the bromomethoxyborane **7** using MeOSiMe<sub>3</sub> in pentane. Subsequent reaction of **7** with PhLi (1.8 M solution in dibutyl ether) in toluene gave the lithium salt **8** in excellent yield. Single crystals of  $8(\text{OBu}_2)_2$  were grown from the reaction mixture at a temperature of -35 °C after LiBr and LiOMe had been removed. The <sup>11</sup>B NMR spectrum of  $8(\text{OBu}_2)_2$  is characterized by a single sharp resonance with a chemical shift value of -9.1 ppm (*h*<sub>1/2</sub> = 8 Hz). This leads to the conclusion that  $8(\text{OBu}_2)_2$  possesses a symmetric structure with magnetically equivalent boron sites. In line with that, the two cyclopentadienyl rings and the six phenyl substituents give rise to only two and three signals, respectively, in the <sup>1</sup>H as well as in the <sup>13</sup>C NMR spectrum (*i*-Ph and *i*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> are again not visible due to quadrupolar broadening).

**X-ray Crystal Structure Determinations.** Details of the X-ray crystal structure analyses of the compounds  $5(\text{OBu}_2)$ ,  $5(12\text{-crown-}4)_2$ , **7**, and  $8(\text{OBu}_2)_2$  are summarized in Table 1. Plots of the molecular structures of  $5(\text{OBu}_2)$ ,  $5(12\text{-crown-}4)_2$ , and  $8(\text{OBu}_2)_2$  are shown in Figures 3–5; selected bond lengths and angles are compiled in the figure captions. For an ORTEP drawing of **7** and a description of its molecular structure, the reader is referred to the Supporting Information.

$5(\text{OBu}_2)$  crystallizes from toluene in the orthorhombic space group *Pbca* (Figure 3). The compound forms contact ion pairs in the solid state, with each Li<sup>+</sup> cation being coordinated by one dibutyl ether ligand ( $\text{Li}(1)\text{-O}(1) = 1.891(11)$  Å) and the substituted cyclopentadienyl rings of both ferrocenyl substitu-

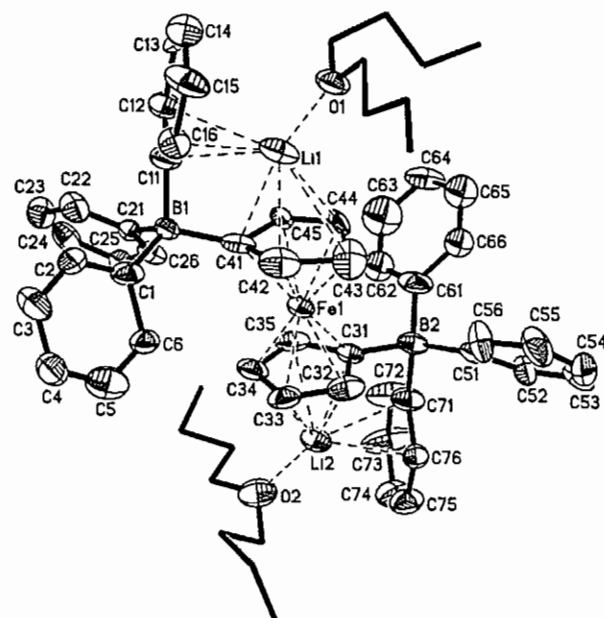


**Figure 3.** Structure of  $5(\text{OBu}_2)$  in the crystal form. Thermal ellipsoids are drawn at the 30% probability level. H atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å), short contacts (Å), and bond angles (deg):  $\text{Li}(1)\text{-O}(1) = 1.891(11)$ ,  $\text{B}(1)\text{-C}(11) = 1.639(7)$ ,  $\text{B}(1)\text{-C}(31) = 1.642(7)$ ,  $\text{B}(1)\text{-C}(51) = 1.631(7)$ ,  $\text{B}(1)\text{-C}(61) = 1.643(7)$ ,  $\text{Li}(1)\text{-C}(11) = 2.397(11)$ ,  $\text{Li}(1)\text{-C}(15) = 2.316(11)$ ,  $\text{Li}(1)\text{-C}(31) = 2.415(10)$ ,  $\text{Li}(1)\text{-C}(32) = 2.372(10)$ ,  $\text{Li}(1)\text{-COG}(\text{Cp}(C11)) = 2.224$ ,  $\text{Li}(1)\text{-COG}(\text{Cp}(C31)) = 2.231$ ;  $\text{C}(11)\text{-B}(1)\text{-C}(31) = 98.1(4)$ ,  $\text{C}(51)\text{-B}(1)\text{-C}(61) = 109.6(4)$ ,  $\text{COG}(\text{Cp}(C11))\text{-C}(11)\text{-B}(1) = 166.5$ ,  $\text{COG}(\text{Cp}(C31))\text{-C}(31)\text{-B}(1) = 165.6$ .



**Figure 4.** Structure of  $5(12\text{-crown-}4)_2$  in the crystal form. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level. H atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and bond angles (deg):  $B(1)\text{-}C(11) = 1.633(6)$ ,  $B(1)\text{-}C(31) = 1.637(6)$ ,  $B(1)\text{-}C(51) = 1.664(5)$ ,  $B(1)\text{-}C(61) = 1.651(6)$ ;  $C(11)\text{-}B(1)\text{-}C(31) = 113.7(3)$ ,  $C(51)\text{-}B(1)\text{-}C(61) = 109.3(3)$ ,  $\text{COG}(\text{Cp}(C11))\text{-}C(11)\text{-}B(1) = 173.8$ ,  $\text{COG}(\text{Cp}(C31))\text{-}C(31)\text{-}B(1) = 175.7$ .

ents.<sup>21</sup> The distances between the  $\text{Li}^+$  ion and the centers of gravity (COG) of the ferrocenyl cyclopentadienyl rings amount to  $\text{Li}(1)\text{-COG}(\text{Cp}(C11)) = 2.224$  Å and  $\text{Li}(1)\text{-COG}(\text{Cp}(C31)) = 2.231$  Å. They are thus longer than the corresponding calculated distances in the model complexes  $[\text{Li}^+\text{-}\eta^5\text{-}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{-Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)]$  ( $\text{Li}\text{-COG} = 1.870$  Å) and  $[\text{Li}^+\text{-}\{\eta^5\text{-}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)\}_2]$  ( $\text{Li}\text{-COG} = 1.995$  Å).<sup>15,22</sup> It has, however, to be taken into account that solid-state structures are compared with gas-phase structures. Moreover, the  $\text{Li}\text{-COG}$  distances observed for  $5(\text{OBu}_2)$  compare well with the corresponding contacts in the solid-state structure of **2** ( $\text{Li}(1)\text{-COG}(1) = 2.26$  Å,  $\text{Li}(2)\text{-COG}(2) = 2.32$  Å).<sup>15,23</sup> All  $\text{Li}\text{-C}$  distances in  $5(\text{OBu}_2)$  fall in the range between 2.316(11) and 2.751(12) Å, with the shortest contacts being established to C(15) and C(32) ( $\text{Li}(1)\text{-C}(15) = 2.316(11)$  Å,  $\text{Li}(1)\text{-C}(32) = 2.372(10)$  Å) as well as to the ipso carbon atoms ( $\text{Li}(1)\text{-C}(11) = 2.397(11)$  Å,  $\text{Li}(1)\text{-C}(31) = 2.415(10)$  Å). Most interestingly, the molecular framework of the tetraorganylborate anion suffers from characteristic distortions improving the  $\text{Li}^+\text{-ferrocenyl}$  interaction. (i) The bond angle spanned by the ferrocenyl ipso carbon atoms and the boron bridge ( $C(11)\text{-B}(1)\text{-C}(31) = 98.1(4)^\circ$ ) is signifi-



**Figure 5.** Structure of  $8(\text{OBu}_2)_2$  in the crystal form. Thermal ellipsoids are drawn at the 30% probability level. H atoms are omitted for clarity; butyl chains are shown as sticks. Selected bond lengths (Å), short contacts (Å), and bond angles (deg):  $\text{Li}(1)\text{-O}(1) = 1.86(2)$ ,  $\text{Li}(2)\text{-O}(2) = 1.88(2)$ ,  $B(1)\text{-C}(41) = 1.580(18)$ ,  $B(2)\text{-C}(31) = 1.73(2)$ ,  $\text{Li}(1)\text{-C}(11) = 2.42(3)$ ,  $\text{Li}(1)\text{-C}(41) = 2.311(19)$ ,  $\text{Li}(2)\text{-C}(31) = 2.305(19)$ ,  $\text{Li}(2)\text{-C}(76) = 2.42(3)$ ,  $\text{Li}(1)\text{-COG}(\text{Cp}(C41)) = 2.16$ ,  $\text{Li}(2)\text{-COG}(\text{Cp}(C31)) = 2.15$ ;  $C(11)\text{-B}(1)\text{-C}(41) = 102.0(8)$ ,  $C(31)\text{-B}(2)\text{-C}(71) = 100.1(10)$ .

cantly smaller than the bond angle between the boron atom and the phenyl ipso carbon atoms ( $C(51)\text{-B}(1)\text{-C}(61) = 109.6(4)^\circ$ ). (ii) The two cyclopentadienyl rings are bent toward the  $\text{Li}^+$  ion by angles  $\text{COG}(\text{Cp}(C11))\text{-}C(11)\text{-B}(1)$  and  $\text{COG}(\text{Cp}(C31))\text{-}C(31)\text{-B}(1)$  of 166.5 and 165.6°, respectively. Importantly, the corresponding angles in the solvent-separated ion pair  $5(12\text{-crown-}4)_2$  (triclinic,  $P1$ ; Figure 4) are much closer to the ideal values of 109.5 and 180°, respectively (cf.  $C(11)\text{-B}(1)\text{-C}(31) = 113.7(3)^\circ$ ,  $\text{COG}(\text{Cp}(C11))\text{-}C(11)\text{-B}(1) = 173.8^\circ$ ,  $\text{COG}(\text{Cp}(C31))\text{-}C(31)\text{-B}(1) = 175.7^\circ$ ).

$8(\text{OBu}_2)_2$  (orthorhombic, space group  $P2_12_12_1$ ) also forms contact ion pairs in the solid state (Figure 5). The two  $\text{Li}^+$  ions, each of them bearing one dibutyl ether ligand, are located above the two cyclopentadienyl rings with distances  $\text{Li}(1)\text{-COG}(\text{Cp}(C41)) = 2.16$  Å and  $\text{Li}(2)\text{-COG}(\text{Cp}(C31)) = 2.15$  Å. These values are smaller than in  $5(\text{OBu}_2)$  and the pyrazolyl-containing analogue **2** and compare well with the  $\text{Li}\text{-COG}$  distance of 2.018 Å calculated for  $[\text{Li}^+\text{-}\eta^5\text{-}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{-}\eta^5\text{-Li}^+]$ .<sup>15</sup> The structure is further stabilized by  $\pi$  interactions between each  $\text{Li}^+$  ion and one of its three adjacent phenyl substituents. However, the shortest  $\text{Li}\text{-phenyl}$  distances ( $\text{Li}(1)\text{-C}(11) = \text{Li}(2)\text{-C}(76) = 2.42(3)$  Å) are longer than the shortest  $\text{Li}\text{-ferrocenyl}$  contacts ( $\text{Li}(1)\text{-C}(41) = 2.311(19)$  Å,  $\text{Li}(2)\text{-C}(31) = 2.305(19)$  Å). Similar to the case for  $5(\text{OBu}_2)$ ,  $8(\text{OBu}_2)_2$  features rather small bond angles,  $C(11)\text{-B}(1)\text{-C}(41) = 102.0(8)^\circ$  and  $C(31)\text{-B}(2)\text{-C}(71) = 100.1(10)^\circ$ , as a result of the chelating coordination mode of the anionic moiety.

**Electrochemical Investigations.** Table 2 summarizes the electrochemical parameters of the redox events exhibited by  $5(\text{OBu}_2)$ ,  $8(\text{OBu}_2)_2$ , and the related complexes  $\text{Li}[\text{BFC}_2\text{Me}_2]$ <sup>18</sup> and  $\text{Li}_2[\text{Fc-BMe}_2\text{-fc-BMe}_2\text{-Fc}]$ ; supporting electrolyte:  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ .<sup>18</sup> Since  $\text{Li}[\text{BFC}_2\text{Me}_2]$  and  $\text{Li}_2[\text{Fc-BMe}_2\text{-fc-BMe}_2\text{-Fc}]$  tend to decompose upon oxidation at room temperature, they had to

(21) We have investigated the bulk material of  $5(\text{OBu}_2)$  using X-ray powder diffractometry and found the single crystal to be representative for the entire sample.

(22) Irigoras, A.; Mercero, J. M.; Silanes, I.; Ugalde, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5040–5043.

(23) Ilkhechi, A. H.; Scheibitz, M.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Polyhedron* **2004**, *23*, 2597–2604.

**Table 2. Formal Electrode Potentials  $E_{1/2}$  (vs FcH/FcH<sup>+</sup>) and Peak-to-Peak Separations  $\Delta E$  (at 0.1 V s<sup>-1</sup>) for the Fe(II)/Fe(III) Redox Changes Exhibited by Compounds 5(OBu<sub>2</sub>), 8(OBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Li[BFc<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>],<sup>18</sup> and Li<sub>2</sub>[Fc-BMe<sub>2</sub>-fc-BMe<sub>2</sub>-Fc]<sup>18</sup>**

	$E_{1/2}$ (V)	$\Delta E$ (mV)	$\Delta E_{1/2}$ (mV)	$T$ (°C)	solvent	$\Delta E(\text{FcH})$ (mV)
5(OBu <sub>2</sub> )	-0.38/-0.64	99/97	260	20	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	103
5(OBu <sub>2</sub> )	-0.35/-0.57	102/112	220	-78	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	106
8(OBu <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-1.09	97		20	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	111
8(OBu <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-0.98	212		-78	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	122
Li[BFc <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> ] <sup>a</sup>	-0.43/-0.64	90/100	210	-78	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	100
Li <sub>2</sub> [Fc-BMe <sub>2</sub> -fc-BMe <sub>2</sub> -Fc] <sup>a</sup>	-0.51/-1.21	330/210		-78	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	250

<sup>a</sup> Recorded at a scan rate of 0.2 V s<sup>-1</sup>.

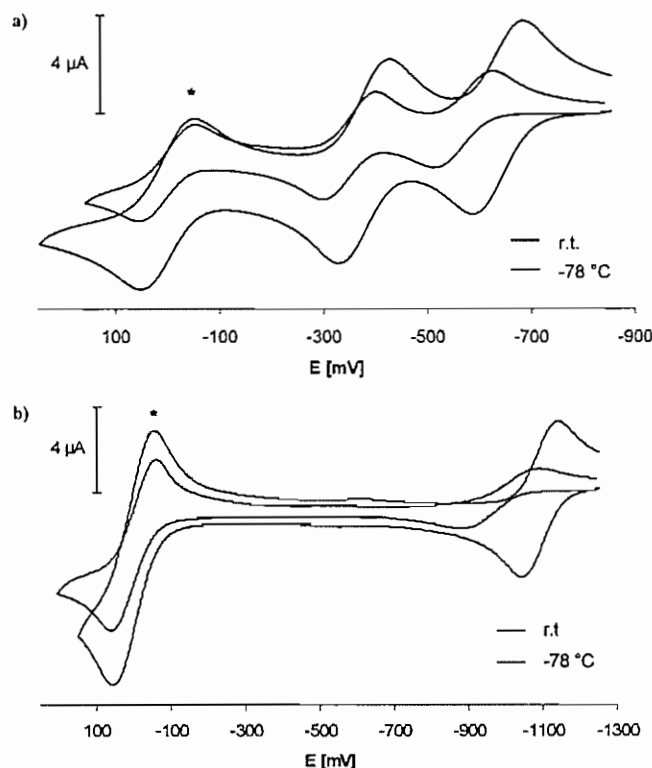
be investigated at -78 °C. For reasons of comparison, the cyclic voltammograms of 5(OBu<sub>2</sub>) and 8(OBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> were also recorded at this temperature.

The dinuclear complex 5(OBu<sub>2</sub>) displays two oxidation processes of relative intensity 1:1, assignable to successive one-electron transitions at the two ferrocenyl moieties (Figure 6a). These transitions are chemically reversible, as evidenced by the following criteria: the current ratios  $i_{p,c}/i_{p,a}$  are constantly equal to 1, the current functions  $i_{p,a}/\nu^{1/2}$  remain constant, and the peak-to-peak separations ( $\Delta E$ ) do not depart appreciably from the value found for the internal ferrocene standard ( $\Delta E(\text{FcH})$ , Table 2); the theoretically expected value for a chemically and electrochemically reversible one-electron step is 59 mV). Both  $E_{1/2}$  values of 5(OBu<sub>2</sub>) (-0.35/-0.57 V) are slightly more anodically shifted than the redox potentials of Li[BFc<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>] (-0.43/-0.64 V; Table 2), which can easily be explained by the greater electronegativity of the phenyl rings as compared to methyl substituents. The differences, however, between the redox potentials of the two Fe(II)/Fe(III) transitions are roughly the same in 5(OBu<sub>2</sub>) ( $\Delta E_{1/2} = 220$  mV) and Li[BFc<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>] ( $\Delta E_{1/2} = 210$  mV). These comparatively large  $\Delta E_{1/2}$  values indicate that an electronic communication between the two ferrocenyl moieties is possible via a tetracoordinated boron linker. In contrast to the methyl derivative Li[BFc<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>], the phenyl-substituted compound 5(OBu<sub>2</sub>) undergoes a reversible two-electron oxidation even at room temperature. We note an increase of  $\Delta E_{1/2}$  to a value of 260 mV under these conditions (Figure 6a).

The Fe(II)/Fe(III) redox transition exhibited by the dianionic salt 8(OBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> shows features of chemical reversibility on the cyclic voltammetric time scale, both at -78 °C and at room temperature (Figure 6b). The corresponding potential values  $E_{1/2} = -0.98$  V (-78 °C), -1.09 V (room temperature) are extremely shifted into the cathodic regime. A similar value has been observed for the central ferrocenylene unit in Li<sub>2</sub>[Fc-BMe<sub>2</sub>-fc-BMe<sub>2</sub>-Fc], which is oxidized at  $E_{1/2} = -1.21$  V (Table 2). The effect of two tetraorganylborate substituents on the electrochemical properties of the ferrocene backbone is considerably larger than that of 10 methyl groups, since decamethylferrocene possesses a formal electrode potential of  $E_{1/2} = -0.55$  V vs the FcH/FcH<sup>+</sup> couple (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; [NBu<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>]).

## Conclusion

The solid-state structure of the lithium tetraorganylborate salt [Li(OBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][BFc<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>] (5(OBu<sub>2</sub>)) shows a contact ion pair with the Li<sup>+</sup> cation being chelated by the  $\pi$  faces of the two substituted cyclopentadienyl rings (distances between Li<sup>+</sup> and the centers of gravity (COG) of the cyclopentadienyl rings: 2.224, 2.231 Å). Since a similar structural motif with chelating phenyl substituents would also be possible, our results suggest



**Figure 6.** Cyclic voltammograms recorded at a platinum-disk electrode (i.d. 2 mm) on CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solutions containing [NBu<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>] (0.1 mol l<sup>-1</sup>), referenced against the FcH/FcH<sup>+</sup> couple (marked with asterisks): (a) 5(OBu<sub>2</sub>); (b) 8(OBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

that the affinity of Li<sup>+</sup> toward ferrocene is higher than that toward benzene. In line with that, the lithium salt of the dianion [1,1'-fc(BPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (8(OBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) exists as a multiple-decker sandwich complex in the crystal lattice (Li-COG = 2.15, 2.16 Å).

Both 5(OBu<sub>2</sub>) and 8(OBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> show reversible Fe(II)/Fe(III) redox transitions on the cyclic voltammetric time scale. The corresponding formal electrode potentials are strongly shifted into the cathodic regime as a result of the presence of one and two tetraorganylborate substituents (5(OBu<sub>2</sub>),  $E_{1/2} = -0.38/-0.64$  V; 8(OBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,  $E_{1/2} = -1.09$  V; room temperature). The difference  $\Delta E_{1/2}$  of 260 mV between the two redox waves in the cyclic voltammogram of 5(OBu<sub>2</sub>) points toward a significant electronic communication of the two ferrocenyl substituents in this molecule. Our results are relevant for future research, because they (i) indicate that even more efficient host molecules for cation complexation could be developed by substitution of ferrocene moieties for the phenylene rings in cyclophane receptors, (ii) suggest a path for the assembly of ferrocene-based multiple-decker sandwich complexes by introducing anionic tetraorganylborate substituents, and (iii) provide conclusive evidence for the fact that boranediyl-bridged oligo(ferrocenylenes) [-fc-BR<sub>2</sub>]<sub>n</sub><sup>18,24,25</sup> gain more stability from aryl than from alkyl substituents R.

## Experimental Section

**General Remarks.** All reactions were carried out under a nitrogen atmosphere using Schlenk tube techniques. Solvents were freshly distilled under argon from Na/benzophenone (toluene, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,

(24) Scheibitz, M.; Winter, R. F.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2003, 42, 924–927.

(25) Heilmann, J. B.; Scheibitz, M.; Qin, Y.; Sundaraman, A.; Jäkle, F.; Kretz, T.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Holthausen, M. C.; Wagner, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2006, 45, 920–925.

THF,  $d_8$ -THF), Na/Pb alloy (hexane, pentane), or  $\text{CaH}_2$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) prior to use. NMR: Bruker AM 250 and Avance 400. Chemical shifts are referenced to residual solvent peaks ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ) or external  $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$  ( $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ ). Abbreviations: tr = triplet, vtr = virtual triplet, vquin = virtual quintet, vsex = virtual sextet, mult = multiplet, br = broad, n.o. = signal not observed,  $i$  = ipso,  $o$  = ortho,  $m$  = meta,  $p$  = para. Electrochemical measurements: potentiostat EG&G Princeton Applied Research 263 A.

**Synthesis of 5.** A solution of PhLi in dibutyl ether (1.8 M; 0.63 mL, 1.13 mmol) was diluted with toluene (8 mL) and added dropwise with stirring at  $-78^\circ\text{C}$  to a solution of  $\text{Fc}_2\text{BBr}$  (**4**; 0.26 g, 0.56 mmol) in toluene (12 mL). The reaction mixture was slowly warmed to room temperature and stirred overnight. The resulting orange suspension was heated to reflux temperature and quickly filtered while still hot. Orange single crystals of **5**( $\text{OBu}_2$ ) formed from the filtrate upon cooling to room temperature. Yield of single crystalline **5**( $\text{OBu}_2$ ): 0.16 g (43%). To a solution of **5**( $\text{OBu}_2$ ) (0.010 g, 0.015 mmol) in THF (2 mL) was added one drop of 12-crown-4. The resulting solution was stored at  $-35^\circ\text{C}$  for 3 days to give single crystals of **5**(12-crown-4)<sub>2</sub>. NMR data for **5**( $\text{OBu}_2$ ):  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (128.4 MHz,  $d_8$ -THF, 303 K)  $\delta$   $-11.8$  ( $h_{1/2} = 7$  Hz);  $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$  NMR (155.5 MHz,  $d_8$ -THF, 303 K)  $\delta$   $-0.27$  ( $h_{1/2} = 1$  Hz);  $^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $d_8$ -THF, 303 K)  $\delta$  0.91 (tr, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.37 (vsex, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.50 (vquin, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.35 (tr, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 3.61 (s, 10H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 3.87, 4.07 (1  $\times$  vtr, br, 2  $\times$  4H,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6.71 (tr, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz,  $p$ -Ph), 6.85 (vtr, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $m$ -Ph), 7.27 (mult, 4H,  $o$ -Ph);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100.6 MHz,  $d_8$ -THF, 303 K)  $\delta$  14.5 ( $\text{CH}_3$ ), 20.5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 33.1 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 67.1 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 68.2 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 71.3 ( $\text{OCH}_2$ ), 75.0 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 121.7 ( $p$ -Ph), 125.2 ( $m$ -Ph), 136.7 ( $o$ -Ph), n.o. ( $i$ - $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $i$ -Ph). The NMR data of the anionic moieties  $[\text{BFc}_2\text{Ph}_2]^-$  in  $d_8$ -THF are identical for **5**( $\text{OBu}_2$ ) and **5**(12-crown-4)<sub>2</sub>. Anal. Calcd for  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{BFc}_2\text{Li}$  (541.99)· $\text{OC}_8\text{H}_{18}$  (130.23): C, 71.47; H, 6.90. Found: C, 71.47; H, 6.83.

**Synthesis of 7.** A solution of  $\text{MeOSiMe}_3$  (1.21 g, 11.61 mmol) in pentane (5 mL) was added dropwise at  $-78^\circ\text{C}$  to a suspension of 1,1'- $\text{fc}(\text{BBr}_2)_2$  (**6**; 3.05 g, 5.81 mmol) in pentane (20 mL). The reaction mixture was slowly warmed to rt and stirred overnight, whereupon an orange solid precipitated. All volatiles were removed from the reaction mixture in vacuo and the crude solid product recrystallized from hexane. Yield: 2.43 g (98%).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 303 K):  $\delta$  39.3 ( $h_{1/2} = 200$  Hz).  $^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 303 K):  $\delta$  3.57 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 4.27, 4.57 (2  $\times$  vtr, 2  $\times$  4H,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 303 K):  $\delta$  56.8 ( $\text{CH}_3$ ), 74.7, 76.2 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ).

**Synthesis of 8.** A solution of PhLi in dibutyl ether (1.8 M; 1.72 mL, 3.10 mmol) was diluted with toluene (8 mL) and added dropwise with stirring at  $-78^\circ\text{C}$  to a solution of 1,1'- $\text{fc}(\text{B}(\text{OMe})\text{Br})_2$  (**7**; 0.22 g, 0.51 mmol) in toluene (12 mL). The reaction mixture was slowly warmed to room temperature and stirred overnight. The resulting brown suspension was filtered and the filtrate stored at  $-35^\circ\text{C}$ . After 3 days, orange single crystals of **8**( $\text{OBu}_2$ )<sub>2</sub> had formed. Yield: 0.42 g (87%).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (128.4 MHz,  $d_8$ -THF, 303 K):  $\delta$   $-9.1$  ( $h_{1/2} = 8$  Hz).  $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$  NMR (155.5 MHz,  $d_8$ -THF, 303 K):  $\delta$   $-0.52$  ( $h_{1/2} = 1$  Hz).  $^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $d_8$ -THF, 303 K):  $\delta$  0.91 (tr, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.37

(vsex, 8H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.51 (vquin, 8H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.35 (tr, 8H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 3.47, 3.60 (2  $\times$  br, 2  $\times$  4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6.66 (tr, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $p$ -Ph), 6.81 (vtr, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $m$ -Ph), 7.41 (mult, 12H,  $o$ -Ph).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100.6 MHz,  $d_8$ -THF, 303 K):  $\delta$  14.5 ( $\text{CH}_3$ ), 20.5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 33.1 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 69.4 (br,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 71.3 ( $\text{OCH}_2$ ), 75.0 (br,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 121.4 ( $p$ -Ph), 125.3 ( $m$ -Ph), 137.2 ( $o$ -Ph), n.o. ( $i$ - $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $i$ -Ph). Anal. Calcd for  $\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{FeLi}_2$  (682.10)· $2\text{OC}_8\text{H}_{18}$  (260.46): C, 79.00; H, 7.91. Found: C, 78.55; H, 7.90.

**X-ray Crystal Structure Analysis of 5(OBu<sub>2</sub>), 5(12-crown-4)<sub>2</sub>, 7, and 8(OBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.** Single crystals of **5**( $\text{OBu}_2$ ) (orange rod, 0.33  $\times$  0.18  $\times$  0.12 mm), **5**(12-crown-4)<sub>2</sub> (orange needle, 0.36  $\times$  0.12  $\times$  0.11 mm), **7** (orange-red block, 0.22  $\times$  0.21  $\times$  0.19 mm), and **8**( $\text{OBu}_2$ )<sub>2</sub> (orange block, 0.19  $\times$  0.14  $\times$  0.07 mm) were analyzed with a STOE IPDS II two-circle diffractometer with graphite-monochromated Mo K $\alpha$  radiation. Empirical absorption corrections were performed using the MULABS<sup>26</sup> option in PLATON;<sup>27</sup> the minimum and maximum transmissions were 0.7574/0.9005 (**5**( $\text{OBu}_2$ )), 0.7990/0.9317 (**5**(12-crown-4)<sub>2</sub>), 0.3294/0.3720 (**7**), and 0.9468/0.9799 (**8**( $\text{OBu}_2$ )<sub>2</sub>). The structures were solved by direct methods using the program SHELXS<sup>28</sup> and refined against  $F^2$  with full-matrix least-squares techniques using the program SHELXL-97.<sup>29</sup> Most non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters (exceptions: disordered methyl group in **5**( $\text{OBu}_2$ ); atoms of the disordered phenyl ring and C atoms of one dibutyl ether molecule in **8**( $\text{OBu}_2$ )<sub>2</sub>). Hydrogen atoms were refined using a riding model. One methyl group of the dibutyl ether ligand in **5**( $\text{OBu}_2$ ) is disordered over two positions, which could be refined (occupancy factors 0.72(2) and 0.28(2)); the C–C bond lengths involving this disordered methyl group were refined with a distance restraint of 1.50(1) Å. The crystals of **5**(12-crown-4)<sub>2</sub> contain 1 equiv of THF. The crystal of **8**( $\text{OBu}_2$ )<sub>2</sub> was an inversion twin with a ratio of the twin components of 0.45(6)/0.55(6). Thus, the absolute structure could not be determined. One phenyl substituent of **8**( $\text{OBu}_2$ )<sub>2</sub> is disordered over two positions (occupancy factors 0.63(2) and 0.37(2)). Several restraints had to be applied in order to keep the geometric parameters of the disordered atoms in a reasonable range. CCDC reference numbers: 621902 (**5**( $\text{OBu}_2$ )), 634040 (**5**(12-crown-4)<sub>2</sub>), 629323 (**7**), 621903 (**8**( $\text{OBu}_2$ )<sub>2</sub>).

**Acknowledgment.** M.W. is grateful to the "Deutsche Forschungsgemeinschaft" (DFG) and the "Fonds der Chemischen Industrie" (FCI) for financial support. L.K. wishes to thank the "Hessisches Ministerium für Wissenschaft und Kunst" for a Ph.D. grant.

**Supporting Information Available:** CIF files giving crystallographic data for **5**( $\text{OBu}_2$ ), **5**(12-crown-4)<sub>2</sub>, **7**, and **8**( $\text{OBu}_2$ )<sub>2</sub> and a figure giving an ORTEP drawing of **7** and description of its molecular structure. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

OM061117K

(26) Blessing, R. H. *Acta Crystallogr., Sect. A* 1995, 51, 33–38.

(27) Spek, A. L. *Acta Crystallogr., Sect. A* 1990, 46, C34.

(28) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A* 1990, 46, 467–473.

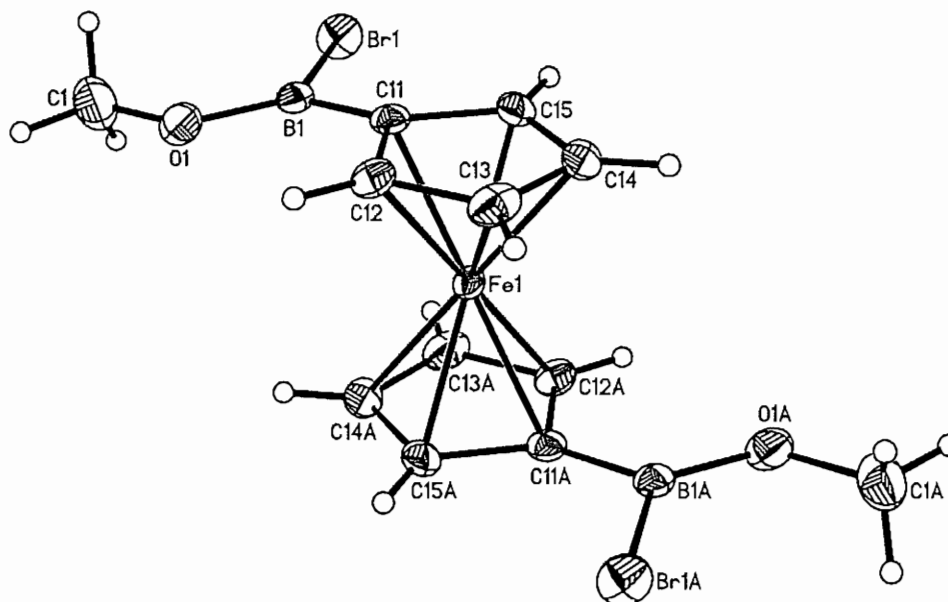
(29) Sheldrick, G. M. SHELXL-97. A Program for the Refinement of Crystal Structures; Universität Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.

# Supplementary Material

**Experimental assessment of the relative affinity of benzene and ferrocene towards the  $\text{Li}^+$  cation.**

**Linda Kaufmann, Hannes Vitze, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner and Matthias Wagner\***

Figure 1S



**Figure 1S.** Structure of **7** in the crystal; H atoms omitted for clarity. Selected bond lengths (Å), bond angles (deg), and torsion angles (deg): B(1)-O(1) = 1.367(4), B(1)-C(11) = 1.533(4), B(1)-Br(1) = 1.967(3), COG(Cp)-C(11)-B(1) = 171.7; O(1)-B(1)-C(11) = 121.8(3), O(1)-B(1)-Br(1) = 119.7(2), C(11)-B(1)-Br(1) = 118.5(2); O(1)-B(1)-C(11)-C(12) = 3.2(4), Br(1)-B(1)-C(11)-C(15) = -7.7(4), C(1)-O(1)-B(1)-C(11) = 177.2(3).

**Description of the molecular structure of 7 in the solid state:** Compound **7** adopts a centrosymmetric conformation in the crystal lattice. Each boron atom possesses a trigonal planar configuration (sum of angles around B(1) = 360°) and is slightly bent out of the plane of the cyclopentadienyl ring towards the central iron atom (COG(Cp)-C(11)-B(1) = 171.7°). Both torsion angles O(1)-B(1)-C(11)-C(12) and Br(1)-B(1)-C(11)-C(15) are close to 0° so that an interaction of the  $\pi$  electron system of the cyclopentadienyl ring with the empty p-orbital of the boron atom is possible.

### 9.1.2 „9-Ferrocenyl-9-borafluorene – A Redox-Switchable Main Group Lewis Acid“

L. Kaufmann, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2008**, *27*, 6215.

Anmerkung:

Die Synthese und Kristallisation der in der Publikation beschriebenen Substanzen wurden von mir durchgeführt. Die cyclovoltammetrischen Messungen daran erfolgten in Zusammenarbeit mit Hannes Vitze.



## 9-Ferrocenyl-9-borafluorene—A Redox-Switchable Main Group Lewis Acid

Linda Kaufmann, Hannes Vitze, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner, and Matthias Wagner\*

Institut für Anorganische Chemie, Goethe-Universität Frankfurt, Max-von-Laue-Strasse 7, D-60438 Frankfurt (Main), Germany

Received August 19, 2008

9-Ferrocenyl-9-borafluorene (FcBC<sub>12</sub>H<sub>8</sub>; **3**) is readily accessible from FcHgCl and BrBC<sub>12</sub>H<sub>8</sub>. The 9-borafluorenyl substituent is bent out of the plane of the cyclopentadienyl ring toward the iron center with corresponding dip angles of  $\alpha^* = 25.5^\circ$  and  $17.1^\circ$  for the two crystallographically independent molecules in the asymmetric unit of **3**. The degree of ligand bending is one of the highest ever measured for a ferrocenylborane derivative, thereby indicating a pronounced Fe–B interaction. In line with that, oxidation of the Fe center to its Fe<sup>III</sup> state using AgBF<sub>4</sub> results in a substantial decrease of the dip angle in the ferricinium species [**3**]BF<sub>4</sub> ( $\alpha^* = 6.3^\circ$ ). Compound **3** can therefore be considered a rare example of a redox-switchable main group Lewis acid. The stability of the molecular framework of **3** is sufficiently high to allow for the isolation and structural characterization of its pyridine-*N*-oxide adduct (**4**). Moreover, reaction of **3** with 0.5 equiv of 1,1'-dilithioferrocene (1,1'-fcLi<sub>2</sub> × 2/3 tmeda) and subsequent limited access of O<sub>2</sub> leads to the formation of the trinuclear mixed-valence complex Li[Fc-(BC<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)-fc-(BC<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)-Fc], which has been structurally characterized as 12-crown-4 adduct (Li(12-c-4)<sub>2</sub>[**6**]).

### Introduction

Boryl and borate functionalized metallocenes are valuable starting materials for the preparation of molecules that cover a wide range of structural types and chemical applications.<sup>1,2</sup> Especially borylated ferrocenes have found widespread use, for example, as constituents of redox-active ligands,<sup>3–8</sup> electron sponges,<sup>9–11</sup> and redox-active macrocycles.<sup>12–15</sup> More recently, the promising potential of 1,1'-diborylated ferrocene derivatives

for the preparation of oligonuclear complexes<sup>16–26</sup> and poly-(ferrocenylene) macromolecules<sup>15,27–33</sup> has been unveiled. The fact that boryl groups easily engage in Lewis acid–base pairing has been exploited for the facile synthesis of unusual *ansa*-

\* To whom correspondence should be addressed. Fax: +49 69 798 29260. E-mail: Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de.

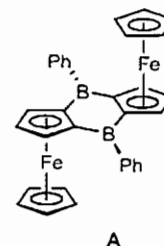
- (1) Ma, K.; Scheibitz, M.; Scholz, S.; Wagner, M. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *652*, 11–19.
- (2) Aldridge, S.; Bresner, C. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *244*, 71–92.
- (3) Jäkle, F.; Polborn, K.; Wagner, M. *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 603–606.
- (4) Fabrizi de Biani, F.; Jäkle, F.; Spiegler, M.; Wagner, M.; Zanello, P. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2103–2111.
- (5) Voloshin, Y. Z.; Kron, T. E.; Bel'sky, V. K.; Zavodnik, V. E.; Maletina, Y. A.; Kozachkov, S. G. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *536–537*, 207–216.
- (6) Herdtweck, E.; Peters, F.; Scherer, W.; Wagner, M. *Polyhedron* **1998**, *17*, 1149–1157.
- (7) Schebler, P. J.; Riordan, C. G.; Liable-Sands, L.; Rheingold, A. L. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 543–549.
- (8) Guo, S. L.; Peters, F.; Fabrizi de Biani, F.; Bats, J. W.; Herdtweck, E.; Zanello, P.; Wagner, M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4928–4936.
- (9) Fabrizi de Biani, F.; Grmeinwieser, T.; Herdtweck, E.; Jäkle, F.; Laschi, F.; Wagner, M.; Zanello, P. *Organometallics* **1997**, *16*, 4776–4787.
- (10) Ding, L.; Ma, K.; Fabrizi de Biani, F.; Bolte, M.; Zanello, P.; Wagner, M. *Organometallics* **2001**, *20*, 1041–1043.
- (11) Ma, K.; Fabrizi de Biani, F.; Bolte, M.; Zanello, P.; Wagner, M. *Organometallics* **2002**, *21*, 3979–3989.
- (12) Dinnebier, R. E.; Ding, L.; Ma, K.; Neumann, M. A.; Tanpipat, N.; Leusen, F. J. J.; Stephens, P. W.; Wagner, M. *Organometallics* **2001**, *20*, 5642–5647.
- (13) Ding, L.; Ma, K.; Dürner, G.; Bolte, M.; Fabrizi de Biani, F.; Zanello, P.; Wagner, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1566–1573.
- (14) Scheibitz, M.; Winter, R. F.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 924–927.
- (15) Day, J. K.; Bresner, C.; Fallis, I. A.; Ooi, L.-L.; Watkin, D. J.; Coles, S. J.; Male, L.; Hursthouse, M. B.; Aldridge, S. *Dalton Trans.* **2007**, 3486–3488.

- (16) Cowan, D. O.; Shu, P.; Hedberg, F. L.; Rossi, M.; Kistenmacher, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1304–1306.
- (17) Jäkle, F.; Priemeier, T.; Wagner, M. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1163–1169.
- (18) Hagenau, U.; Heck, J.; Hendrickx, E.; Persoons, A.; Schuld, T.; Wong, H. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7863–7866.
- (19) Jäkle, F.; Berenbaum, A.; Lough, A. J.; Manners, I. *Chem.–Eur. J.* **2000**, *6*, 2762–2771.
- (20) Scheibitz, M.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 3556–3559.
- (21) Scheibitz, M.; Heilmann, J. B.; Winter, R. F.; Bolte, M.; Bats, J. W.; Wagner, M. *Dalton Trans.* **2005**, 159–170.
- (22) Venkatasubbiah, K.; Zakharov, L. N.; Kassel, W. S.; Rheingold, A. L.; Jäkle, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5428–5433.
- (23) Ferguson, G.; Lawrence, S. E.; Neville, L. A.; O'Leary, B. J.; Spalding, T. R. *Polyhedron* **2007**, *26*, 2482–2492.
- (24) Kaufmann, L.; Vitze, H.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Organometallics* **2007**, *26*, 1771–1776.
- (25) Venkatasubbiah, K.; Nowik, I.; Herber, R. H.; Jäkle, F. *Chem. Commun.* **2007**, 2154–2156.
- (26) Venkatasubbiah, K.; Doshi, A.; Nowik, I.; Herber, R. H.; Rheingold, A. L.; Jäkle, F. *Chem.–Eur. J.* **2008**, *14*, 444–458.
- (27) Braunschweig, H.; Dirk, R.; Müller, M.; Nguyen, P.; Resendes, R.; Gates, D. P.; Manners, I. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2338–2340.
- (28) Fontani, M.; Peters, F.; Scherer, W.; Wachter, W.; Wagner, M.; Zanello, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1453–1465.
- (29) Grossche, M.; Herdtweck, E.; Peters, F.; Wagner, M. *Organometallics* **1999**, *18*, 4669–4672.
- (30) Berenbaum, A.; Braunschweig, H.; Dirk, R.; Englert, U.; Green, J. C.; Jäkle, F.; Lough, A. J.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5765–5774.
- (31) Braga, D.; Polito, M.; Bracciacini, M.; D'Addario, D.; Tagliavini, E.; Sturba, L.; Grepioni, F. *Organometallics* **2003**, *22*, 2142–2150.
- (32) Heilmann, J. B.; Scheibitz, M.; Qin, Y.; Sundararaman, A.; Jäkle, F.; Kreitz, T.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Holthausen, M. C.; Wagner, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 920–925.
- (33) Heilmann, J. B.; Qin, Y.; Jäkle, F.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4802–4806.

ferrocenes with interannular B–N<sup>34–36</sup> and B–P-adduct bridges.<sup>37,38</sup> Adduct formation with ferrocenylboranes is also the working principle of various electrochemically addressable anion sensors.<sup>39–42</sup> If, in addition to the boryl substituent, a second Lewis acid group is present at the edge of ferrocene, even cooperative binding of Lewis bases may be observed.<sup>43–47</sup>

One reason why ferrocenylboranes are so popular for numerous applications lies in their ease of preparation. Mono-, bis- and tetrakis(dibromoboryl) ferrocenes are readily accessible via electrophilic substitution reactions,<sup>48–51</sup> and the parent compound FcBH<sub>2</sub> has also been isolated and structurally characterized as amine adduct (Fc: (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)).<sup>52</sup> The other important reason is that the iron center and the boron atom(s) of ferrocenylboranes are electronically coupled.<sup>53,54</sup> As a result, tetra-coordination of the boron atom in FcBR<sub>2</sub> generally results in a pronounced cathodic shift of the Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> redox potential of the adduct FcBR<sub>2</sub>–LB,<sup>21,28</sup> with the magnitude of this shift being influenced by the nature of the attached Lewis base (LB).

A closer inspection of the electronic structure of selected ferrocenylborane derivatives by both experimental and quantum chemical means indicates a direct through-space interaction between filled *d*-type orbitals at Fe and the vacant *p*-orbital at B.<sup>53,54</sup> As a consequence, the boryl group tends to be bent out of the plane of the cyclopentadienyl ring toward the iron atom. For BR<sub>2</sub>-groups of identical constitution, the dip angle  $\alpha^*$  is largest in the monoborylated species. Introduction of  $\pi$ -donating substituents R or tetra-coordination of the boron atom(s) reduces the degree of bending. The observed substituent effects are reproduced by density functional theory (DFT) calculations.<sup>54</sup> We therefore considered it a reliable result when theory



**Figure 1.** Representation of the doubly boron-bridged 1,2-diferrocene **A** reported by Jäkle et al.<sup>22</sup>

predicted that Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> oxidation of the iron center in FcBR<sub>2</sub> causes a significant decrease in the dip angle (e.g., FcBH<sub>2</sub>:  $\alpha^*$ (calcd.) = 25.1°; [FcBH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>:  $\alpha^*$ (calcd.) = 5.0°).<sup>54</sup> Unfortunately, the definitive experimental proof of this prediction by X-ray crystallography was long hampered by the lack of FcBR<sub>2</sub> derivatives that are long-term stable in their Fe<sup>III</sup> state. Potentially suitable candidates would be ferrocenylboronic acids and esters like those used for sensor applications (see above). However, the boron atom in these compounds is only weakly Lewis acidic which results in small dip angles  $\alpha^*$  already when the molecules are in the reduced Fe<sup>II</sup> state (e.g., FcB(OMe)<sub>2</sub>:  $\alpha^*$  = 6.1°<sup>54</sup> versus FcBBr<sub>2</sub>:  $\alpha^*$  = 18.3°<sup>53</sup>).

Fundamentally new insight into the problem of Fe–B bonding in ferrocenylboranes came from the work of Jäkle et al. who studied the chemical properties and structural features of the doubly boron-bridged 1,2-diferrocene **A** (Figure 1) in its Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>II</sup> (**A**), Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> (**A**<sup>+</sup>), and Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>III</sup> (**A**<sup>2+</sup>) state.<sup>22,25,26</sup> Their most important findings in the context of this paper are: (i) the dihedral angle C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>B<sub>2</sub> changes from 15.9° in neutral **A** to 8.8° (ferrocenyl-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>) and 22.7° (ferrocenyl-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>) in monooxidized **A**<sup>+</sup>,<sup>55</sup> (ii) the Lewis acidity of the B atoms is strongly enhanced through oxidation of the ferrocene moieties.<sup>25</sup> The structural features of **A**<sup>+</sup> are in excellent agreement with our theoretical studies<sup>54</sup> in that the boron atoms are far less bent toward the Fe<sup>III</sup> ion as they had been toward the Fe<sup>II</sup> center in **A**. The observation that the remaining Fe<sup>II</sup> ion in **A**<sup>+</sup> appears to be more strongly bound to the boron bridges than the Fe<sup>II</sup> centers in **A** is in line with an oxidation-induced Lewis acidity enhancement of the B atoms.

Our group has a long-standing interest in redox-switchable Lewis acids derived from ferrocenylboranes. Moreover, we are continuing to exploit the adduct formation between 1,1'-diborylated ferrocenes and ditopic Lewis bases for the preparation of poly(ferrocenylene) macromolecules. In both cases it is of utmost importance to make certain that the compounds remain intact upon ferrocene oxidation. The purpose of this paper is therefore to report on the novel compound 9-ferrocenyl-9-borafluorene which we anticipated to be a strong, redox-responsive Lewis acid with a stable molecular framework (**3**; Scheme 1). To test this assumption and to evaluate the potential of **3** in the context just mentioned, we have investigated (i) whether the corresponding Fe<sup>III</sup> derivative **3**<sup>+</sup> is an isolable species, (ii) how **3** behaves toward pyridine-*N*-oxide as representative of reactive Lewis bases, (iii) whether the oligomeric stable compound [Fc–BR'<sub>2</sub>–fc–BR'<sub>2</sub>–Fc]<sup>2+</sup> can be oxidized to a stable mixed-valence species [Fc–BR'<sub>2</sub>–fc–BR'<sub>2</sub>–Fc]<sup>•+</sup> (fc: Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, HBR'<sub>2</sub>: 9-borafluorene), which has not been possible

(55) Compound **A**<sup>+</sup> crystallizes with two independent molecules in the asymmetric unit. The values for the dihedral angles C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>B<sub>2</sub> in the second molecule are 12.5° (ferrocenyl-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>) and 19.0° (ferrocenyl-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>).

(34) Jäkle, F.; Priemeier, T.; Wagner, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1765–1766.

(35) Jäkle, F.; Priemeier, T.; Wagner, M. *Organometallics* **1996**, *15*, 2033–2040.

(36) Herdtweck, E.; Jäkle, F.; Opromolla, G.; Spiegler, M.; Wagner, M.; Zanello, P. *Organometallics* **1996**, *15*, 5524–5535.

(37) Jäkle, F.; Mattner, M.; Priemeier, T.; Wagner, M. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *502*, 123–130.

(38) Herdtweck, E.; Jäkle, F.; Wagner, M. *Organometallics* **1997**, *16*, 4737–4745.

(39) Dusemund, C.; Sandanayake, K. R. A. S.; Shinkai, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 333–334.

(40) Aldridge, S.; Bresner, C.; Fallis, I. A.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B. *Chem. Commun.* **2002**, 740–741.

(41) Bresner, C.; Aldridge, S.; Fallis, I. A.; Jones, C.; Ooi, L.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3606–3609.

(42) Bresner, C.; Day, J. K.; Coombs, N. D.; Fallis, I. A.; Aldridge, S.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B. *Dalton Trans.* **2006**, 3660–3667.

(43) Jäkle, F.; Lough, A. J.; Manners, I. *Chem. Commun.* **1999**, 453–454.

(44) Gamboa, J. A.; Sundararaman, A.; Kakalis, L.; Lough, A. J.; Jäkle, F. *Organometallics* **2002**, *21*, 4169–4181.

(45) Boshra, R.; Sundararaman, A.; Zakharov, L. N.; Incarvito, C. D.; Rheingold, A. L.; Jäkle, F. *Chem.–Eur. J.* **2005**, *11*, 2810–2824.

(46) Boshra, R.; Venkatasubbaiah, K.; Doshi, A.; Lalancette, R. A.; Kakalis, L.; Jäkle, F. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10174–10186.

(47) Pakkirisamy, T.; Venkatasubbaiah, K.; Kassel, W. S.; Rheingold, A. L.; Jäkle, F. *Organometallics* **2008**, *27*, 3056–3064.

(48) Renk, T.; Ruf, W.; Siebert, W. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, 1–25.

(49) Ruf, W.; Renk, T.; Siebert, W. *Z. Naturforsch.* **1976**, *31b*, 1028–1034.

(50) Appel, A.; Nöth, H.; Schmidt, M. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 621–626.

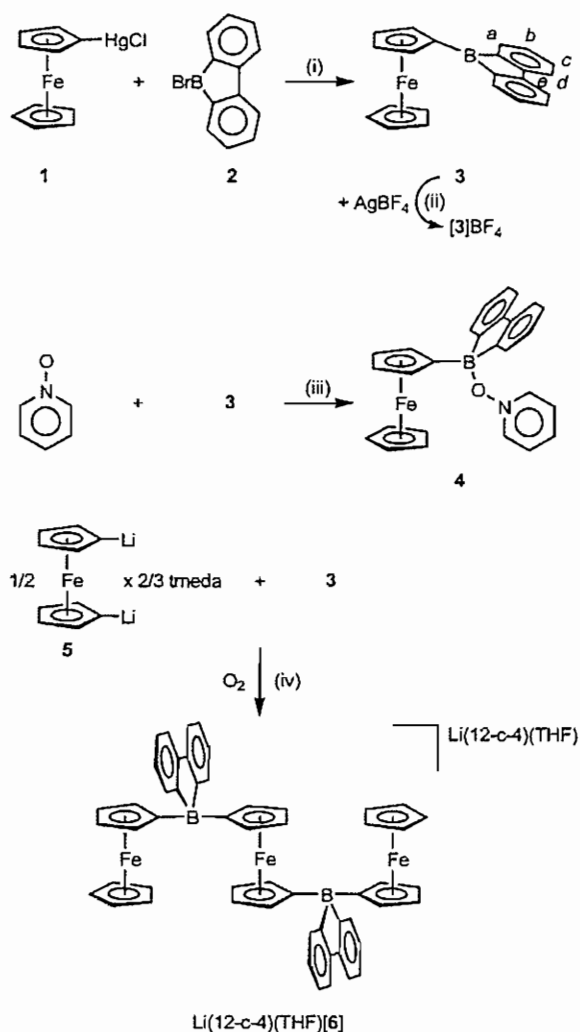
(51) Eckensberger, U. D.; Kunz, K.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 764–768.

(52) Scheibitz, M.; Bats, J. W.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 940–942.

(53) Appel, A.; Jäkle, F.; Priemeier, T.; Schmid, R.; Wagner, M. *Organometallics* **1996**, *15*, 1188–1194.

(54) Scheibitz, M.; Bolte, M.; Bats, J. W.; Lerner, H.-W.; Nowik, I.; Herber, R. H.; Krapp, A.; Lein, M.; Holthausen, M. C.; Wagner, M. *Chem.–Eur. J.* **2005**, *11*, 584–603.

**Scheme 1.** Synthesis of 9-Ferrocenyl-9-borafluorene **3** and its Ferricinium Form  $[3]BF_4$ , Adduct **4** between **3** and Pyridine-*N*-oxide, and the Trinuclear  $Fe^{II}/Fe^{III}/Fe^{II}$  Mixed-Valence Complex  $Li(12-c-4)(THF)[6]^a$



<sup>a</sup> (i) hexane,  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  to r.t.; (ii)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  to r.t.; (iii)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , r.t.; (iv) THF,  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  to r.t.

in the case of the corresponding methyl derivative  $[\text{Fc-BMe}_2\text{-fc-BMe}_2\text{-Fc}]^{2+}$ .<sup>21</sup>

## Results and Discussion

The design of **3** is based on the following considerations: (i) Arylboranes tend to be less sensitive than alkylboranes. (ii) The introduction of a bond between two phenyl substituents will further enhance the stability of the system. (iii) Such a bond will also force the phenyl groups into coplanarity which in turn will lower the steric bulk around the boron atom. As a consequence, the size of the dip angle  $\alpha^*$  is limited as little as possible by steric constraints so that the electronic Fe–B interaction can approach its maximum. Moreover, adduct formation with external Lewis bases becomes kinetically more feasible which is beneficial for both application projects outlined above.

**Synthesis and NMR Spectroscopical Characterization.** Our first attempts to synthesize 9-ferrocenyl-9-borafluorene **3** relied on the reaction of dibromoborylferrocene<sup>48</sup> with 9,9-dimethyl-

**Table 1.** Selected Crystallographic Data for **3** and  $[3]BF_4$

compound	<b>3</b>	$[3]BF_4$
formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{BFe}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{B}_2\text{F}_4\text{Fe}$
fw	348.02	434.83
color, shape	red, plate	dark violet, rod
temperature (K)	173(2)	173(2)
radiation	$\text{MoK}_{\alpha}$ , 0.71073 Å	$\text{MoK}_{\alpha}$ , 0.71073 Å
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	$C2/c$	$P2_1/c$
<i>a</i> (Å)	28.7036(16)	9.7741(12)
<i>b</i> (Å)	11.0886(5)	7.6859(12)
<i>c</i> (Å)	23.9109(15)	25.183(3)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	120.345(3)	92.787(10)
$\gamma$ (°)	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	6567.8(6)	1889.5(4)
<i>Z</i>	16	4
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.408	1.529
<i>F</i> (000)	2880	884
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.916	0.841
crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.27 × 0.26 × 0.12	0.21 × 0.13 × 0.12
no. of rflns collected	40259	15954
no. of indep rflns ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	6160 (0.0801)	3543 (0.1276)
data/restraints/parameters	6160/0/433	3543/0/263
GOOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.988	0.853
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0367, 0.0763	0.0866, 0.2076
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.0562, 0.0818	0.1679, 0.2516
largest diff peak and hole (eÅ <sup>-3</sup> )	0.222, -0.423	0.695, -0.388

9-silafluorene ( $\text{Me}_2\text{SiC}_{12}\text{H}_8$ )<sup>56</sup> or 9,9-dimethyl-9-stannafluorene ( $\text{Me}_2\text{SnC}_{12}\text{H}_8$ ).<sup>57</sup> However, in both cases satisfactory yields of **3** could not be obtained. We also tried the reaction between monolithioferrocene<sup>58</sup> and 9-methoxy-9-borafluorene ( $\text{MeOBC}_{12}\text{H}_8$ ),<sup>59</sup> but again with limited success. Treatment of chloromercuriferrocene **1**<sup>60</sup> with 9-bromo-9-borafluorene ( $\text{BrBC}_{12}\text{H}_8$ ; **2**)<sup>61</sup> in hexane, however, gave the target compound **3** in yields of 75% (Scheme 1). **3** can be oxidized to its ferricinium state using  $\text{AgBF}_4$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Recrystallization of crude  $[3]BF_4$  from  $\text{CHCl}_3$ /hexane provided crystals suitable for X-ray analysis (Table 1). Single crystals of adduct **4** formed from an equimolar mixture of **3** and pyridine-*N*-oxide in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Scheme 1). The compound is not long-term stable in solution at r.t. NMR spectra recorded in  $\text{C}_6\text{D}_6$  revealed severe broadening of all proton signals and the appearance of numerous new <sup>13</sup>C NMR resonances after a period of 12 h. For the synthesis of the mixed-valence species  $\text{Li}[6]$ , 2 equiv of **3** were added to 1,1'-dilithioferrocene × 2/3 tmeda<sup>62,63</sup> (**5**) in THF. The resulting orange solution was briefly exposed to air whereupon its color changed to brown. Crystallization of  $\text{Li}(12-c-4)(\text{THF})[6]$  was induced by addition of 12-crown-4 and hexane to a THF solution of the crude product (Scheme 1). After the first crop had been harvested, few more single crystals of slightly different composition but higher crystal quality ( $\text{Li}(12-c-4)_2[6]$ ) grew upon storage of the mother liquid at r.t. over a prolonged period of time (Table 2).

The <sup>11</sup>B NMR spectrum of compound **3** is characterized by one broad signal at 53.0 ppm. Compared to 9-phenyl-9-

(56) Hudrlík, P. F.; Dai, D.; Hudrlík, A. M. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1257–1264.

(57) Romero, P. E.; Piers, W. E.; Decker, S. A.; Chau, D.; Woo, T. K.; Parvez, M. *Organometallics* **2003**, *22*, 1266–1274.

(58) Rebiere, F.; Samuel, O.; Kagan, H. B. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3121–3124.

(59) Narula, C. K.; Nöth, H. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, 131–134.

(60) Fish, R. W.; Rosenblum, M. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1253–1254.

(61) Gross, U.; Kaufmann, D. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 991–994.

(62) Rausch, M. D.; Ciappenelli, D. J. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 127–136.

(63) Butler, I. R.; Cullen, W. R.; Ni, J.; Rettig, S. J. *Organometallics* **1985**, *4*, 2196–2201.

Table 2. Selected Crystallographic Data for **4** and  $\text{Li}(\text{12-c-4})_2[\text{6}]$ 

compound	<b>4</b>	$\text{Li}(\text{12-c-4})_2[\text{6}]$
formula	$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{BFcNO}$	$\text{C}_{70}\text{H}_{74}\text{B}_2\text{Fc}_3\text{LiO}_8$
fw	443.12	1239.40
color, shape	orange, plate	orange, plate
temperature (K)	173(2)	173(2)
radiation	$\text{MoK}\alpha$ , 0.71073 Å	$\text{MoK}\alpha$ , 0.71073 Å
crystal system	monoclinic	triclinic
space group	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	12.4839(7)	8.8567(9)
<i>b</i> (Å)	11.3114(4)	12.9851(18)
<i>c</i> (Å)	15.0039(7)	13.5310(14)
$\alpha$ (°)	90	78.523(10)
$\beta$ (°)	97.820(4)	80.930(8)
$\gamma$ (°)	90	82.496(10)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2099.00(17)	1498.0(3)
<i>Z</i>	4	1
<i>D</i> <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.402	1.374
<i>F</i> (000)	920	649
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.738	0.774
crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.26 × 0.23 × 0.12	0.22 × 0.17 × 0.03
no. of rflns collected	43212	14570
no. of indep rflns ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	4831 (0.0564)	5583 (0.0974)
data/restraints/parameters	4831/0/281	5583/6/490
GOOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.031	0.945
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0306, 0.0753	0.0575, 0.1008
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all data)	0.0387, 0.0782	0.1192, 0.1199
largest diff peak and hole (eÅ <sup>-3</sup> )	0.337, -0.343	0.307, -0.363

borafluorene ( $\delta(^{11}\text{B}) = 64.5$ ),<sup>57</sup> the resonance of **3** is shifted to higher field by 11.5 ppm which can be taken as an indication for an Fe–B interaction in the latter molecule. The <sup>11</sup>B NMR signal of the pyridine-*N*-oxide adduct **4** possesses a chemical shift value of 12.7 ppm, testifying to the presence of tetra-coordinated boron nuclei.<sup>64</sup>

In the <sup>1</sup>H NMR spectrum, the free Lewis acid **3** gives rise to three ferrocenyl signals (3.77 ppm, 4.57 ppm, 4.73 ppm) and four resonances for the 9-borafluorenyl substituent (two virtual triplets of doublets at 7.10 ppm and 7.21 ppm; two doublets of virtual triplets at 7.45 ppm and 7.69 ppm). The corresponding integral ratios are in accord with the proposed molecular structure of **3** (Scheme 1). Coordination of pyridine-*N*-oxide in **4** does not have a major effect on the signal pattern in the ferrocenyl part of the proton spectrum ( $\delta(^1\text{H}) = 3.88, 4.41, 4.69$ ). The resonances of the 9-borafluorenyl group, however, exhibit less well-defined line shapes than in **3** and appear as complex multiplets. Signals for the ortho, meta, and para protons of the pyridine-*N*-oxide moiety are observed at 7.51 ppm, 5.69 ppm, and 5.96 ppm, respectively. A ratio ferrocenyl/9-borafluorenyl/pyridine-*N*-oxide of 1:1:1 is confirmed by the corresponding integral values.

The <sup>13</sup>C NMR spectrum of **3** reveals the expected number of signals in shift ranges typical of ferrocenyl derivatives on one hand and 9-borafluorenyl moieties on the other. A meaningful <sup>13</sup>C NMR spectrum of **4** was not obtained because the signals are broadened and the compound decomposes to a significant extent during the long time span required to obtain a decent signal-to-noise ratio.

**X-ray Crystal Structure Determinations.** 9-Ferrocenyl-9-borafluorene **3** crystallizes from hexane with two crystallographically independent molecules in the asymmetric unit (**3**<sub>A</sub>, **3**<sub>B</sub>). Since most of the key structural parameters of the two molecules are the same within the experimental error margins, only **3**<sub>A</sub> will be described here (Figure 2).

As is to be expected, **3**<sub>A</sub> contains a boron atom in a trigonal-planar environment (sum of angles about B(1) = 360°). The

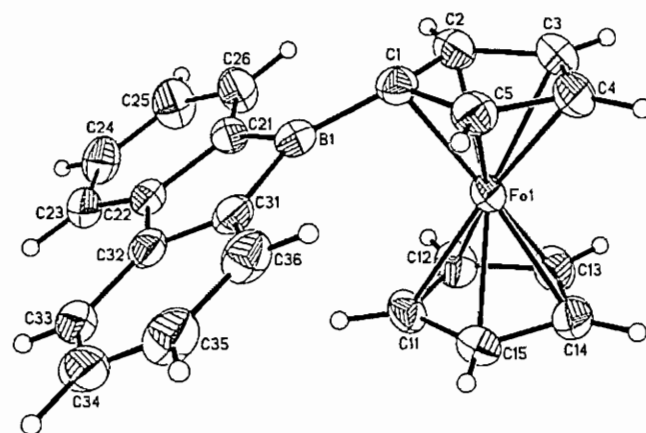


Figure 2. Structure of **3**<sub>A</sub> in the crystal. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Selected bond lengths (Å) and bond angles (°): B(1)–C(1) = 1.528(4), B(1)–C(21) = 1.592(4), B(1)–C(31) = 1.593(4), C(1)–C(2) = 1.459(4), C(1)–C(5) = 1.457(3), C(2)–C(3) = 1.422(4), C(3)–C(4) = 1.425(4), C(4)–C(5) = 1.419(4); C(1)–B(1)–C(21) = 128.9(2), C(1)–B(1)–C(31) = 128.1(2), C(21)–B(1)–C(31) = 103.0(2),  $\alpha^* = 25.5$  (**3**<sub>B</sub>: 17.1).

bond angle C(21)–B(1)–C(31), which is part of the planar five-membered ring, is contracted to a value of 103.0(2)° whereas the other two angles are expanded to 128.1(2)° and 128.9(2)°. An interesting pattern becomes apparent upon inspection of the bond lengths within the  $\text{C}_5\text{H}_4\text{-BC}_2$  fragment of **3**<sub>A</sub>: (i) Compared to the endocyclic B–C bonds (B(1)–C(21) = 1.592(4) Å, B(1)–C(31) = 1.593(4) Å), the exocyclic B–Cp bond (B(1)–C(1) = 1.528(4) Å) is shorter by about 0.065 Å. Importantly, no such effect is visible in the molecular structure of the related iron-free compound 9-phenyl-9-borafluorene (B–Ph = 1.577(10) Å; endocyclic B–C = 1.573(13) Å, 1.606(12) Å; see Supporting Information). (ii) Pronouncedly different bond lengths are also obvious in the cyclopentadienyl ring of **3**<sub>A</sub>, the longer bonds being C(1)–C(2) = 1.459(4) Å and C(1)–C(5) = 1.457(3) Å, the shorter ones being C(2)–C(3) = 1.422(4) Å, C(3)–C(4) = 1.425(4) Å, and C(4)–C(5) = 1.419(4) Å (the bond length alternation in the unsubstituted Cp-ring is considerably smaller: 1.433(4)–1.415(4) Å). These structural features point toward some borafulvene character of the  $\text{C}_5\text{H}_4\text{-BC}_2$  fragment in **3**<sub>A</sub>, as it has already been reported for dibromoborylated ferrocene<sup>53</sup> and cymantrene.<sup>51,65,66</sup>

Another striking feature of the solid-state structure of **3**<sub>A</sub> is the large dip angle  $\alpha^*$  of 25.5° (**3**<sub>B</sub>: 17.1°). A comparably large value has been described by Braunschweig et al. for the related ferrocenylborole  $\text{FcBC}_4\text{Ph}_4$  ( $\alpha^* = 29.4^\circ$ ) and was attributed to a strong Fe–B interaction.<sup>67</sup>

We therefore come to the conclusion that the electron-deficient boron center of **3**<sub>A</sub> simultaneously uses two pathways to gain additional charge density: *p*- $\pi$ -conjugation with the cyclopentadienyl ring and a  $\sigma$ -type interaction with the iron atom.

The crystal structure analysis of the ferricinium species  $[\text{3}]\text{BF}_4$  reveals a small dip angle  $\alpha^*$  of only 6.3° (Figures 3 and 4).

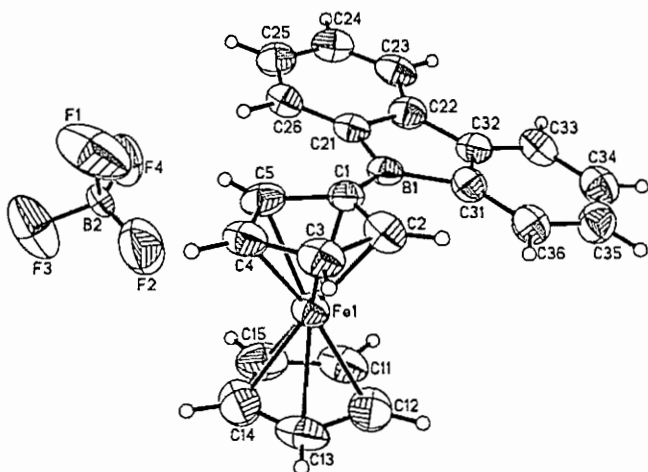
The huge decrease in  $\alpha^*$  (19.2° vs **3**<sub>A</sub>, 10.8° vs **3**<sub>B</sub>) upon iron oxidation provides important evidence for a direct Fe–B

(64) Nöth, H.; Wrackmeyer, B. In *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*; Diehl, P., Fluck, E., Kosfeld, R., Eds.; NMR Basic Principles and Progress. Springer: Berlin, 1978.

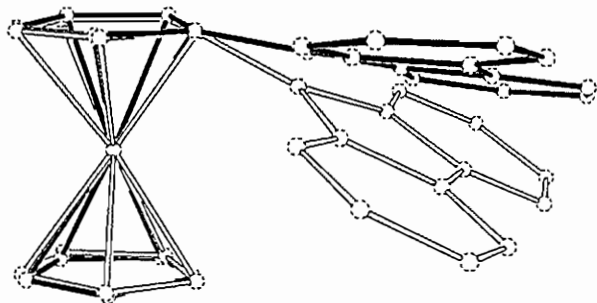
(65) Braunschweig, H.; Kraft, M.; Schwarz, S.; Seeler, F.; Stellweg, S. *Inorg. Chem.* 2006, 45, 5275–5277.

(66) Kunz, K.; Vitze, H.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Organometallics* 2007, 26, 4663–4672.

(67) Braunschweig, H.; Fernández, I.; Frenking, G.; Kupfer, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008, 47, 1951–1954.



**Figure 3.** Structure of  $[3]BF_4$  in the crystal. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Selected bond lengths (Å) and bond angles ( $^\circ$ ): B(1)–C(1) = 1.557(14), B(1)–C(21) = 1.544(16), B(1)–C(31) = 1.570(15); C(1)–B(1)–C(21) = 128.3(9), C(1)–B(1)–C(31) = 125.9(10), C(21)–B(1)–C(31) = 105.7(8),  $\alpha^* = 6.3$ .

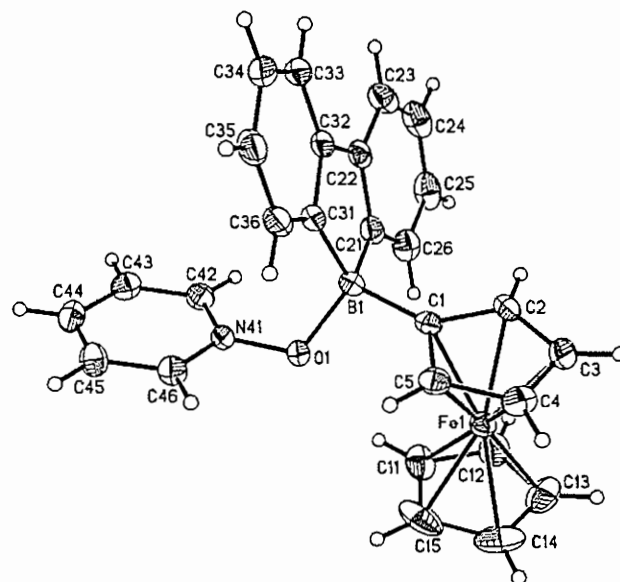


**Figure 4.** Decrease in the dip angle upon oxidation of the ferrocenyl derivative  $3_A$  (white color;  $\alpha^* = 25.5^\circ$ ) to its ferricinium state  $[3]BF_4$  (black color, counterion omitted for clarity;  $\alpha^* = 6.3^\circ$ ).

interaction in ferrocenylboranes and is in pleasingly good agreement with our theoretical predictions.<sup>54</sup> As to be expected, the distance between the centroids of the two cyclopentadienyl rings in  $[3]BF_4$  (3.395 Å) is elongated as compared to the  $Fe^{II}$  species  $3_A$  and  $3_B$  (3.316 Å, 3.315 Å). It is worth emphasizing that the tetrafluoroborate counterion remained intact and that no fluoride ion has been abstracted (shortest distance between  $[BF_4]^-$  and the borastuorene boron atom: 4.299 Å). This is in contrast to observations of Piers et al. who oxidized the ferrocenylborane  $FcB(C_6F_5)_2$  with  $[NO][BF_4]$  and isolated the zwitterionic fluoride adduct  $FcB(F)(C_6F_5)_2$ .<sup>68</sup>

Compound **4** represents the first structurally characterized adduct between pyridine-*N*-oxide and a triorganylborane (Figure 5). The fact that **4** is sufficiently long-lived to allow its isolation indicates a high inherent stability of the Lewis acid **3**, because amine oxides are commonly employed for the oxidative transformation of organoboranes into alkoxyboranes.<sup>69</sup>

Similar to other adducts of ferrocenylboranes,<sup>54</sup>  $C_5H_4-BC_2$  bending is no longer observed in **4**. Compared to the free 9-ferrocenyl-9-borastuorene **3**, all B–C bonds become longer as the boron atom changes from the  $sp^2$ - to the  $sp^3$ -hybridized state. More importantly, the differences between the length of



**Figure 5.** Structure of **4** in the crystal. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Selected bond lengths (Å), bond angles ( $^\circ$ ), and dihedral angles ( $^\circ$ ): B(1)–C(1) = 1.611(2), B(1)–C(21) = 1.635(2), B(1)–C(31) = 1.635(2), B(1)–O(1) = 1.561(2), O(1)–N(41) = 1.373(2); O(1)–B(1)–C(1) = 103.6(1), O(1)–B(1)–C(21) = 117.0(1), O(1)–B(1)–C(31) = 113.5(1), C(1)–B(1)–C(21) = 111.5(1), C(1)–B(1)–C(31) = 112.4(1), C(21)–B(1)–C(31) = 99.3(1); Cp(1)//pyridine = 7.9; Cp(1): cyclopentadienyl ring containing the carbon atom C(1).

the B–Cp bond on one hand and the endocyclic B–C distances on the other almost vanish upon adduct formation (**4**: B(1)–C(1) = 1.611(2) Å, B(1)–C(21) = 1.635(2) Å, B(1)–C(31) = 1.635(2) Å). The same is true for the bond length alternation in the  $C_5H_4$ -ring of **3** which has largely leveled out in **4** (range of C–C bond lengths: 1.440(2)–1.424(2) Å). The bond lengths along the B–O–N pathway amount to B(1)–O(1) = 1.561(2) Å and O(1)–N(41) = 1.373(2) Å. For the closest structurally characterized relative of **4**, 4-cyclohexyl-6-methyl-2,2-diphenyl-1,3-dioxo-3a-azonia-2-borataindane, a compound consisting of a  $BPh_2$ -moiety and a chelating 2-oxypyridine-*N*-oxide derivative, corresponding bond lengths of B–O = 1.559(4) Å and O–N = 1.385(3) Å have been reported.<sup>70</sup>

The crystal lattice of compound  $Li(12-c-4)_2[6]$  includes centrosymmetric, trinuclear boron-bridged ferrocene aggregates (Figure 6). Charge neutrality is maintained by  $Li^+$  ions, each of them coordinated to two crown ether molecules.

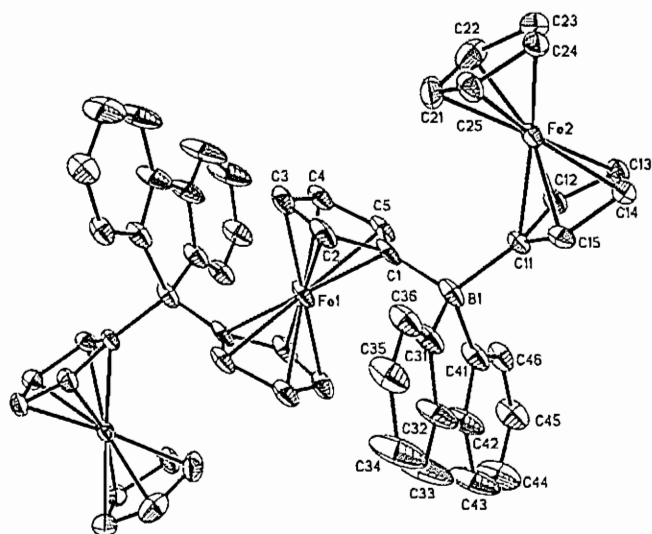
The ratio between these  $Li^+$  ions and the oligoferrocene moieties is 1:1. This leads to the conclusion that each  $[Fc-BR'_2-fc-BR'_2-Fc]$  unit is carrying an overall uninegative charge, which in turn points toward a mixed-valent  $Fe^{II}_2Fe^{III}$  oxidation state ( $HBR'_2$ : 9-borastuorene). It is important to note in this context that the central ferrocenylene fragment shows a rather long distance between its cyclopentadienyl rings ( $COG(1)\cdots COG(1A) = 3.427$  Å), whereas in the terminal ferrocenyl groups the ligands are closer together ( $COG(11)\cdots COG(21) = 3.318$  Å; COG(X): centroid of the cyclopentadienyl ring containing the carbon atom C(X)). The first value is typical of ferricinium derivatives ( $Fe^{III}$ ), the latter of ferrocenes containing an  $Fe^{II}$  ion.<sup>25</sup> On the basis of these structural data, we can not only confirm the overall charge of  $[6]^-$  but also localize the site of oxidation (i.e., Fe(1)). Given that the central ferrocenylene

(68) Carpenter, B. E.; Piers, W. E.; Parvez, M.; Yap, G. P. A.; Rettig, S. J. *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 857–867.

(69) (a) Köster, R.; Morita, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1966**, *5*, 580. (b) Köster, R.; Morita, Y. *Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *704*, 70–90.

(70) Kliegel, W.; Nanninga, D.; Rettig, S. J.; Trotter, J. *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 2493–2499.





**Figure 6.** Structure of  $\text{Li}(12\text{-c-}4)_2[6]$  in the crystal. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. H atoms and  $\text{Li}(12\text{-crown-}4)_2^+$  ion omitted for clarity. Selected bond lengths ( $\text{\AA}$ ) and bond angles ( $^\circ$ ):  $\text{B}(1)\text{-C}(1) = 1.605(8)$ ,  $\text{B}(1)\text{-C}(11) = 1.623(5)$ ,  $\text{B}(1)\text{-C}(31) = 1.639(7)$ ,  $\text{B}(1)\text{-C}(41) = 1.651(7)$ ,  $\text{COG}(1)\cdots\text{COG}(1A) = 3.427$ ,  $\text{COG}(11)\cdots\text{COG}(21) = 3.318$ ;  $\text{C}(1)\text{-B}(1)\text{-C}(11) = 112.0(4)$ ,  $\text{C}(31)\text{-B}(1)\text{-C}(41) = 97.8(4)$ ;  $\text{COG}(X)$ : centroid of the cyclopentadienyl ring containing the carbon atom  $\text{C}(X)$ . Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  $A: -x, -y, -z$ .

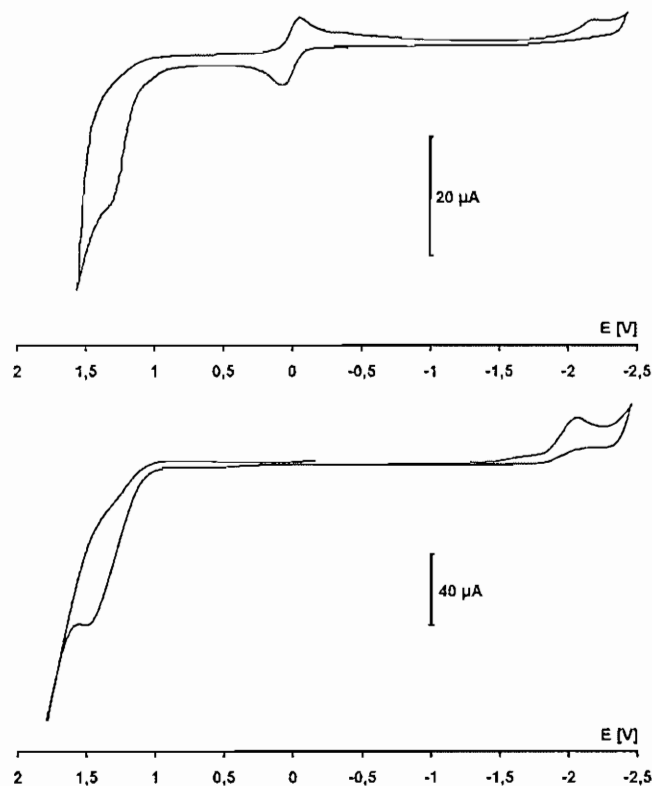
moiety bears two borate substituents as opposed to a terminal ferrocenyl unit, which possesses only one such substituent, the preferred oxidation of  $\text{Fe}(1)$  and the apparently valence-trapped state of  $[6]^-$  are plausible already on electrostatic grounds.

**Electrochemical Investigations.** Cyclic voltammetric experiments were run on the compounds **3**,  $\text{PhBC}_{12}\text{H}_8$ , and  $\text{Li}(12\text{-c-}4)(\text{THF})[6]$ ; the corresponding redox potentials are referenced against the  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$  couple.

The ferrocene derivative **3** shows an  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  transition at  $E_{1/2} = 0.01$  V ( $\Delta E = 127$  mV; Figure 7, top) that complies with the following criteria for electrochemical reversibility: the current ratio ( $i_{\text{pc}}/i_{\text{pa}}$ ) is constantly equal to one, the current function  $i_{\text{pc}}/\nu^{1/2}$  remains constant and the peak-to-peak separation ( $\Delta E$ ) does not deviate appreciably from the value found for the internal ferrocene or decamethylferrocene standard (theoretically expected value for a chemically and electrochemically reversible one-electron step:  $\Delta E = 59$  mV).

The redox potential of **3** is almost identical to that of parent ferrocene which may be due to the fact that boryl substituents are not only  $\pi$ -acceptors (which should evoke an anodic shift of the  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  transition) but also  $\sigma$ -donors (which is supposed to cause a cathodic shift). In addition to the reversible ferrocene-centered redox event we also observe two irreversible electron transitions with peak potentials of  $E_{\text{pa}} = 1.35$  V and  $E_{\text{pc}} = -2.19$  V. Since the ferrocene-free congener  $\text{PhBC}_{12}\text{H}_8$  also undergoes an oxidation process at  $E_{\text{pa}} = 1.51$  V and a reduction process at  $E_{\text{pc}} = -2.06$  V (both of them irreversible) we confidently attribute the irreversible transitions in the cyclic voltammogram of **3** to electrochemically noninnocent behavior of the 9-borafluorenyl substituent.

The cyclic voltammogram of the trinuclear anion of  $\text{Li}(12\text{-c-}4)(\text{THF})[6]$  is characterized by two reversible redox waves at  $E_{1/2} = -0.45$  V (two-electron transition) and  $E_{1/2} = -1.15$  V (one-electron transition). Considering the symmetry of the molecule as well as the number of negatively charged borate substituents at each of the individual ferrocene units of  $[6]^-$ ,



**Figure 7.** Cyclic voltammograms of **3** (top) and 9-phenyl-9-borafluorene ( $\text{PhBC}_{12}\text{H}_8$ ; bottom). Both measurements were carried out in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solutions at a scan rate of 0.1 V/s with  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$  (0.1 M) as supporting electrolyte. Decamethylferrocene (**3**) and ferrocene ( $\text{PhBC}_{12}\text{H}_8$ ) were used as internal standards; the voltammograms are referenced against the  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$  couple.

the two transitions are assigned to redox events at the ferrocenyl end-groups and the central ferrocenylene bridge, respectively. The fact that the  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  redox potential of the central iron ion is much more cathodically shifted than that of the two terminal iron centers agrees nicely with the X-ray crystal structure analysis of  $\text{Li}(12\text{-c-}4)_2[6]$  which already pointed toward an oxidation state of +III for  $\text{Fe}(1)$  (Figure 6). We note in passing that the  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -state of  $\text{Li}(12\text{-c-}4)(\text{THF})[6]$  has also been confirmed by linear sweep voltammetry (LSV).

## Conclusion

The aim of the work outlined in this paper was to develop a stable redox-switchable Lewis acid showing pronounced intramolecular  $\text{Fe-B}$  bonding. We found that the compound 9-ferrocenyl-9-borafluorene (**3**) meets these conditions to a large extent. The 9-borafluorenyl substituent is not only chemically robust but for the following reasons confers a high degree of Lewis acidity to the molecule: (i) 9-Borafluorenes contain a formally antiaromatic borole subunit that is destabilized as a result of  $\pi$  electron delocalization via the empty boron  $p$ -orbital. This provides an additional driving force for boron-donor adduct formation because cyclic  $\pi$  conjugation is disrupted upon boron tetra-coordination. (ii) The endocyclic  $\text{C-B-C}$  angle in 9-borafluorene derivatives is fixed to a value of about  $103^\circ$  which fits much better to the geometry of a tetrahedral adduct (ideal angle =  $109^\circ$ ) than to the angle of  $120^\circ$  required for an unstrained free borane. Moreover, the flat structure of the 9-borafluorene disk makes adduct formation also kinetically favorable.

Applications of 3-type compounds can be envisaged in the areas of anion sensors and ferrocene-containing polymers. We are therefore currently developing an efficient protocol for the synthesis of the disubstituted congener 1,1'-fc(BC<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub> and we will employ it for the preparation of 9-borafluorenyl-bridged poly(ferrocenylene) macromolecules via B–C adduct formation.

## Experimental Section

**General Remarks.** All reactions were carried out under a nitrogen atmosphere using Schlenk tube techniques. Solvents were freshly distilled under argon from Na/benzophenone (THF, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), Na/Pb alloy (hexane) or CaH<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>) prior to use. NMR: Bruker AM 250, AMX 300, and AMX 400. Chemical shifts are referenced to residual solvent peaks (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}) or external BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}). Abbreviations: s = singlet, d = doublet, tr = triplet, vtr = virtual triplet, mult = multiplet, br = broad, o = ortho, m = meta, p = para, Ar = 9-borafluorenyl, Py = pyridine-*N*-oxide; the numbering scheme for the 9-borafluorenyl substituents is given in Scheme 1. All NMR spectra were run at r.t. Electrochemical measurements: Potentiostat EG&G Princeton Applied Research 263A. Compounds BrBC<sub>12</sub>H<sub>8</sub> (2),<sup>61</sup> PhBC<sub>12</sub>H<sub>8</sub>,<sup>57</sup> FcHgCl (1),<sup>60</sup> and 1,1'-fcLi<sub>2</sub> × 2/3 tmeda (5)<sup>62</sup> were synthesized according to literature procedures.

**Synthesis of 3.** A solution of 2 (0.10 g, 0.42 mmol) in hexane (10 mL) was added dropwise with stirring at –78 °C to a suspension of 1 (0.18 g, 0.42 mmol) in hexane (15 mL). The reaction mixture was slowly warmed to r.t. and stirred overnight, whereupon a gray solid precipitated. After filtration, the filtrate was evaporated to a volume of 8 mL and stored at –35 °C. Single crystals of 3 formed within 12 h. Yield: 0.11 g (75%). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 53.0 (br). <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 3.77 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.57, 4.73 (2 × vtr, 2 × 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7.10, 7.21 (2 × vtr d, 2 × 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, ArH-*b,c*), 7.45, 7.69 (2 × d vtr, 2 × 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2, 6.8 Hz, ArH-*a,d*). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 70.4 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 76.9, 77.2 (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>), 120.1 (ArC-*a* or *d*), 128.3, 132.1 (ArC-*b,c*), 133.5 (ArC-*a* or *d*), 153.5 (ArC-*e*). Anal. calcd for C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>BFe [348.02]: C, 75.93; H, 4.92. Found: C, 75.65; H, 5.08.

**Synthesis of [3]BF<sub>4</sub>.** CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) was added to a solid mixture of 3 (0.06 g, 0.17 mmol) and AgBF<sub>4</sub> (0.03 g, 0.17 mmol). The resulting solution was stirred for 90 min at –35 °C, allowed to warm to r.t. and stirred for another 90 min. The resulting brown-green suspension was filtered and the filtrate evaporated to dryness in vacuo. The solid residue was dissolved in CHCl<sub>3</sub> (4 mL), carefully layered with hexane and stored at –35 °C. X-ray quality crystals of [3]BF<sub>4</sub> grew over a period of several days. Yield: 0.01 g (13%).

**Synthesis of 4.** CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 mL) was added to a solid mixture of 3 (0.10 g, 0.29 mmol) and pyridine-*N*-oxide (0.03 g, 0.30 mmol). The resulting solution was stirred for 1 h at r.t. and then stored at –35 °C. Orange single crystals of 4 were obtained after 5 d. Yield: 0.05 g (39%). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (96.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 12.7 (br). <sup>1</sup>H NMR (300.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 3.88 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.41, 4.69 (2 × vtr, 2 × 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.69 (vtr, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, Py-*m*), 5.96 (tr, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, Py-*p*), 7.29 – 7.33 (mult, 4H, ArH-*b,c*), 7.51 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, Py-*o*), 7.72 – 7.75, 7.80 – 7.83 (2 × mult, 2 × 2H, ArH-*a,d*). Anal. calcd for C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>BFeNO [443.12]: C, 73.18; H, 5.00; N, 3.16. Found: C, 73.25; H, 4.96; N, 3.19.

**Synthesis of 6.** A solution of 3 (0.10 g, 0.29 mmol) in THF (8 mL) was added dropwise with stirring to a solution of 1,1'-fcLi<sub>2</sub> × 2/3 tmeda (0.04 g, 0.15 mmol) in THF (12 mL) at –78 °C. The reaction mixture was slowly warmed to r.t. and stirred overnight. The volume of the mixture was reduced to 4 mL in vacuo, the concentrated solution was briefly exposed to air, and 12-crown-4 (0.19 mL) and hexane (10 mL) were added. The resulting brown precipitate was extracted with hexane (3 × 10 mL). Crystals of Li(12-*c-4*)(THF)[6] × THF were grown by gas-phase diffusion of hexane into a THF solution of Li[6]. Yield: 0.02 g (11%). Anal. calcd for C<sub>66</sub>H<sub>66</sub>B<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>LiO<sub>5</sub> [1135.29] × C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O [72.11]: C, 69.63; H, 6.18. Found: C, 69.66; H, 6.33. *Note:* The chemical composition of the sample was proven by X-ray crystallography (1 THF molecule/1 crown ether ligand per Li<sup>+</sup> ion; 1 equiv. of noncoordinating THF in the crystal lattice).

**X-ray Crystal Structure Analysis of 3, [3]BF<sub>4</sub>, 4, and Li(12-*c-4*)<sub>2</sub>[6].** Single crystals of 3, [3]BF<sub>4</sub>, 4, and Li(12-*c-4*)<sub>2</sub>[6] were analyzed with a STOE IPDS II two-circle diffractometer with graphite-monochromated Mo K<sub>α</sub> radiation. Empirical absorption corrections were performed using the MULABS<sup>71</sup> option in PLATON.<sup>72</sup> The structures were solved by direct methods using the program SHELXS<sup>73</sup> and refined against *F*<sup>2</sup> with full-matrix least-squares techniques using the program SHELXL-97.<sup>74</sup> One of the crown ether molecules in Li(12-*c-4*)<sub>2</sub>[6] is disordered over two positions about a center of inversion (occupancy factors: 0.5, 0.5). All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters (only the displacement ellipsoid of C(64) was restrained to an isotropic behavior). Hydrogen atoms were refined using a riding model.

**Electrochemical Measurements.** All electrochemical measurements were performed employing an EG&G Princeton Applied Research 263A potentiostat with glassy carbon working electrode. Carefully dried (CaH<sub>2</sub>) and degassed CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was used as solvent and [NBu<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>] as supporting electrolyte (0.1 M). Ferrocene or dexamethylferrocene were used as internal standard. All potential values are referenced against the ferrocene/ferricinium (FcH/FcH<sup>+</sup>) couple.

**Acknowledgment.** M.W. is grateful to the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) and the Fonds der Chemischen Industrie (FCI) for financial support. L.K. thanks the Hessisches Ministerium für Wissenschaft und Kunst for a Ph. D. grant.

**Supporting Information Available:** New optimized synthesis of 9-methoxy-9-borafluorene. Crystallographic data of 3, [3]BF<sub>4</sub>, 4, Li(12-*c-4*)<sub>2</sub>[6], 9-methoxy-9-borafluorene, and 9-phenyl-9-borafluorene in the Crystallographic Information File format. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>. CCDC reference numbers: 697703 (3), 697705 ([3]BF<sub>4</sub>), 697704 (4), 697707 (Li(12-*c-4*)<sub>2</sub>[6]), 697996 (9-methoxy-9-borafluorene), 697706 (9-phenyl-9-borafluorene). Structure plots and key structural parameters of 9-methoxy-9-borafluorene and 9-phenyl-9-borafluorene.

OM800803F

(71) Blessing, R. H. *Acta Crystallogr.* 1995, A51, 33–38.

(72) Spek, A. L. *J. Appl. Crystallogr.* 2003, 36, 7–13.

(73) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* 1990, A46, 467–473.

(74) Sheldrick, G. M. *SHELXL-97, A Program for the Refinement of Crystal Structures*; Universität Göttingen: Göttingen, 1997.

# Supporting Information

## **9-Ferrocenyl-9-borafluorene – a Redox-Switchable Main Group Lewis Acid**

**Linda Kaufmann, Hannes Vitze, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner and Matthias Wagner\***

Institut für Anorganische Chemie, 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](mailto:Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de)



## Synthesis of 9-Methoxy-9-borafluorene

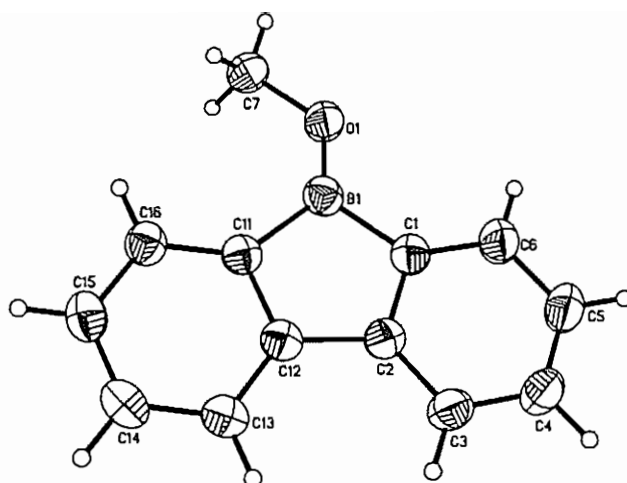
A solution of MeOSiMe<sub>3</sub> (0.10 g, 0.96 mmol) in toluene (8 mL) was added dropwise with stirring at -78 °C to a solution of BrBC<sub>12</sub>H<sub>8</sub> (0.22 g, 0.91 mmol) in toluene (10 mL). The reaction mixture was slowly warmed to r. t. and stirred overnight. All volatiles were removed from the reaction mixture in vacuo and the crude solid product was recrystallized from hexane. Yield: 0.15 g (85 %).

All NMR data were consistent with the values for MeOBC<sub>12</sub>H<sub>8</sub> reported in the following reference: Narula, C. K.; Nöth, H. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, 131-134.

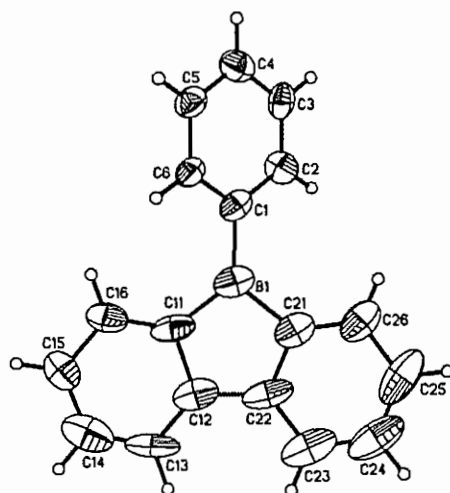
## X-ray Crystal Structure Analyses of 9-Methoxy-9-borafluorene and 9-Phenyl-9-borafluorene

The single crystals were analyzed using a STOE IPDS II two-circle diffractometer with graphite-monochromated Mo-K<sub>α</sub> radiation. The structures were solved by direct methods using the program SHELXS<sup>1</sup> and refined against  $F^2$  with full-matrix least-squares techniques using the program SHELXL-97<sup>2</sup>. Crystal data and structure refinement details for both compounds are compiled in Tables 1S. 9-Methoxy-9-borafluorene (**MeOBC<sub>12</sub>H<sub>8</sub>**) and 9-Phenyl-9-borafluorene (**PhBC<sub>12</sub>H<sub>8</sub>**) crystallize with two crystallographically independent molecules in the asymmetric units.

(1) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. A.* **1990**, *46*, 467-473. (2) Sheldrick, G. M. *SHELXL-97. A Program for the Refinement of Crystal Structures.* Universität Göttingen, 1997.



**Figure 1S.** Solid state structure of one of the two crystallographically independent molecules of **MeOBC<sub>12</sub>H<sub>8</sub>**. Selected bond lengths (Å), bond angles (°), and torsion angles (°): B(1)-O(1) = 1.342(2), B(1)-C(1) = 1.572(2), B(1)-C(11) = 1.587(2); C(1)-B(1)-C(11) = 104.5(1); C(7)-O(1)-B(1)-C(1) = 178.4(1).



**Figure 2S.** Solid state structure of one of the two crystallographically independent molecules of **PhBC<sub>12</sub>H<sub>8</sub>**. Selected bond lengths (Å), bond angles (°) and torsion angles (°): B(1)-C(1) = 1.577(10), B(1)-C(11) = 1.573(13), B(1)-C(21) = 1.606(12); C(11)-B(1)-C(21) = 103.8(6); C(2)-C(1)-B(1)-C(11) = -146.8(8).

**Table 1S.** Selected Crystallographic Data for MeOBC<sub>12</sub>H<sub>8</sub> and PhBC<sub>12</sub>H<sub>8</sub>.

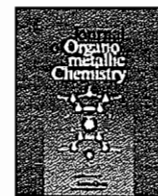
compound	MeOBC <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	PhBC <sub>12</sub> H <sub>8</sub>
formula	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> BO	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> B
fw	194.03	240.09
color, shape	colourless, block	brown yellow, block
temperature (K)	173(2)	173(2)
radiation	MoK <sub>α</sub> , 0.71073 Å	MoK <sub>α</sub> , 0.71073 Å
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	5.4887(4)	20.523(3)
<i>b</i> (Å)	15.0318(8)	17.4242(18)
<i>c</i> (Å)	25.0114(19)	7.4180(13)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	90.253(6)	95.576(13)
$\gamma$ (°)	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2063.5(2)	2640.1(7)
<i>Z</i>	8	8
<i>D</i> <sub>calcd.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.249	1.208
<i>F</i> (000)	816	1008
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.076	0.067
crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.35 × 0.21 × 0.17	0.26 × 0.13 × 0.12
no. of rflns collected	20465	22865
no. of indep rflns ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	4420 (0.0536)	4972 (0.0982)
data / restraints / parameters	4420 / 0 / 274	4972 / 0 / 343
GOOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.989	1.127
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0391, 0.0983	0.1406, 0.3044
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all data)	0.0573, 0.1048	0.1949, 0.3277
largest diff peak and hole (eÅ <sup>-3</sup> )	0.264, -0.166	0.311, -0.322

### 9.1.3 „Ferrocene-Mn<sup>II</sup> $\pi$ -interaction in the complex [Fc<sub>2</sub>Bpz<sub>2</sub><sup>Ph</sup>Mn(THF)Cl]“

L. Kaufmann, A. Haghiri Ilkhechi, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 466.

Anmerkung:

Von den drei in der Veröffentlichung diskutierten Molekülen wurden **K[2<sup>Ph</sup>]** und **3<sup>Ph</sup>** von mir synthetisiert und kristallisiert. Des Weiteren habe ich zusammen mit Hannes Vitze beide Komplexe spektroelektrochemisch untersucht.



## Ferrocene–Mn<sup>II</sup> $\pi$ -interaction in the complex [Fc<sub>2</sub>Bpz<sub>2</sub><sup>Ph</sup>Mn(THF)Cl]

Linda Kaufmann, Alireza Haghiri Ilkhechi, Hannes Vitze, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner, Matthias Wagner\*

Institut für Anorganische Chemie, Goethe-Universität Frankfurt, Max-von-Laue-Straße 7, D-60438 Frankfurt (Main), Germany

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 6 October 2008

Received in revised form 7 November 2008

Accepted 14 November 2008

Available online 25 November 2008

#### Keywords:

Boron

Ligand design

N-Ligands

Manganese

Metallocenes

### ABSTRACT

The ferrocene-based bis(pyrazol-1-yl)borate ligands [Fc<sub>2</sub>Bpz<sub>2</sub>]<sup>−</sup> ([2]<sup>−</sup>) and [Fc<sub>2</sub>Bpz<sub>2</sub><sup>Ph</sup>]<sup>−</sup> ([2<sup>Ph</sup>]<sup>−</sup>) have been prepared (Fc: ferrocenyl; pz: pyrazol-1-yl; pz<sup>Ph</sup>: 3-phenylpyrazol-1-yl). Treatment of [2]<sup>−</sup> and [2<sup>Ph</sup>]<sup>−</sup> with MnCl<sub>2</sub> in THF leads to the complexes [Fc<sub>2</sub>Bpz<sub>2</sub>Mn(THF)( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>Mn(THF)pz<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>] (3) and [Fc<sub>2</sub>Bpz<sub>2</sub><sup>Ph</sup>Mn(THF)Cl] (3<sup>Ph</sup>), respectively, which have been structurally characterized by X-ray crystallography. While there is clearly no ferrocene–Mn<sup>II</sup>  $\pi$ -coordination in the solid-state structure of 3, short Mn<sup>II</sup>–C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> contacts are established in 3<sup>Ph</sup> (shortest Mn–C distances: 2.780(2) Å, 2.872(2) Å). The cyclic voltammograms of K[2<sup>Ph</sup>] and 3<sup>Ph</sup> show the first ferrocene/ferrocenium redox wave of 3<sup>Ph</sup> to be shifted anodically by 0.60 V compared with the first Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> transition of K[2<sup>Ph</sup>].

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The structural motif of a multiple-decker sandwich complex is ideally suited to bring about electronic communication between the constituent metal ions. This has been impressively demonstrated by Siebert et al. who prepared an organometallic semiconductor based on an extended columnar structure consisting of Ni ions and  $\eta^5, \mu-2,3$ -dihydro-1,3-diboroly ligands [1–3]. For practical reasons, it would, however, be desirable to substitute simple cyclopentadienyl ligands for the sophisticated boron heterocycle. Numerous triple-decker sandwich complexes of the permethylated cyclopentadienyl derivative [C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>]<sup>−</sup> have already been isolated and structurally characterized [4]. In contrast, the number of known examples featuring exclusively the unsubstituted [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>−</sup> ligand is still rather small (e.g. [Ni<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> [5], [Ti<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>−</sup> [6]).

Research in our group is focused on heterobimetallic multiple-decker sandwich complexes consisting of ferrocene and bridging metal ions M<sup>n+</sup> (A; Fig. 1). Oligonuclear as well as polymeric species A are known in which M<sup>n+</sup> is an alkali metal ion [7–14]. Multiple-decker complexes of ferrocene have also been obtained with the group III metal ions Ga<sup>+</sup> and Ti<sup>+</sup> [15–17]. Two structurally characterized A-type complexes with M<sup>n+</sup> being a transition metal ion are the polymeric Ag-complex B [18] and the Zn-complex C [19] (Fig. 1).

From these examples it becomes evident that chances to observe ferrocene–metal  $\pi$ -interactions are highest when donor solvents can be avoided during complex synthesis. Moreover, if the sandwich complex bears a positive charge, weakly coordinating counteranions are to be selected. In the case of the transition metal species B and C, the  $\pi$ -interactions are supported by chelating sidearms stabilizing the desired multiple-decker sandwich structure.

The purpose of this paper is to report on a novel class of ferrocene-based ligands that have been specifically designed to maximize the chance for ferrocene–metal  $\pi$ -coordination. As a proof-of-principle, the synthesis and structural characterization of the first ferrocene–Mn<sup>II</sup> multiple-decker sandwich complex will be presented.

### 2. Results and discussion

For a more general approach to ferrocene-containing multiple-decker sandwich complexes it is necessary to have the option to use transition metal salts that require strongly coordinating solvents as reaction media. Moreover, we want to establish multiple-decker sandwich motifs not only in the solid state but also in solution. Given this background, the design of ferrocene ligands K[2] and K[2<sup>Ph</sup>] (Scheme 1) is based on the following considerations: (i) similar to B and C, a chelating sidearm should be present, (ii) bis(pyrazol-1-yl)borates are a good choice as supporting ligands, because they offer two donor sites and, in addition, attract the metal cation electrostatically, and (iii) the incorporation of two ferrocenyl moieties in the ligand molecule will increase the

\* Corresponding author. Fax: +49 69 798 29260.

E-mail address: [Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de](mailto:Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de) (M. Wagner).

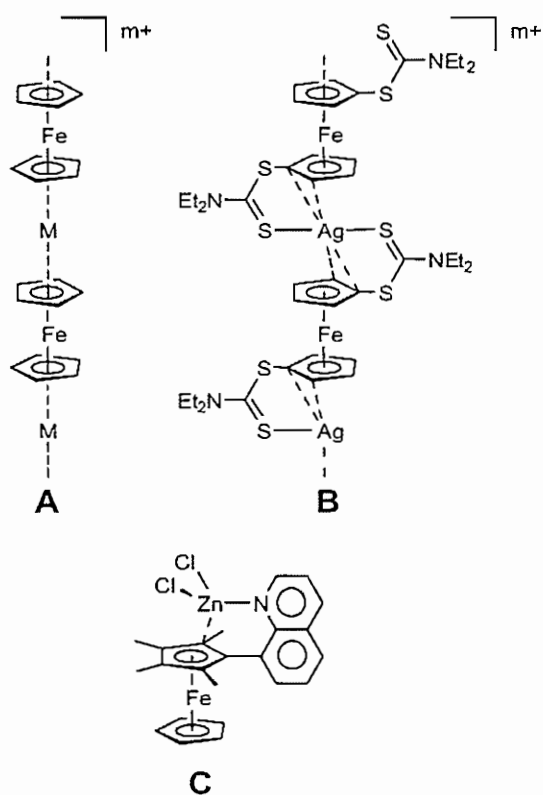
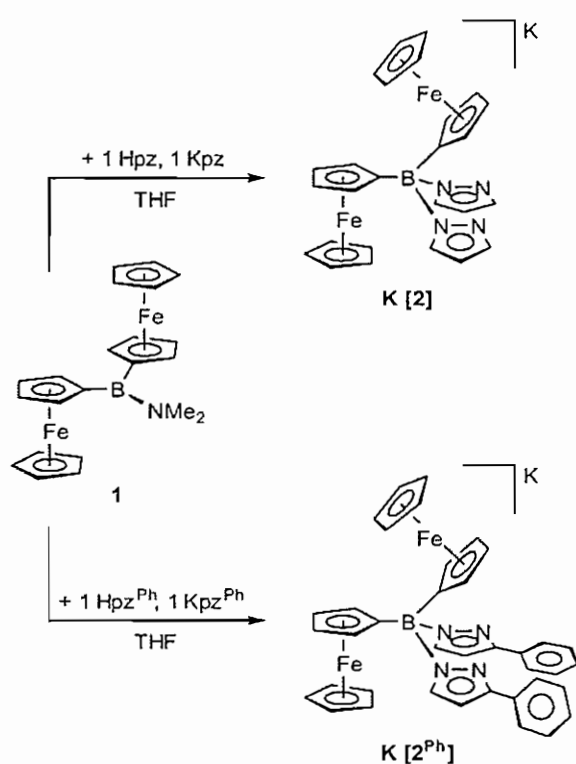


Fig. 1. General structure of a ferrocene-based heterodinuclear multiple-decker sandwich complex A; representation of the A-type silver complex B and of a related zinc complex C.

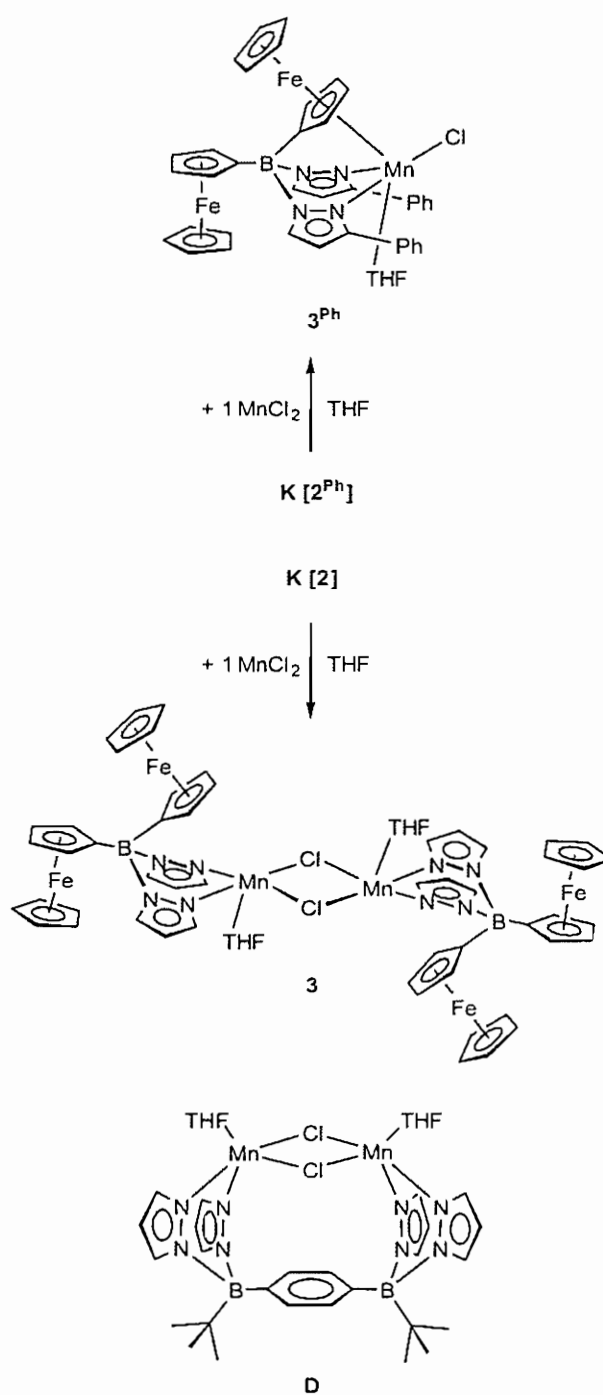


Scheme 1. Synthesis of the ferrocenyl-substituted bis(pyrazol-1-yl)borate ligands K[2] and K[2<sup>Ph</sup>].

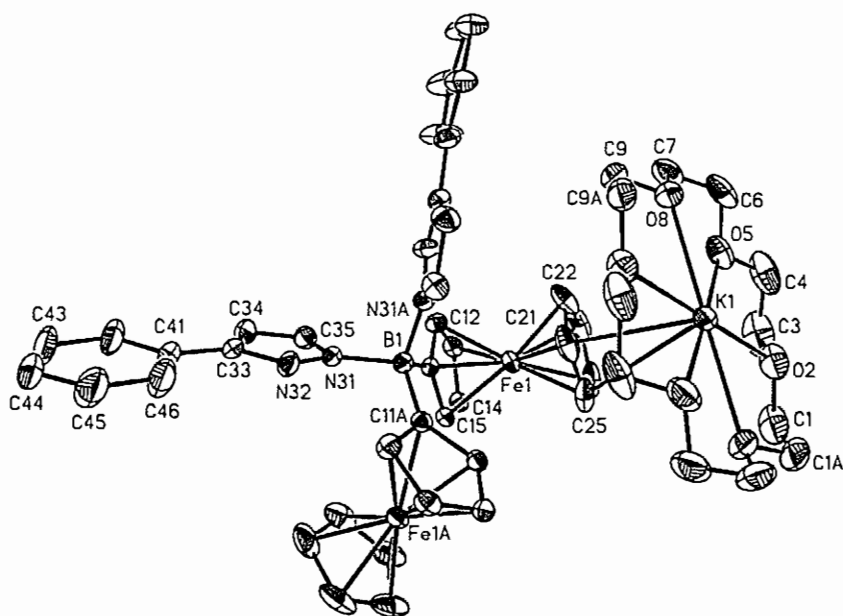
number of conformations that have the potential to bring about ferrocene–metal  $\pi$ -coordination.

### 2.1. Synthesis and spectroscopic characterization

The ligands K[2] and K[2<sup>Ph</sup>] (Scheme 1) were synthesized by treatment of the aminoborane 1[12] in THF with a mixture of Hpz/Kpz and Hpz<sup>Ph</sup>/Kpz<sup>Ph</sup>, respectively (Hpz: pyrazole; Hpz<sup>Ph</sup>: 3-phenylpyrazole). Heating at reflux temperature for several hours is required to drive the transamination reaction to completion.



Scheme 2. Synthesis of the Mn<sup>II</sup> complexes 3 and 3<sup>Ph</sup> of the ligands [2]<sup>-</sup> and [2<sup>Ph</sup>]<sup>-</sup>; representation of compound D used for comparison.



**Fig. 2.** Structure of  $K[2^{Ph}]$  (18-crown-6) in the crystal. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. H atoms and the non-coordinating THF molecule are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å), bond angles ( $^{\circ}$ ), and torsion angles ( $^{\circ}$ ):  $K(1)-C(21) = 3.148(2)$ ,  $K(1)-C(25) = 3.498(3)$ ,  $B(1)-N(31) = 1.593(3)$ ,  $B(1)-C(11) = 1.628(3)$ ;  $N(31)-B(1)-N(31A) = 104.4(2)$ ,  $N(31)-B(1)-C(11) = 106.8(1)$ ,  $N(31)-B(1)-C(11A) = 111.8(1)$ ,  $C(11)-B(1)-C(11A) = 114.8(3)$ ;  $N(32)-C(33)-C(41)-C(46) = -0.5(4)$ . Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: A:  $-x + 1, y, -z + 3/2$ .

Reaction of  $K[2]$  or  $K[2^{Ph}]$  with 1 equiv. of  $MnCl_2$  in THF led to the formation of the dimeric complex **3** and the monomeric compound  $3^{Ph}$ , respectively (Scheme 2).

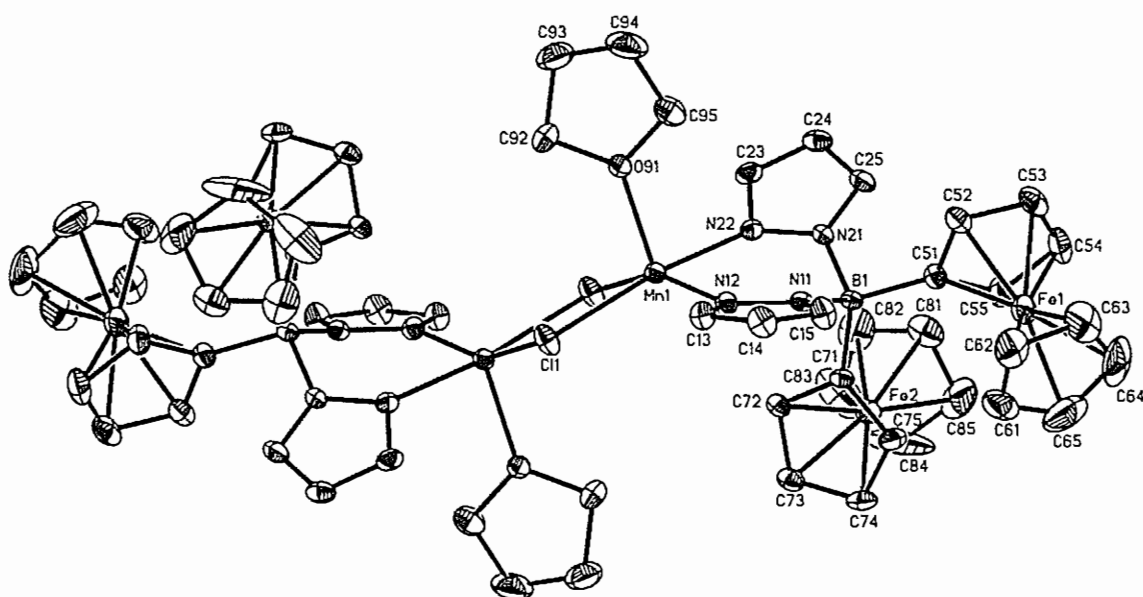
NMR-spectroscopic data and X-ray structure parameters of  $K[2]$  have been published elsewhere [12]. The  $^{11}B$  NMR spectrum of  $K[2^{Ph}]$  shows one resonance at 1.0 ppm, testifying to the presence of tetra-coordinated boron nuclei [20]. The integral values of the phenylpyrazolyl protons on one hand and the ferrocenyl protons on the other are in accord with the proposed 1:1 ratio of these substituents. We observe only one set of signals for the two phenylpyrazolyl rings (the same is true for the two ferrocenyl units) which rules out the possibility that isomers containing one 3-phenylpy-

razolyl- and one 5-phenylpyrazolyl donor have been formed. The chemical shift values in the  $^1H$  as well as the  $^{13}C$  NMR spectrum of  $K[2^{Ph}]$  are unexceptional and therefore do not merit further discussion.

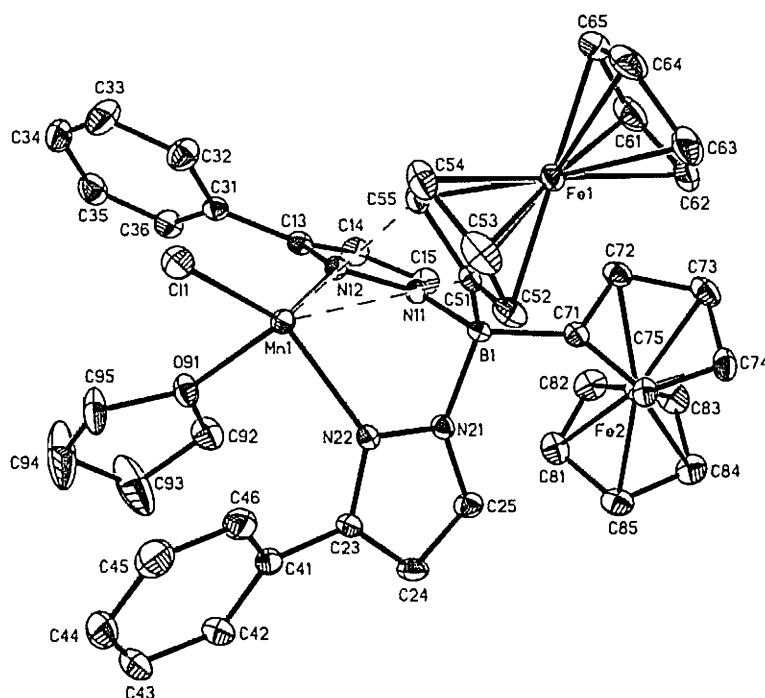
The  $Mn^{II}$ -ions of **3** and  $3^{Ph}$  are in their paramagnetic high-spin state. Thus, interpretable NMR spectra were not obtained.

## 2.2. X-ray crystal structure determinations

$K[2^{Ph}]$  crystallizes from THF/pentane/18-crown-6 as crown ether adduct  $K[2^{Ph}]$  (18-crown-6) (Fig. 2); the crystal lattice contains 1 equiv. of non-coordinating THF.



**Fig. 3.** Structure of **3** in the crystal. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. H atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å), bond angles ( $^{\circ}$ ), and dihedral angles ( $^{\circ}$ ):  $Mn(1)-Cl(1) = 2.525(1)$ ,  $Mn(1)-Cl(1A) = 2.481(1)$ ,  $Mn(1)-N(12) = 2.139(4)$ ,  $Mn(1)-N(22) = 2.159(4)$ ,  $Mn(1)-O(91) = 2.148(4)$ ;  $Cl(1)-Mn(1)-Cl(1A) = 85.4(1)$ ,  $Mn(1)-Cl(1)-Mn(1A) = 94.6(1)$ ,  $N(12)-Mn(1)-N(22) = 87.7(1)$ ;  $O(91)Mn(1)B(1) // Cp(C(71)) = 16.0$ . Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: A:  $-x + 1, -y + 1, -z + 2$ .



**Fig. 4.** Structure of  $3^{\text{Ph}}$  in the crystal. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. H atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å), bond angles ( $^{\circ}$ ), and dihedral angles ( $^{\circ}$ ): Mn(1)–Cl(1) = 2.316(1), Mn(1)–O(91) = 2.195(1), Mn(1)–N(12) = 2.169(2), Mn(1)–N(22) = 2.152(2), Mn(1)–C(51) = 2.872(2), Mn(1)–C(55) = 2.780(2), Mn(1)–COG(Cp(C51))) = 3.172; Cl(1)–Mn(1)–O(91) = 96.3(1), Cl(1)–Mn(1)–N(12) = 131.9(1), Cl(1)–Mn(1)–N(22) = 132.6(1), O(91)–Mn(1)–N(12) = 89.7(1), O(91)–Mn(1)–N(22) = 90.5(1), N(12)–Mn(1)–N(22) = 94.9(1); O(91)Mn(1)B(1)//Cp(C51)) = 66.9. COG: centroid of the cyclopentadienyl ring.

In the solid state, the molecule is located on a  $C_2$ -axis running through the boron atom and the potassium ion. Both heterocyclic substituents are bonded in the 3-phenylpyrazol-1-yl form. Each  $K^+$ -ion is coordinated by one 18-crown-6 molecule in an equatorial plane. The axial positions are occupied by the carbon atom C(21) of one ferrocene moiety and the carbon atom C(21B) of a second  $[2^{\text{Ph}}]^-$  ligand (symmetry transformation used to generate equivalent atoms: B:  $-x + 2, y, -z + 3/2$ ). The corresponding bond length (K(1)–C(21) = 3.148(2) Å) is close to the sum (3.03 Å [11]) of the ionic radius of  $K^+$  and the half-thickness of an arene ring. Interestingly, the 3-phenylpyrazol-1-yl units are not involved in  $K^+$ -coordination at all.

The manganese complex **3** crystallizes as centrosymmetric chloro-bridged dimer (Fig. 3).

Each  $Mn^{II}$ -center is chelated by one bis(pyrazol-1-yl)borate ligand (Mn(1)–N(12) = 2.139(4) Å, Mn(1)–N(22) = 2.159(4) Å) and further bonded to two chloride ions (Mn(1)–Cl(1) = 2.525(1) Å, Mn(1)–Cl(1A) = 2.481(1) Å) and one THF molecule (Mn(1)–O(91) = 2.148(4) Å). The resulting coordination polyhedron is closer to a square pyramid than to a trigonal bipyramid (trigonality index  $\tau$  [21] = 0.29). The ligand environment of the central  $Mn_2Cl_2$  core is reminiscent of the recently published macrocycle **D** [22] (Scheme 2), apart from the fact that **D** contains a bridging ditopic bis(pyrazol-1-yl)borate ligand which enforces a *cis*-arrangement of the two THF ligands. The most important feature of the solid-state structure of **3** is the absence of  $Mn^{II}$ -ferrocene  $\pi$ -coordination. In fact, the dihedral angle between the O(91)Mn(1)B(1) plane and the Cp(C(71)) plane is only 16.0 $^{\circ}$ , which means that the edge rather than the  $\pi$ -face of this cyclopentadienyl ring is presented to the  $Mn^{II}$ -center.

The presence of bulky phenyl substituents at the 3-positions of the pyrazol-1-yl substituents prevents the dimerization of the corresponding  $Mn^{II}$ -complex  $3^{\text{Ph}}$  and consequently leads to a tetra-coordinated metal center (Fig. 4).

Somewhat surprisingly, the smaller coordination number in  $3^{\text{Ph}}$  does not lead to a general contraction of the metal–ligand

distances with respect to **3**. Probably as a result of steric crowding, the Mn(1)–O(91) bond (2.195(1) Å) is even elongated by 0.047 Å while the mean value of the Mn–N bonds (Mn(1)–N(12) = 2.169(2) Å, Mn(1)–N(22) = 2.152(2) Å) remains roughly the same. Only the Mn–Cl bond is significantly shorter in  $3^{\text{Ph}}$  (Mn(1)–Cl(1) = 2.316(1) Å) as compared to **3**, most likely because the chloro ligand is no longer shared between two  $Mn^{II}$ -ions. The [N,N,O,Cl] coordination environment of  $3^{\text{Ph}}$  is best described as trigonal–pyramidal and thus deviates substantially from the tetrahedral geometry expected for a  $d^5$  high-spin  $Mn^{II}$ -ion. We attribute this structural peculiarity to the Fe(1)–ferrocene substituent, which pushes the chloro ligand away. In contrast to **3**, the conformation of the complex is such that a cyclopentadienyl ring now presents its  $\pi$ -face to the  $Mn^{II}$ -ion, which is the prerequisite for  $Mn^{II}$ -ferrocene  $\pi$ -interaction (dihedral angle O(91)Mn(1)B(1)//Cp(C(51)) = 66.9 $^{\circ}$ ). The distance between  $Mn^{II}$  and the centroid (COG) of Cp(C(51)) amounts to 3.172 Å; the shortest Mn–C contacts are Mn(1)–C(51) = 2.872(2) Å and Mn(1)–C(55) = 2.780(2) Å. We note in this context that the sum of the ionic radius of  $Mn^{II}$  (0.80 Å [23]; coordination number 6, high-spin state) and the half-thickness of an arene ring (1.70 Å [11]) has a comparable value of 2.50 Å.

### 2.3. Electrochemical investigations

The potassium salt  $K[2^{\text{Ph}}]$  and the corresponding  $Mn^{II}$ -complex  $3^{\text{Ph}}$  were investigated by cyclic voltammetry in order to assess to which extent the close proximity of the  $Mn^{II}$ -ion influences the  $Fe^{II}/Fe^{III}$  transition(s) of the ferrocene moieties.

The cyclic voltammogram of  $K[2^{\text{Ph}}]$  reveals two ferrocene-based one-electron redox transitions with potential values of  $E_{1/2} = -0.50$  V ( $\Delta E = 112$  mV) and  $-0.22$  V ( $\Delta E = 115$  mV; THF,  $[NBu_4][PF_6]$ , versus  $FcH/FcH^+$ ; Fig. 5). Both transitions comply with the following criteria for electrochemical reversibility: the current ratios ( $i_{pc}/i_{pa}$ ) are constantly equal to one, the current functions  $i_{pa}/v^{1/2}$  remain constant and the peak-to-peak separations ( $\Delta E$ ) do



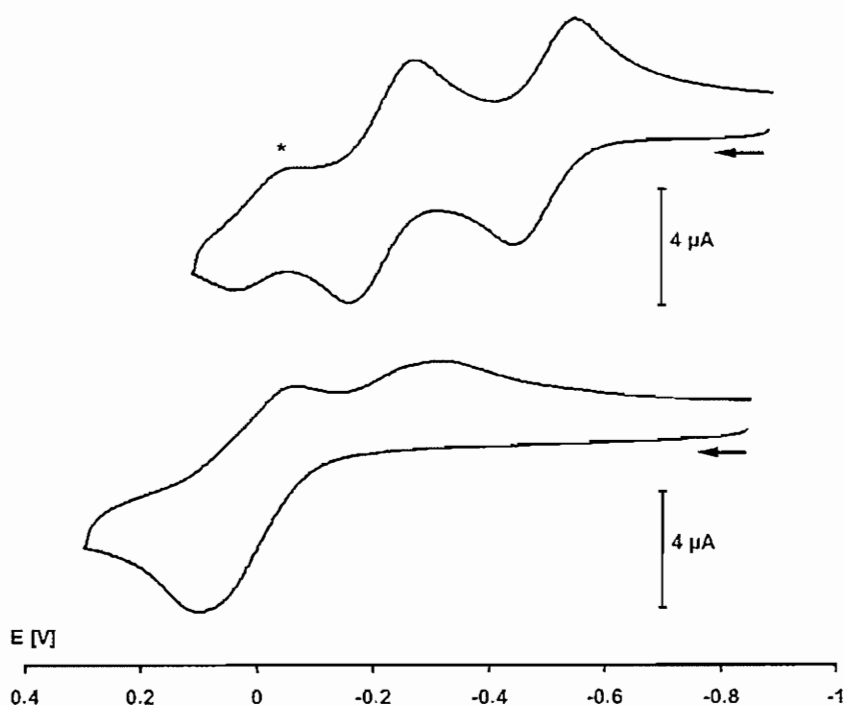


Fig. 5. Cyclic voltammograms of  $K[2^{Ph}]$  (top) and  $3^{Ph}$  (bottom) versus  $FcH/FcH^+$  (THF,  $[NBu_4][PF_6]$  (0.1 M)); the redox transition of the internal ferrocene standard is marked with an asterisk.

not deviate appreciably from the value found for the internal ferrocene standard ( $\Delta E(FcH)$ ); theoretically expected value for a chemically and electrochemically reversible one-electron step:  $\Delta E = 59$  mV). The redox potentials of bis(pyrazol-1-yl)borate  $K[2^{Ph}]$  are anodically shifted with respect to those of the phenyl congener  $Li[Fc_2BPh_2]$  ( $E_{1/2} = -0.64$  V,  $-0.38$  V;  $CH_2Cl_2$ ,  $[NBu_4][PF_6]$ ) [13], likely because of the higher group electronegativity of the pyrazolyl ring compared to the phenyl substituent. The separation between the halfwave potentials, however, which can be regarded as a measure of electronic communication between the two ferrocenyl substituents, is similar in  $K[2^{Ph}]$  ( $\Delta E_{1/2} = 0.28$  V) and  $Li[Fc_2BPh_2]$  ( $\Delta E_{1/2} = 0.26$  V).

In contrast to  $K[2^{Ph}]$ , compound  $3^{Ph}$  features exclusively irreversible redox events (Fig. 5). Starting at a potential value of  $-0.85$  V and taking the sweep into the anodic regime up to a value of  $0.30$  V, an oxidation wave is observed at  $E_{pa} = 0.10$  V. When the sweep is taken back into the cathodic regime, two irreversible reductions appear with peak potentials at  $E_{pc} = -0.07$  V and  $-0.32$  V. When the oxidative scan is halted at a potential value of  $-0.10$  V, no peak at  $E_{pc} = -0.32$  V can be observed upon re-reduction. Thus, this latter electron transition is related to the product of the anodic redox event at  $E_{pa} = 0.10$  V. Controlled potential coulometric tests performed on THF solutions of  $3^{Ph}$  ( $E_w = 0.55$  V) yield one electron per molecule. The color of the solution turns to blue-green and the typical absorption of ferricinium derivatives is observed ( $\lambda_{max} = 626$  nm). Importantly, the cyclic voltammogram of the solution taken prior to the coulometric measurements is identical to the cyclic voltammograms recorded after exhaustive one-electron oxidation and re-reduction.

### 3. Conclusion

The design of the ferrocenyl-substituted bis(pyrazol-1-yl)borate ligand  $[Fc_2Bpz_2^{Ph}]^-$  ( $[2^{Ph}]^-$ ;  $pz^{Ph}$ : 3-phenylpyrazol-1-yl) is well-suited to force a transition metal ion into close proximity to the  $\pi$ -face of one of the ferrocenyl cyclopentadienyl rings. This becomes evi-

dent from the solid-state structure of the  $d^5$  high-spin  $Mn^{II}$ -complex  $[Fc_2Bpz_2^{Ph}Mn(THF)Cl]$  ( $3^{Ph}$ ) which reveals short  $Mn-C(Cp)$  contacts even though covalent bonding contributions are probably small due to the half-filled  $d$  shell of the  $Mn^{II}$ -ion.

Cyclic voltammetric (CV) measurements on the potassium salt  $K[2^{Ph}]$  show the oxidation of both ferrocenyl moieties to be electrochemically reversible. The more cathodic redox wave of  $K[2^{Ph}]$  ( $E_{1/2} = -0.50$  V; versus  $FcH/FcH^+$ ) is shifted by  $0.60$  V into the anodic regime upon formation of the  $Mn^{II}(THF)Cl$ -complex  $3^{Ph}$ . The  $Mn^{II}$ -ion apparently remains coordinated to the bis(pyrazol-1-yl)borate unit even when one ferrocenyl substituent is oxidized, because cyclic voltammograms taken during coulometry never revealed the electrochemical signature of the free ligand  $[2^{Ph}]^-$ .

Multiple-decker sandwich motifs as in  $3^{Ph}$  are of interest both in materials science (one-dimensional wires) and in homogeneous catalysis (redox-mediated transformations). We are therefore currently working on the synthesis of  $3^{Ph}$ -type complexes containing metal ions  $M^{n+}$  other than  $Mn^{II}$  with the aim to maximize the degree of (covalent) ferrocene- $M^{n+}$   $\pi$ -interaction.

## 4. Experimental section

### 4.1. General considerations

All reactions were carried out under a nitrogen atmosphere using Schlenk tube techniques. Solvents were freshly distilled under argon from Na/benzophenone (diethyl ether, THF,  $d_6$ -THF) or Na/Pb alloy (pentane, hexane) prior to use. NMR: Bruker AMX 250 and AMX 400. Chemical shifts are referenced to residual solvent peaks ( $^1H$ ,  $^{13}C\{^1H\}$ ) or external  $BF_3 \cdot Et_2O$  ( $^{11}B\{^1H\}$ ). Abbreviations: s = singlet, d = doublet, tr = triplet, vtr = virtual triplet, i = ipso, o = ortho, m = meta, p = para, pz = pyrazol-1-yl,  $pz^{Ph}$  = 3-phenylpyrazol-1-yl. All NMR spectra were run at room temperature. Compounds **1** and **K[2]** were synthesized according to literature procedures [12].

**Table 1**  
Selected crystallographic data for  $K[2^{Ph}]$  (18-crown-6), **3**, and  $3^{Ph}$ .

Compound	$K[2^{Ph}]$ (18-crown-6)	<b>3</b>	$3^{Ph}$
Formula	$C_{50}H_{56}BF_2KN_4O_6 \times C_4H_8O$	$C_{60}H_{64}B_2Cl_2Fe_4Mn_2N_8O_2$	$C_{42}H_{40}BClFe_2MnN_4O$
Formula weight	1042.70	1354.99	829.68
Color, shape	Orange, plate	Orange, needle	Orange, needle
Temperature (K)	173(2)	173(2)	173(2)
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	$C2/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	11.9409(6)	7.7544(8)	9.1061(5)
<i>b</i> (Å)	22.1087(14)	11.5690(15)	14.2802(8)
<i>c</i> (Å)	19.4674(9)	16.9554(19)	16.6423(10)
$\alpha$ (°)	90	92.472(10)	106.772(4)
$\beta$ (°)	99.308(4)	101.114(9)	101.540(5)
$\gamma$ (°)	90	98.587(10)	107.936(4)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	5071.7(5)	1471.8(3)	1869.57(18)
<i>Z</i>	4	1	2
<i>D</i> <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.366	1.529	1.474
<i>F</i> (000)	2192	694	854
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.710	1.517	1.209
Crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.42 × 0.37 × 0.20	0.17 × 0.11 × 0.08	0.34 × 0.12 × 0.09
Number of reflections collected	34909	11908	32065
Number of independent reflections ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	4768 (0.0695)	5423 (0.0761)	6976 (0.0394)
Data/restraints/parameters	4768/0/317	5423/0/361	6976/0/469
GOOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.029	0.970	1.028
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0392, 0.0884	0.0564, 0.0971	0.0295, 0.0686
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.0549, 0.0936	0.1065, 0.1105	0.0344, 0.0709
Largest difference in peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.540 and -0.382	0.545 and -0.483	0.882 and -0.787

#### 4.2. Synthesis of $K[2^{Ph}]$

A suspension of  $Hp_2^{Ph}$  (0.49 g, 3.39 mmol) and  $Kp_2^{Ph}$  (0.62 g, 3.39 mmol) in THF (13 mL) was added dropwise with stirring to a solution of **1** (1.44 g, 3.39 mmol) in THF (12 mL) at -78 °C. The reaction mixture was slowly warmed to r.t. and stirred overnight. The resulting orange solution was heated to reflux for 6 h. All volatiles were removed in vacuo and the crude solid product was extracted into diethyl ether (2 × 10 mL). Yield: 2.18 g (91%). X-ray quality crystals of  $K[2^{Ph}]$  (18-crown-6) were obtained by layering a solution of  $K[2^{Ph}]$  and 18-crown-6 in THF with pentane via gas-phase diffusion. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (128.4 MHz, *d*<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  1.0 (*h*<sub>1/2</sub> = 330 Hz). <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, *d*<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  3.76 (s, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.14, 4.64 (2 × vtr, 2 × 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.45 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, pzH-4), 7.13 (tr, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, PhH-*p*), 7.29 (vtr, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, PhH-*m*), 7.47 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, pzH-5), 7.82 (d, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, PhH-*o*). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.6 MHz, *d*<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  68.8 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 68.9 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 75.2 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 100.3 (pzC-4), 126.1 (PhC-*o*), 127.0 (PhC-*p*), 129.3 (PhC-*m*), 137.4 (pzC-5), 151.3 (PhC-*i*). Elem. Anal. C<sub>38</sub>H<sub>32</sub>BF<sub>2</sub>KN<sub>4</sub> [706.29]: Calc.: C, 64.62; H, 4.57; N, 7.93; found: C, 64.29; H, 4.79; N, 8.02%.

#### 4.3. Synthesis of **3**

A suspension of  $K[2] \cdot 2$  THF (0.027 g, 0.04 mmol) and MnCl<sub>2</sub> (0.005 g, 0.04 mmol) in THF (10 mL) was stirred at r.t. for 5 d. After filtration, all volatiles were removed from the filtrate in vacuo and the crude solid product was extracted with hexane (2 × 10 mL). The insoluble solid residue was dissolved in THF. Few single crystals of **3** were obtained by gas-phase diffusion of hexane into this THF solution.

#### 4.4. Synthesis of $3^{Ph}$

A suspension of  $K[2^{Ph}]$  (0.200 g, 0.28 mmol) and MnCl<sub>2</sub> (0.035 g, 0.28 mmol) in THF (20 mL) was stirred at r.t. for 5 d, whereupon a brown solution and a white precipitate formed. The mixture was filtered, all volatiles were removed from the filtrate in vacuo, and the crude solid product was extracted with hexane (2 × 10 mL). Single

crystals were grown by gas-phase diffusion of hexane into a THF solution of  $3^{Ph}$ . Yield: 0.07 g (31%). Elem. Anal. C<sub>42</sub>H<sub>40</sub>BClFe<sub>2</sub>MnN<sub>4</sub>O [829.68]: Calc.: C, 60.80; H, 4.86; N, 6.75; found: C, 60.39; H, 4.65; N, 6.83%.

#### 4.5. X-ray crystallography

Single crystals of  $K[2^{Ph}]$  (18-crown-6), **3**, and  $3^{Ph}$  were analyzed using a Stoe IPDS-II two-circle diffractometer with graphite-monochromated Mo K $\alpha$  radiation. Empirical absorption corrections with the MULABS option [24] in the program PLATON [25] were performed; the minimum and maximum transmissions were 0.7547/0.8710 ( $K[2^{Ph}]$  (18-crown-6)), 0.7826/0.8883 (**3**), and 0.6839/0.8990 ( $3^{Ph}$ ). Equivalent reflections were averaged. The structures were solved by direct methods [26] and refined with full-matrix least-squares on *F*<sup>2</sup> using the program SHELXL-97 [27]. Hydrogen atoms were placed on ideal positions and refined with fixed isotropic displacement parameters using a riding model. Compound  $K[2^{Ph}]$  (18-crown-6) contains 1 equiv. of non-coordinating THF molecules in the crystal lattice. Each of these molecules is disordered about a center of inversion with equal occupancy factors. Selected crystallographic data are compiled in Table 1.

#### 4.6. Electrochemical measurements

All electrochemical measurements were performed using an EG&G Princeton Applied Research 263A potentiostat with a glassy carbon disc working electrode. Carefully dried (Na/benzophenone) and degassed THF was used as the solvent and [NBu<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>] as the supporting electrolyte (0.1 M). All potential values are referenced against the FcH/FcH<sup>+</sup> couple.

#### Acknowledgments

Financial funding by the *Fonds der Chemischen Industrie* (FCI) and the *Deutsche Forschungsgemeinschaft* (DFG) is acknowledged. L.K. wishes to thank the "Hessisches Ministerium für Wissenschaft und Kunst" for a Ph.D. grant.

## Appendix A. Supplementary material

CCDC 687777 (**1**), 687776 (**2**) and 687775 (**3**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.jorganchem.2008.11.034.

## References

- [1] W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* 24 (1985) 943–958.
- [2] T. Kuhmann, S. Roth, J. Rozière, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* 25 (1986) 105–107.
- [3] M.Y. Lavrentiev, H. Köppel, M.C. Böhm, *Chem. Phys.* 169 (1993) 85–102.
- [4] N.J. Long, *Metalloenes*, Blackwell Science, London, 1998.
- [5] A. Salzer, H. Werner, *Angew. Chem. Int. Ed.* 11 (1972) 930–932.
- [6] D.R. Armstrong, A.J. Edwards, D. Moncrieff, M.A. Paver, P.R. Raithby, M.-A. Rennie, C.A. Russell, D.S. Wright, *Chem. Commun.* (1995) 927–928.
- [7] W. Clegg, K.W. Henderson, A.R. Kennedy, R.E. Mulvey, C.T. O'Hara, R.B. Rowlings, D.M. Tooke, *Angew. Chem., Int. Ed.* 40 (2001) 3902–3905.
- [8] P.C. Andrikopoulos, D.R. Armstrong, W. Clegg, C.J. Gilfillan, E. Hevia, A.R. Kennedy, R.E. Mulvey, C.T. O'Hara, J.A. Parkinson, D.M. Tooke, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 11612–11620.
- [9] A. Haghiri Ilkhechi, M. Scheibitz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Polyhedron* 23 (2004) 2597–2604.
- [10] G.W. Honeyman, A.R. Kennedy, R.E. Mulvey, D.C. Sherrington, *Organometallics* 23 (2004) 1197–1199.
- [11] A. Haghiri Ilkhechi, J.M. Mercero, I. Silanes, M. Bolte, M. Scheibitz, H.-W. Lerner, J.M. Ugalde, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 10656–10666.
- [12] A. Haghiri Ilkhechi, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 1971–1977.
- [13] L. Kaufmann, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* 26 (2007) 1771–1776.
- [14] J.J. Morris, B.C. Noll, G.W. Honeyman, C.T. O'Hara, A.R. Kennedy, R.E. Mulvey, K.W. Henderson, *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 4418–4432.
- [15] S. Scholz, J.C. Green, H.-W. Lerner, M. Bolte, M. Wagner, *Chem. Commun.* (2002) 36–37.
- [16] Y. Sarazin, D.L. Hughes, N. Kaltsoyannis, J.A. Wright, M. Bochmann, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 881–894.
- [17] Y. Sarazin, N. Kaltsoyannis, J.A. Wright, M. Bochmann, *Organometallics* 26 (2007) 1811–1815.
- [18] O. Crespo, M.C. Gimeno, P.G. Jones, A. Laguna, C. Sarroca, *Chem. Commun.* (1998) 1481–1482.
- [19] M. Enders, G. Ludwig, H. Pritzkow, *Organometallics* 21 (2002) 3856–3859.
- [20] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear magnetic resonance spectroscopy of boron compounds*, in: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Eds.), *NMR Basic Principles and Progress*, Springer, Berlin, 1978.
- [21] For five-coordinate complexes, the parameter  $\tau = (\theta - \varphi)/60^\circ$  provides a quantitative measure of whether the ligand sphere more closely approaches a square-pyramidal ( $\tau = 0$ ) or a trigonal-bipyramidal geometry ( $\tau = 1$ ;  $\theta, \varphi$  are the two largest bond angles and  $\theta \geq \varphi$ ), cf. A.W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984) 1349–1356.
- [22] S. Bieller, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 9489–9496.
- [23] A.F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 ed., de Gruyter, Berlin, New York, 1995.
- [24] R.H. Blessing, *Acta Crystallogr. A* 51 (1995) 33–38.
- [25] A.L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* 36 (2003) 7–13.
- [26] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* 46 (1990) 467–473.
- [27] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97*, A Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, 1997.

#### 9.1.4 „Electronic communication in oligonuclear ferrocene complexes with anionic four-coordinate boron bridges“

L. Kaufmann, J.-M. Breunig, H. Vitze, F. Schödel, I. Nowik, M. Pichlmaier, M. Bolte, H.-W. Lerner, R. F. Winter, R. H. Herber, M. Wagner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2009**, 2940.

Anmerkung:

Außer **Li[11]** wurden sämtliche in der Publikation beschriebenen Verbindungen von mir synthetisiert und kristallisiert. Die Cyclovoltammogramme von **Li<sub>2</sub>[10]** und **Li[10]** wurden in Zusammenarbeit mit Hannes Vitze und Frauke Schödel aufgenommen.

# Electronic communication in oligonuclear ferrocene complexes with anionic four-coordinate boron bridges†

Linda Kaufmann,<sup>a</sup> Jens-Michael Breunig,<sup>a</sup> Hannes Vitze,<sup>a</sup> Frauke Schödel,<sup>a</sup> Israel Nowik,<sup>b</sup> Markus Pichlmaier,<sup>c</sup> Michael Bolte,<sup>a</sup> Hans-Wolfram Lerner,<sup>a</sup> Rainer F. Winter,<sup>c</sup> Rolfe H. Herber<sup>b</sup> and Matthias Wagner<sup>\*a</sup>

Received 1st December 2008, Accepted 2nd February 2009

First published as an Advance Article on the web 27th February 2009

DOI: 10.1039/b821406a

The di- and trinuclear ferrocene species Li[Fc-BPh<sub>2</sub>-Fc] (Li[9]) and Li<sub>2</sub>[Fc-BPh<sub>2</sub>-fc-BPh<sub>2</sub>-Fc] (Li<sub>2</sub>[10]) have been investigated with regard to their electrochemical properties and the degree of intervalence charge-transfer after partial oxidation. Li[9] shows two distinct one-electron redox waves for its chemically equivalent ferrocenyl substituents in the cyclic voltammogram ( $E_{1/2} = -0.38$  V,  $-0.64$  V; vs. FcH/FcH<sup>+</sup>). The corresponding values of Li<sub>2</sub>[10] are  $E_{1/2} = -0.45$  V (two-electron process) and  $-1.18$  V. All these redox events are reversible at r. t. on the time scale of cyclic voltammetry. X-ray crystallography on the mixed-valent Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> complex Li(12-c-4)<sub>2</sub>[10] reveals the centroid-centroid distance between the cyclopentadienyl rings of each of the terminal ferrocenyl substituents (3.329 Å) to be significantly smaller than in the central 1,1'-ferrocenediyl fragment (3.420 Å). This points towards a charge-localized structure (on the time scale of X-ray crystallography) with the central iron atom being in the Fe<sup>III</sup> state. Mößbauer spectroscopic measurements on Li(12-c-4)<sub>2</sub>[10] lend further support to this interpretation. Spectroelectrochemical measurements on Li[9] and Li<sub>2</sub>[10] in the wavelength range between 300–2800 nm do not show bands interpretable as intervalence charge-transfer absorptions for the mixed-valent states. All data accumulated so far lead to the conclusion that electronic interaction between the individual Fe atoms in Li[9] and Li<sub>2</sub>[10] occurs *via* a through-space pathway and/or is electrostatic in nature.

## Introduction

Poly(ferrocenylene)s A (Fig. 1) represent an important class of processable metal-containing polymers with applications ranging from molecular electronics to the preparation of magnetic ceramics.<sup>1–4</sup> The materials properties of macromolecules A depend to a large extent on the nature of the bridging element ER<sub>x</sub>, which can be varied over a broad range (e.g. ER<sub>x</sub> = SiMe<sub>2</sub>,<sup>5</sup> Sn<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>,<sup>6</sup> PPh,<sup>7</sup> S<sup>8</sup>). For the following reasons, our group is particularly interested in boron-bridged poly(ferrocenylene)s:<sup>9</sup> (i) Three-coordinate boron atoms (ER<sub>x</sub> = BR') possess an empty *p*-orbital that is well-suited for  $\pi$ -conjugation with the cyclopentadienyl rings and thus able to act as an efficient transmitter of electronic interactions between the individual 1,1'-ferrocenediyl moieties.<sup>10,11</sup> (ii) Four-coordinate boron atoms (ER<sub>x</sub> = BR'<sub>2</sub>) can bear a positive, a negative, or zero charge which provides a powerful set-screw for tuning the Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> redox potentials of corresponding ferrocene oligomers by electrostatic means.<sup>12,13</sup> (iii) The formation of B–L

adducts between poly(ferrocenylene)s with three coordinate boron bridges and Lewis bases (L) influences the degree of electronic communication along the polymer backbone, thereby offering an opportunity to design novel sensor compounds and switchable nanowires.

Given this background, a thorough evaluation of the degree of ferrocene-ferrocene interaction *via* three- and four-coordinate boron linkers and a comprehension of the underlying transmission pathways is essential for further rational developments in this area. We have already reported evidence for pronounced electronic communication along the chains of A-type polymers in which ER<sub>x</sub> equals BMe<sub>3</sub><sup>10</sup> or BO(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Br<sup>11</sup> (Mes = mesityl). There is also a strong indication for charge-transfer interactions between ferrocene and  $\pi^*$ -orbitals of the 4,4'-bipyridyl units in polymeric B–N adducts B (Fig. 1) even though the boron atoms are four-coordinate.<sup>14–17</sup> The electronic structure, photophysics, and relaxation dynamics of charge-transfer excited states in soluble model systems of type [C](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (Fig. 1) have been investigated using cyclic voltammetry, spectroelectrochemistry and laser spectroscopy.<sup>18</sup> These results led to the conclusion that a four-coordinate boron atom is not necessarily an insurmountable barrier to electronic interactions between its redox-active substituents.

This conclusion is further substantiated by the fact that two different redox potentials are observed for the Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> transitions in dinuclear complexes like Li[D] (Fig. 1) even though the two ferrocenyl substituents are chemically equivalent.<sup>12,13</sup>

Most importantly in this context, a broad band with a maximum near  $\lambda = 2200$  nm has been reported to appear in the UV/vis/NIR spectrum of the related ferricenyltris(ferrocenyl)borate zwitterion

<sup>a</sup>Institut für Anorganische Chemie, Goethe-Universität Frankfurt, Max-von-Laue-Strasse 7, 60438, Frankfurt (Main), Germany. E-mail: Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de

<sup>b</sup>Racah Institute of Physics, The Hebrew University of Jerusalem, 91904, Jerusalem, Israel

<sup>c</sup>Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, Universitätsstrasse 31, 93040, Regensburg, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental details. CCDC reference numbers 699649 (3), 699647 (6), 699646 (7), 699650 ((Li(12-c-4)(THF))<sub>2</sub>[10]), 699648 (Li(12-c-4)<sub>2</sub>[10]) and 710783 (Li(THF)<sub>4</sub>[11]). For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/b821406a

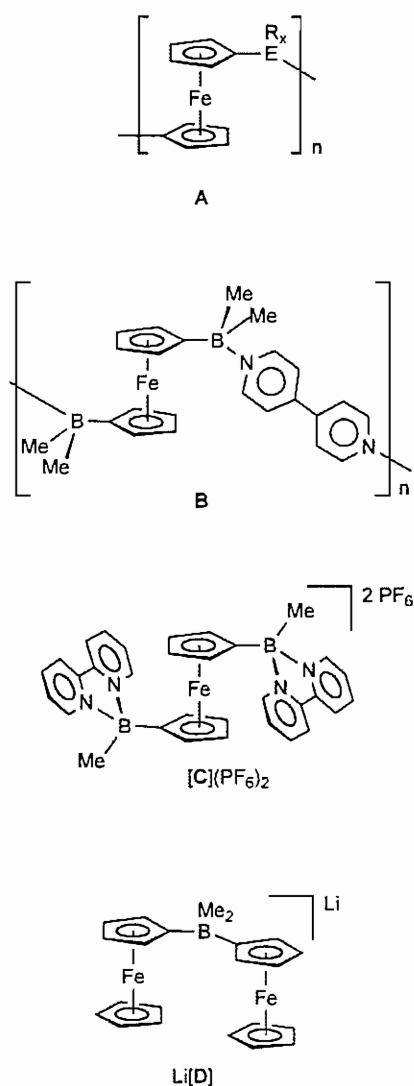


Fig. 1 General representation of ER<sub>x</sub>-bridged poly(ferrocenylene)s A; coordination polymer B showing charge-transfer interactions between the ferrocenylene fragments and the 4,4'-bipyridyl bridge; [C](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, a soluble model system of B; dinuclear BMe<sub>2</sub>-bridged complex Li[D] possessing two different Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> redox potentials.

([Fc<sup>III</sup>(Fc<sup>II</sup>)<sub>2</sub>B]) and was interpreted as intervalence charge-transfer absorption (Fc = (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)).<sup>19</sup> The question thus arises whether the electrochemical behaviour of Li[D]-type oligoferrocenes is merely governed by electrostatic interactions or whether charge delocalization also plays a significant role. In addition to Li[D], our group has recently published the synthesis and structural characterization of its trinuclear congener Li<sub>2</sub>[Fc-BMe<sub>2</sub>-fc-BMe<sub>2</sub>-Fc] (fc = (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe).<sup>13</sup> Unfortunately, both compounds tend to decompose upon iron oxidation, so that cyclic voltammograms had to be recorded at -78 °C and all efforts regarding the isolation of mixed-valent species were unsuccessful.

Given the apparent stability of [Fc<sup>III</sup>(Fc<sup>II</sup>)<sub>2</sub>B], we postulated that replacement of the methyl substituents by phenyl groups in Li[Fc-BMe<sub>2</sub>-Fc] (Li[D]) and Li<sub>2</sub>[Fc-BMe<sub>2</sub>-fc-BMe<sub>2</sub>-Fc] will lead to increased stability and thus allow us to assess the level of electronic communication between the redox-active sites in greater detail. The results of our studies on Li[Fc-BPh<sub>2</sub>-Fc] (Li[9]; Scheme 2)

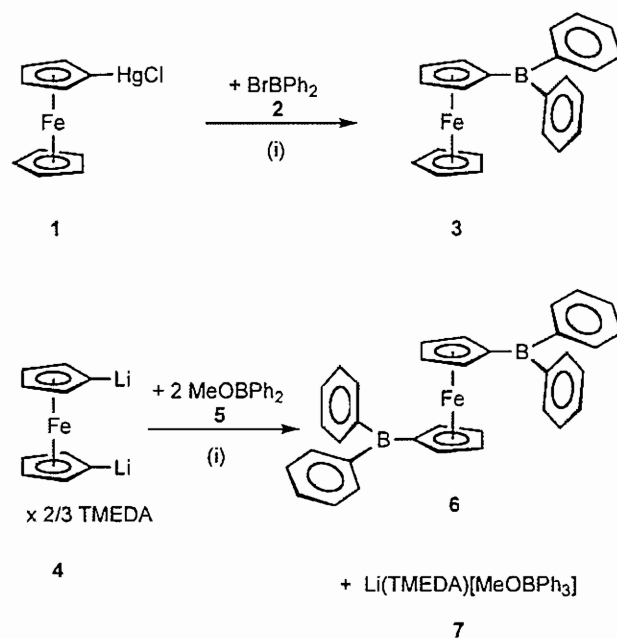
and Li<sub>2</sub>[Fc-BPh<sub>2</sub>-fc-BPh<sub>2</sub>-Fc] (Li<sub>2</sub>[10]; Scheme 2) are outlined in this paper.

## Results and discussion

### Synthesis and NMR spectroscopy

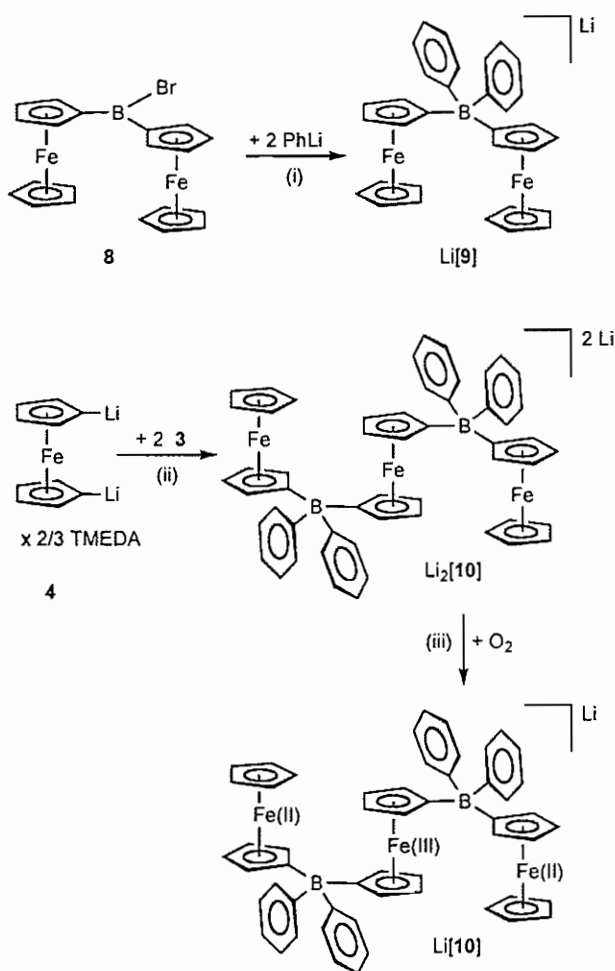
Compounds Li[Fc-BMe<sub>2</sub>-Fc] (Li[D]) and Li<sub>2</sub>[Fc-BMe<sub>2</sub>-fc-BMe<sub>2</sub>-Fc] are readily accessible *via* B-C adduct formation between FcBMe<sub>2</sub> and FcLi or 1,1'-fcLi<sub>2</sub> × 2/3 TMEDA.<sup>13</sup> We therefore considered the corresponding diphenylborylferrocenes 3 and 6 (Scheme 1) useful building blocks for the synthesis of BPh<sub>2</sub>-bridged oligo- and polyferrocenes. FcBPh<sub>2</sub> (3) has already been prepared in the form of a red oil by Herberhold and Wrackmeyer, who treated FcLi with MeOBPh<sub>2</sub>.<sup>20</sup> In our hands, the reaction between FcHgCl (1)<sup>21</sup> and BrBPh<sub>2</sub> (2)<sup>22</sup> resulted in better yields and higher purity of 3.

The 1,1'-diborylated derivative 6 is not known in the literature so far, and its preparation turned out to be cumbersome. A synthesis approach analogous to the preparation of 3 is not practical due to the poor solubility of the doubly mercurated ferrocene 1,1'-fc(HgCl)<sub>2</sub>. The following potential alternative routes resulted in inseparable product mixtures rather than in the formation of pure 6: (i) 1,1'-fc(BBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and PhLi or SnPh<sub>4</sub> or PhSiMe<sub>3</sub>, (ii) 1,1'-fc(B(OMe)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and PhLi, (iii) 1,1'-fcLi<sub>2</sub> × 2/3 TMEDA and XBPh<sub>2</sub> (X = Br, O<sup>i</sup>Pr), (iv) Li<sub>2</sub>[1,1'-fc(BPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] and ClSiMe<sub>3</sub>. We were finally able to synthesize 6 from 1,1'-fcLi<sub>2</sub> × 2/3 TMEDA (4) and 2 equiv. of MeOBPh<sub>2</sub>, however, the target compound was contaminated with substantial amounts of Li(TMEDA)[MeOBPh<sub>3</sub>] (7; Scheme 1). Both components precipitated from hexane as single crystals. Since it was not possible to completely separate the two products by fractional crystallization, we had to rely on manual crystal selection in order to obtain samples of reasonable purity for NMR-spectroscopic characterization.



Scheme 1 Synthesis of the borylated ferrocenes 3 and 6. (i) hexane, -78 °C to r. t.

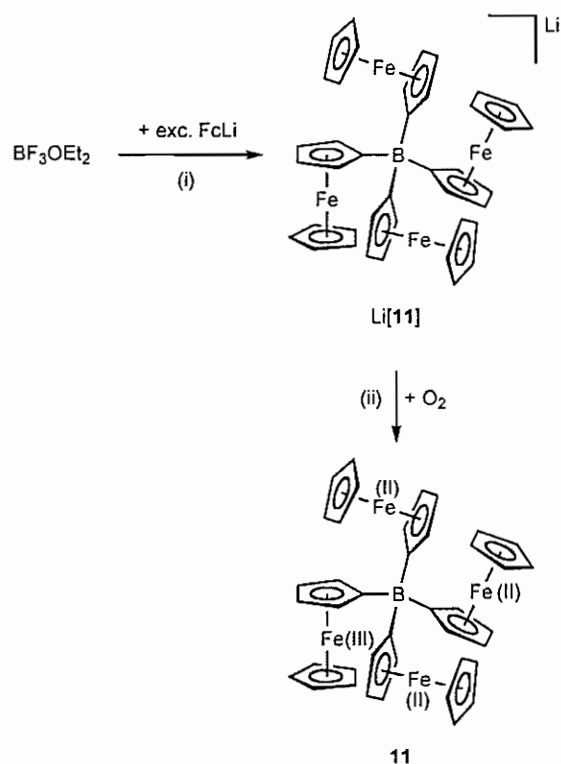
The dinuclear  $\text{BPh}_2$ -bridged compound  $\text{Li}[9]$  is readily accessible from  $\text{Fc}_2\text{BBr}$  (**8**) and 2 equiv. of  $\text{PhLi}$  (Scheme 2). Details of the synthesis protocol as well as an X-ray crystal structure determination of  $\text{Li}(\text{OBU}_3)[9]$  have already been published elsewhere.<sup>23</sup> Attempts at the synthesis of the  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$  mixed-valent species **9** by reaction of  $\text{Li}[9]$  with  $\text{AgBF}_4$ ,  $\text{AgPF}_6$  or  $\text{I}_2$ , always resulted in the formation of a red-brown oil that could not be transformed into an analytically pure solid. However, the UV/vis spectra of chemically oxidized  $\text{Li}[9]$  proved to be identical to the spectrum obtained during electrochemical oxidation of this compound (see below). Due to its paramagnetic nature, interpretable NMR spectra of **9** could not be acquired.



Scheme 2 Synthesis of the di- and trinuclear  $\text{BPh}_2$ -bridged ferrocene aggregates  $\text{Li}[9]$  and  $\text{Li}_2[10]$ ; oxidation of  $\text{Li}_2[10]$  to its mixed-valent state  $\text{Li}[10]$ . (i) toluene/ $\text{OBU}_3$ ,  $-78^\circ\text{C}$  to r. t.; (ii) THF,  $-78^\circ\text{C}$  to r. t.; (iii) THF, r. t.

The trinuclear species  $\text{Li}_2[10]$  is formed from 2 equiv. of  $\text{FcBPh}_2$  (**3**) and  $1,1'$ - $\text{FcLi}_2 \times 2/3$  TMEDA (**4**)<sup>24,25</sup> under mild conditions and in good yields. In the presence of trace amounts of oxygen,  $\text{Li}_2[10]$  is immediately transformed into its mixed-valent state  $\text{Li}[10]$  (Scheme 2).  $\text{Li}_2[10]$  and  $\text{Li}[10]$  crystallized from THF/hexane in the presence of crown ether (12-c-4) as ether adducts ( $\text{Li}(12\text{-c-4})(\text{THF})_2[10]$  and  $\text{Li}(12\text{-c-4})_2[10]$ , respectively).

For reasons of comparison, we decided to revisit the ferricenyltris(ferrocenyl)borate inner salt  $[\text{Fc}^{\text{III}}(\text{Fc}^{\text{II}})_3\text{B}]^{19}$  (**11**; Scheme 3) and



Scheme 3 Synthesis of  $\text{Li}[11]$ ; oxidation of  $\text{Li}[11]$  to its mixed-valent state **11**. (i) THF/pentane, r. t.; (ii)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , r. t.

also to synthesize and structurally characterize the fully reduced form  $\text{Li}[11]$ .  $\text{Li}[11]$  is accessible from  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  and excess  $\text{FcLi}$ , provided that strictly anaerobic conditions are maintained. Single crystals of  $\text{Li}(\text{THF})_4[11]$  were grown from THF/pentane. The targeted oxidation of  $\text{Li}(\text{THF})_4[11]$  to **11** was performed essentially as described in the literature (Scheme 3).<sup>19</sup>

The NMR data of **3**<sup>20</sup> and  $\text{Li}[9]$ <sup>23</sup> are in accord with published values. The  $^{11}\text{B}$  NMR resonance of **6** is broadened beyond detection, probably as a result of slow intramolecular motion (note that already the monosubstituted analog **3** shows a very broad signal ( $h_{1/2} = 600$  Hz;  $\delta(^{11}\text{B}) = 63.3$ ). All  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR resonances of **6** are similar to those of **3** and therefore do not merit further discussion. The  $^{11}\text{B}$  NMR spectrum of  $\text{Li}_2[10]$  is characterized by a signal at  $-11.7$  ppm which lies in a range typical of four-coordinate boron nuclei.<sup>26</sup> All proton resonances are broadened at r. t. A hump lacking any fine structure appears in the region of the  $\text{C}_3\text{H}_4$  and  $\text{C}_3\text{H}_5$  signals; the phenyl resonances are better resolved and appear at 6.63 ppm, 6.79 ppm, and 7.35 ppm. Similar to  $\text{Li}_2[10]$ ,  $\text{Li}[11]$  gives rise to a signal at  $-15.3$  ppm in the  $^{11}\text{B}$  NMR spectrum. All four ferrocenyl substituents are chemically equivalent ( $\delta(^1\text{H}) = 3.69$  ( $\text{C}_3\text{H}_5$ ), 3.87, 4.34 ( $\text{C}_3\text{H}_4$ )). In the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum, both  $\text{C}_3\text{H}_4$  resonances of  $\text{Li}[11]$  show a multiplet structure due to partially resolved  $^{11}\text{B}$  coupling (the *ipso*-carbon signal is not observed due to quadrupolar broadening). Similar to **9**, the paramagnetic nature of  $\text{Li}[10]$  and **11** precluded their characterization by NMR spectroscopy.

#### Crystal structure determinations

Selected crystallographic data of **3**, **6**,  $\text{Li}(12\text{-c-4})(\text{THF})_2[10]$ ,  $\text{Li}(12\text{-c-4})_2[10]$ , and  $\text{Li}(\text{THF})_4[11]$  are summarized in Tables 1

**Table 1** Crystallographic data of **3** and **6**

compound	<b>3</b>	<b>6</b>
formula	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> BFe	C <sub>34</sub> H <sub>28</sub> B <sub>2</sub> Fe
fw	350.03	514.03
colour, shape	red, needle	red, needle
temperature (K)	173(2)	173(2)
crystal system	tetragonal	orthorhombic
space group	<i>P4<sub>1</sub></i>	<i>Fdd2</i>
<i>a</i> (Å)	11.2142(7)	18.425(4)
<i>b</i> (Å)	11.2142(7)	30.690(6)
<i>c</i> (Å)	13.5550(11)	9.2970(19)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	90	90
$\gamma$ (°)	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1704.7(2)	5257.1(18)
<i>Z</i>	4	8
<i>D</i> <sub>calc.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.364	1.299
<i>F</i> (000)	728	2144
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.883	0.595
crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.24 × 0.06 × 0.05	0.24 × 0.11 × 0.10
no. of rflns collected	21782	7049
no. of indep rflns ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	3214 (0.0716)	2204 (0.0758)
data/restraints/parameters	3214/1/217	2204/1/168
GOOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.025	1.010
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0433, 0.1033	0.0372, 0.0710
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all data)	0.0486, 0.1069	0.0521, 0.0788
largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.461, -0.476	0.196, -0.236

and **2**; details of the crystal structure analysis of **7** are compiled in the ESI (Fig. 1S, Table 1S†).

**3** (Fig. 2) and **6** (Fig. 3) feature planar three-coordinate boron atoms. In both compounds, the B–Cp bonds are shorter by about 0.04 Å than the B–Ph bonds, thereby indicating that the ferrocene fragment acts as a stronger  $\pi$ -donor than a phenyl ring. The resulting borafulvene character, which also results in a distinctive

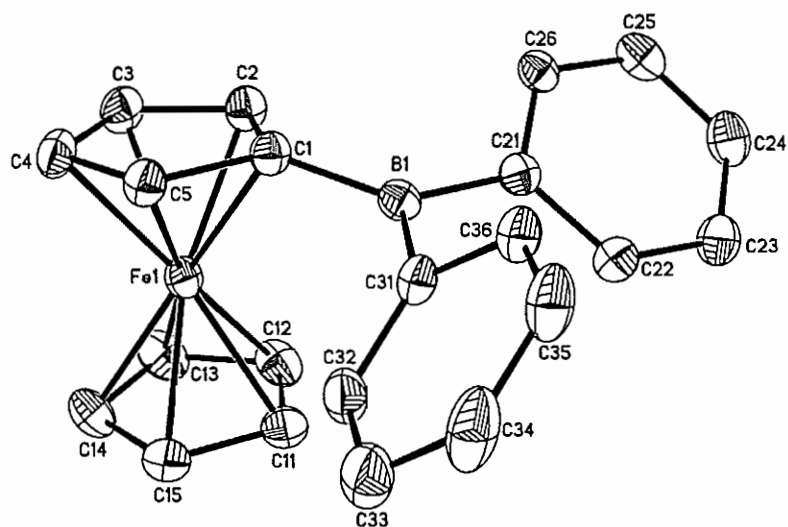
C–C bond length alternation within the cyclopentadienyl rings of **3** and **6**, contributes to the electronic saturation of the electron-deficient boron atoms. In addition to that, there is a second type of interaction in borylated ferrocenes that involves filled *d*-type orbitals at iron and the empty *p*-orbital at boron and manifests itself by a bending of the boryl substituent out of the plane of the cyclopentadienyl ring towards the iron atom.<sup>27,28</sup> In the cases of **3** and **6**, the corresponding dip angles  $\alpha^*$  amount to 13.0° in **3** and 10.8° in the C<sub>2</sub>-symmetric molecule **6** ( $\alpha^* = 180^\circ - \alpha$ ,  $\alpha = \text{COG}(\text{C}_5\text{H}_4) - \text{C}_{\text{ipso}} - \text{B}$ ;  $\text{COG}(\text{C}_5\text{H}_4)$ : centroid of a cyclopentadienyl ring). As usual, the degree of bending is higher in the monoborylated than in the diborylated species. The  $\alpha^*$  value of **3** is the same as in  $\text{FcBMe}_2$  ( $\alpha^* = 13.0^\circ$ ),<sup>28</sup> but it is smaller than the dip angle of  $\text{FcBBr}_2$  ( $\alpha^* = 18.3^\circ$ )<sup>27</sup> and  $\text{FcB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  ( $\alpha^* = 16^\circ$ ).<sup>29</sup> No X-ray crystal structure analyses of 1,1'- $\text{Fc}(\text{BMe}_2)_2$  or 1,1'- $\text{Fc}(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_2$  are available to date. We therefore compare **6** with 1,1'- $\text{Fc}(\text{BBrMe})_2$  ( $\alpha^* = 9.4^\circ$ )<sup>28</sup> and 1,1'- $\text{Fc}(\text{BBr}_2)_2$  ( $\alpha^* = 9.1^\circ$ )<sup>30</sup> which reveal a similar degree of ligand bending. The ferrocenyl substituent in **3** as well as the 1,1'-ferrocenediyl backbone in **6** adopt an eclipsed conformation (**3**: C(1)–COG(1)–COG(11)–C(11) = 7.2°, **6**: C(1)–COG(1)–COG(4A)–C(4A) = -4.0°; COG(X): centroid of the cyclopentadienyl ring containing the carbon atom C(X)). As a consequence, the torsion angle between the two boryl substituents of **6** has a value of B(1)–COG(1)–COG(1A)–B(1A) = 140.9°.

In the solid state, both trinuclear aggregates (Li(12-c-4)(THF))<sub>2</sub>[10] (Fig. 4) and Li(12-c-4)<sub>2</sub>[10] (Fig. 5) possess an inversion centre located at Fe(1). The Li<sup>+</sup> ions are wrapped by ether ligands and do not establish short contacts with the anionic molecules. (Li(12-c-4)(THF))<sub>2</sub>[10] contains two Li<sup>+</sup> ions per oligoferrocene moiety, whereas in Li(12-c-4)<sub>2</sub>[10] the cation : anion ratio is 1 : 1. This is in accord with the presence of three Fe<sup>II</sup> ions in (Li(12-c-4)(THF))<sub>2</sub>[10] but points towards two Fe<sup>II</sup> ions and one Fe<sup>III</sup> centre in Li(12-c-4)<sub>2</sub>[10]. This conclusion is

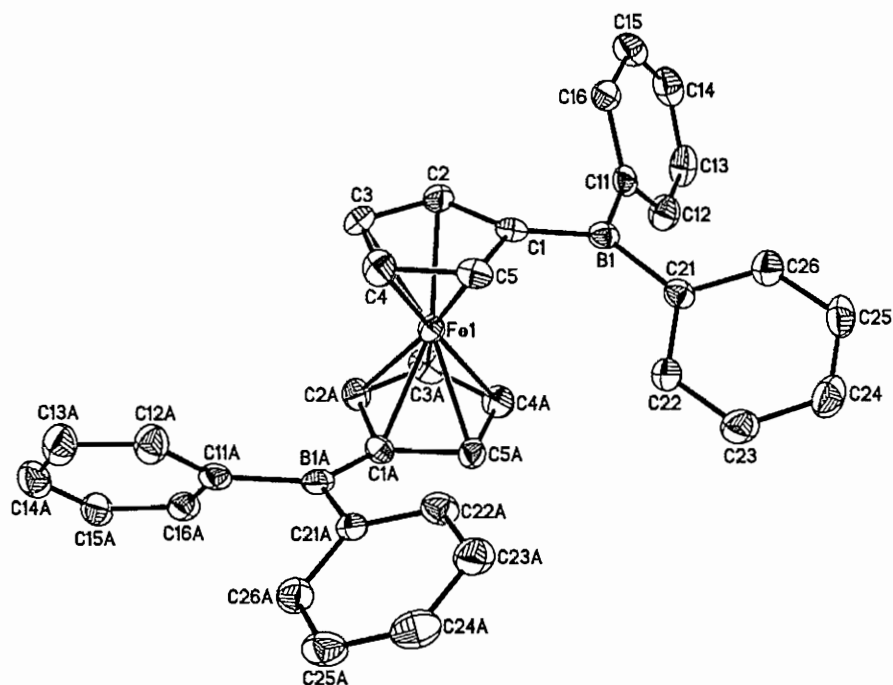
**Table 2** Crystallographic data of (Li(12-c-4)(THF))<sub>2</sub>[10], Li(12-c-4)<sub>2</sub>[10] and Li(THF)<sub>4</sub>[11]

compound	(Li(12-c-4)(THF)) <sub>2</sub> [10]	Li(12-c-4) <sub>2</sub> [10]	Li(THF) <sub>4</sub> [11]
formula	C <sub>78</sub> H <sub>74</sub> B <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	C <sub>70</sub> H <sub>78</sub> B <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> LiO <sub>8</sub> × C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	C <sub>56</sub> H <sub>68</sub> BFe <sub>4</sub> LiO <sub>4</sub>
fw	1394.58	1315.54	1046.25
colour, shape	orange, block	brown, needle	red, block
temperature (K)	173(2)	173(2)	173(2)
crystal system	monoclinic	orthorhombic	monoclinic
space group	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>Pnma</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
<i>a</i> (Å)	14.9703(10)	17.4879(19)	14.9829(9)
<i>b</i> (Å)	10.3522(6)	27.436(3)	20.0854(10)
<i>c</i> (Å)	22.9360(18)	15.5563(17)	16.7066(9)
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	105.526(5)	90	100.813(5)
$\gamma$ (°)	90	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	3424.8(4)	7463.9(14)	4938.4(5)
<i>Z</i>	2	4	4
<i>D</i> <sub>calc.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.352	1.171	1.407
<i>F</i> (000)	1472	2772	2192
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.687	0.626	1.198
crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.23 × 0.21 × 0.18	0.30 × 0.12 × 0.11	0.37 × 0.33 × 0.32
no. of rflns collected	29466	33604	30721
no. of indep rflns ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	6418 (0.1120)	6709 (0.1866)	9233 (0.0628)
data/restraints/parameters	6418/48/539	6709/33/378	9233/0/595
GOOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.971	0.979	0.961
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0510, 0.0971	0.1029, 0.1944	0.0394, 0.0901
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all data)	0.0973, 0.1107	0.2222, 0.2438	0.0586, 0.0965
largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.720, -0.433	0.718, -0.539	0.490, -0.521





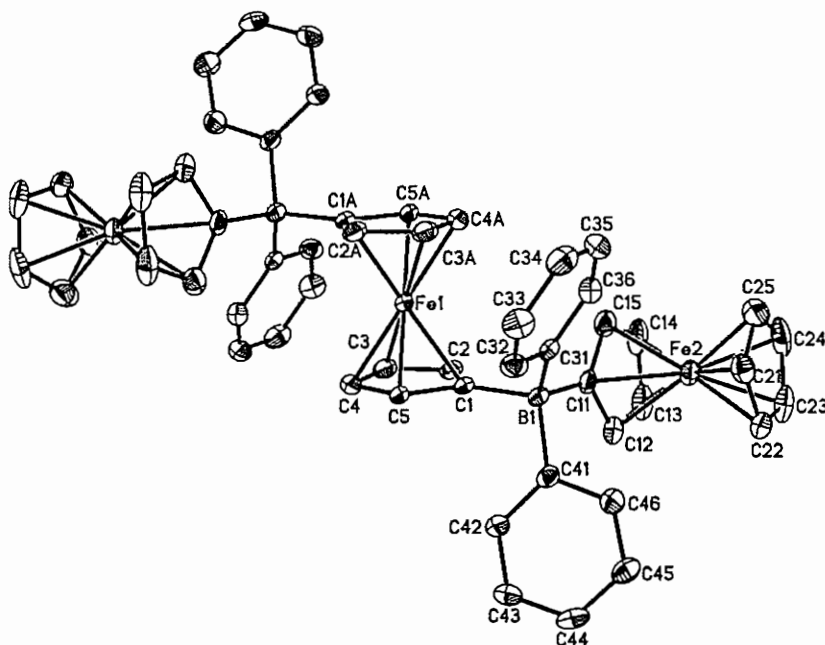
**Fig. 2** Structure of **3** in the crystal. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. H atoms omitted for clarity. Selected bond lengths (Å), bond angles (°), and the dip angle  $\alpha^*$  (°): B(1)–C(1) = 1.542(5), B(1)–C(21) = 1.579(5), B(1)–C(31) = 1.581(5); C(1)–B(1)–C(21) = 122.4(3), C(1)–B(1)–C(31) = 121.1(3), C(21)–B(1)–C(31) = 116.5(3);  $\alpha^*$  = 13.0.



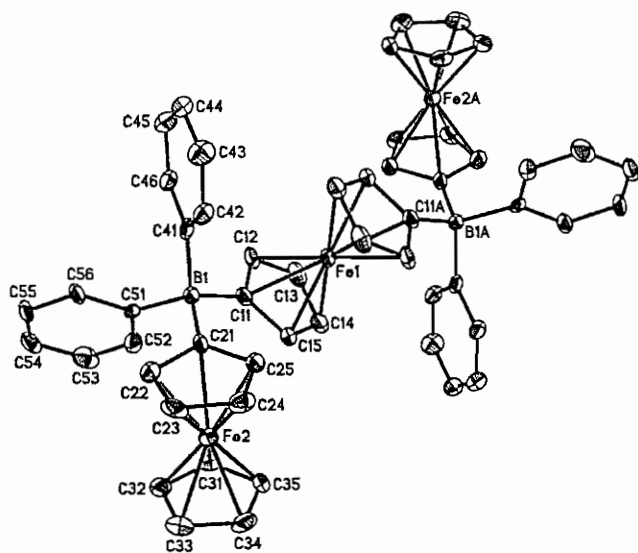
**Fig. 3** Structure of **6** in the crystal. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. H atoms omitted for clarity. Selected bond lengths (Å), bond angles (°), and the dip angle  $\alpha^*$  (°): B(1)–C(1) = 1.542(5), B(1)–C(11) = 1.585(6), B(1)–C(21) = 1.584(6); C(1)–B(1)–C(11) = 119.2(3), C(1)–B(1)–C(21) = 123.1(3), C(11)–B(1)–C(21) = 117.6(3);  $\alpha^*$  = 10.8.

further supported by the observation of almost equal distances between the cyclopentadienyl rings of the three ferrocene fragments in  $(\text{Li}(12\text{-c-4})(\text{THF}))_2[\mathbf{10}]$  ( $\text{COG}(1)\text{--COG}(1\text{A}) = 3.330$  Å,  $\text{COG}(11)\text{--COG}(21) = 3.325$  Å), with values characteristic of ferrocenes containing  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ions.<sup>19,31</sup> In contrast,  $\text{Li}(12\text{-c-4})_2[\mathbf{10}]$  exhibits similar centroid–centroid distances only for the terminal ferrocenyl substituents ( $\text{COG}(21)\text{--COG}(31) = 3.329$  Å), while the central moiety is significantly expanded ( $\text{COG}(11)\text{--COG}(11\text{A}) = 3.420$  Å). We take this as evidence that Fe(1) in  $\text{Li}(12\text{-c-4})_2[\mathbf{10}]$  is an  $\text{Fe}^{\text{III}}$  centre.<sup>19,31</sup> The B–Cp and B–Ph bond lengths are

the same in  $(\text{Li}(12\text{-c-4})(\text{THF}))_2[\mathbf{10}]$  and in  $\text{Li}(12\text{-c-4})_2[\mathbf{10}]$  (*cf.* Fig. 4 and 5). This is in agreement with *a priori* expectations, because differences in the  $\pi$ -donor strengths of both aromatic substituents are only relevant for three-coordinate boranes like **3** and **6** but not for compounds containing four-coordinate boron atoms. The central 1,1'-ferrocenediyl fragments in  $(\text{Li}(12\text{-c-4})(\text{THF}))_2[\mathbf{10}]$  and  $\text{Li}(12\text{-c-4})_2[\mathbf{10}]$  adopt staggered conformations with boron substituents pointing in opposite directions. The major difference in the overall conformations of both oligomers lies in the position of the terminal ferrocenyl substituents



**Fig. 4** Structure of  $(\text{Li}(12\text{-c-4})(\text{THF}))_2[\mathbf{10}]$  in the crystal. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. H atoms and  $\text{Li}(12\text{-c-4})(\text{THF})^+$  counterions omitted for clarity. Selected bond lengths ( $\text{\AA}$ ), atom  $\cdots$  atom distances ( $\text{\AA}$ ), and bond angles ( $^\circ$ ):  $\text{B}(1)\text{-C}(1) = 1.658(4)$ ,  $\text{B}(1)\text{-C}(11) = 1.646(5)$ ,  $\text{B}(1)\text{-C}(31) = 1.647(5)$ ,  $\text{B}(1)\text{-C}(41) = 1.663(4)$ ,  $\text{COG}(1)\text{-COG}(1\text{A}) = 3.330$ ,  $\text{COG}(11)\text{-COG}(21) = 3.325$ ,  $\text{Fe}(1)\cdots\text{Fe}(2) = 6.112(1)$ ;  $\text{C}(1)\text{-B}(1)\text{-C}(11) = 105.3(3)$ ,  $\text{C}(31)\text{-B}(1)\text{-C}(41) = 106.9(3)$ .  $\text{COG}(X)$ : centroid of the cyclopentadienyl ring containing the carbon atom  $\text{C}(X)$ . Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A:  $-x + 1, -y, -z + 1$ .



**Fig. 5** Structure of  $\text{Li}(12\text{-c-4})_2[\mathbf{10}]$  in the crystal. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. H atoms, the  $\text{Li}(12\text{-crown-4})_2^+$  counterion and the THF molecule omitted for clarity. Selected bond lengths ( $\text{\AA}$ ), atom  $\cdots$  atom distances ( $\text{\AA}$ ), and bond angles ( $^\circ$ ):  $\text{B}(1)\text{-C}(11) = 1.646(12)$ ,  $\text{B}(1)\text{-C}(21) = 1.644(12)$ ,  $\text{B}(1)\text{-C}(41) = 1.649(13)$ ,  $\text{B}(1)\text{-C}(51) = 1.649(12)$ ,  $\text{COG}(11)\text{-COG}(11\text{A}) = 3.420$ ,  $\text{COG}(21)\text{-COG}(31) = 3.329$ ,  $\text{Fe}(1)\cdots\text{Fe}(2) = 5.477(1)$ ;  $\text{C}(11)\text{-B}(1)\text{-C}(21) = 112.4(6)$ ,  $\text{C}(41)\text{-B}(1)\text{-C}(51) = 111.3(6)$ .  $\text{COG}(X)$ : centroid of the cyclopentadienyl ring containing the carbon atom  $\text{C}(X)$ . Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A:  $-x + 1, -y + 1, -z$ .

with respect to the central ferrocene moiety (dihedral angles:  $(\text{Li}(12\text{-c-4})(\text{THF}))_2[\mathbf{10}]$ :  $\text{Cp}(\text{C}(1))//\text{Cp}(\text{C}(11)) = 83.0^\circ$ ;  $\text{Li}(12\text{-c-4})_2[\mathbf{10}]$ :  $\text{Cp}(\text{C}(11))//\text{Cp}(\text{C}(21)) = 41.1^\circ$ ).

The crystal lattice of the tetrakis(ferrocenyl)borate salt  $\text{Li}(\text{THF})_4[\mathbf{11}]$  contains tetrahedrally coordinated cations and anions; the molecular structure of the  $[\text{BFc}_4]^-$  ion is shown in Fig. 6. We note a nearly threefold axis normal to the plane defined by  $\text{Fc}(1)$ ,  $\text{Fc}(2)$ , and  $\text{Fc}(3)$ . As a result, the fourth ferrocenyl unit, *i.e.* that labeled  $\text{Fc}(4)$  in Fig. 6, is distinct from the others. Thus, the conformation of  $[\text{BFc}_4]^-$  in  $\text{Li}(\text{THF})_4[\mathbf{11}]$  is strikingly similar to that of the neutral mixed-valent species  $\mathbf{11}$ .<sup>19</sup> All B–C bond lengths of  $\text{Li}(\text{THF})_4[\mathbf{11}]$  fall in the interval between  $\text{B}(1)\text{-C}(21) = 1.634(4)$   $\text{\AA}$  and  $\text{B}(1)\text{-C}(11) = 1.653(4)$   $\text{\AA}$ ; the smallest C–B–C angle is  $\text{C}(11)\text{-B}(1)\text{-C}(31) = 103.2(2)^\circ$ , the largest  $\text{C}(21)\text{-B}(1)\text{-C}(31) = 113.0(2)^\circ$ . Most importantly, all four centroid-to-centroid distances within the ferrocenyl substituents lie between 3.312  $\text{\AA}$  and 3.318  $\text{\AA}$  and are thus characteristic of  $\text{Fe}^{\text{II}}$  states. This is in contrast to the molecular structure reported for the mixed-valent species  $\mathbf{11}$ , which contains three ferrocenyl groups with short centroid-to-centroid distances (3.291  $\text{\AA}$  to 3.320  $\text{\AA}$ ;  $\text{Fe}^{\text{II}}$  states), and one substituent with a significantly elongated centroid-to-centroid distance (3.428  $\text{\AA}$ ;  $\text{Fe}^{\text{III}}$  state).<sup>19</sup>

#### Electrochemical and spectroelectrochemical investigations

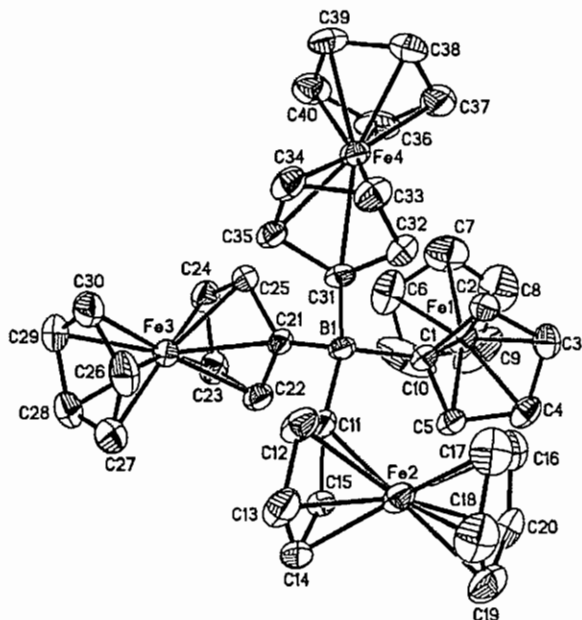
The electrochemical parameters of the redox events exhibited by  $\text{Li}[\mathbf{9}]$ ,<sup>23</sup>  $\text{Li}_2[\mathbf{10}]$ ,  $\text{Li}[\mathbf{10}]$  and the related complexes  $\text{Li}[\text{Fc-BMe}_2\text{-Fc}]^{13}$  and  $\text{Li}_2[\text{Fc-BMe}_2\text{-fc-BMe}_2\text{-Fc}]^{13}$  are summarized in Table 3.

Each of the dinuclear complexes  $\text{Li}[\mathbf{9}]$  and  $\text{Li}[\text{Fc-BMe}_2\text{-Fc}]$  displays two oxidation processes of relative intensity 1:1, assignable as successive one-electron transitions at the two ferrocenyl moieties. In the case of the phenyl derivative  $\text{Li}[\mathbf{9}]$ , both electron transitions are reversible at r. t. on the cyclic voltammetric timescale, whereas the methyl derivative  $\text{Li}[\text{Fc-BMe}_2\text{-Fc}]$  has to be examined at  $-78^\circ\text{C}$  in order to obtain cyclic voltammograms showing features

**Table 3** Formal electrode potentials  $E_{1/2}$  (vs. FcH/FcH<sup>+</sup>) and peak-to-peak separations  $\Delta E$  (at 0.1 V s<sup>-1</sup>) for the Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> redox processes exhibited by compounds Li[9],<sup>23</sup> Li<sub>2</sub>[10], Li[10], Li[Fc-BMe<sub>2</sub>-Fc],<sup>13</sup> and Li<sub>2</sub>[Fc-BMe<sub>2</sub>-fc-BMe<sub>2</sub>-Fc]<sup>13</sup>

	$E_{1/2}$ [V]	$\Delta E$ [mV]	$\Delta E_{1/2}$ [mV]	solvent	$\Delta E(\text{FcH})$ [mV]
Li[9]	-0.38/-0.64	99/97	260	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	103
Li <sub>2</sub> [10]	-0.45/-1.18	125/82	730	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	122
Li[10]	-0.45/-1.18	119/85	730	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	108
Li[Fc-BMe <sub>2</sub> -Fc] <sup>a</sup>	-0.43/-0.64	90/100	210	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	100
Li <sub>2</sub> [Fc-BMe <sub>2</sub> -fc-BMe <sub>2</sub> -Fc] <sup>a</sup>	-0.51/-1.21	330/210	700	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	250

<sup>a</sup> recorded at a scan rate of 0.2 V s<sup>-1</sup> and at a temperature of -78 °C.

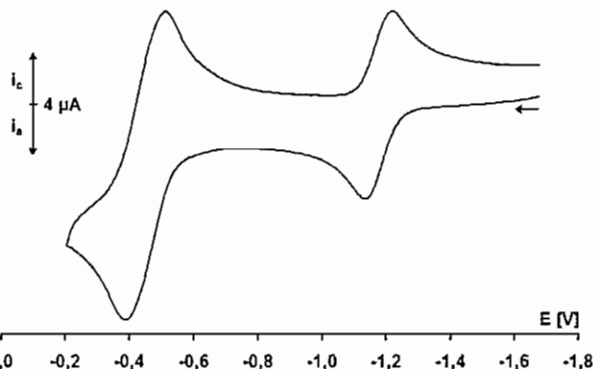


**Fig. 6** Structure of Li(THF)<sub>4</sub>[11] in the crystal. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. H atoms and the Li(THF)<sub>4</sub><sup>+</sup> counterion omitted for clarity. Selected bond lengths (Å), atom...atom distances (Å), and bond angles (°): B(1)-C(1) = 1.648(4), B(1)-C(11) = 1.653(4), B(1)-C(21) = 1.634(4), B(1)-C(31) = 1.644(4), COG(1)-COG(6) = 3.312, COG(11)-COG(16) = 3.318, COG(21)-COG(26) = 3.314, COG(31)-COG(36) = 3.314, av. Fe...Fe = 5.675(1); C(1)-B(1)-C(11) = 109.6(2), C(1)-B(1)-C(21) = 109.6(2), C(1)-B(1)-C(31) = 111.8(2), C(11)-B(1)-C(21) = 109.4(2), C(11)-B(1)-C(31) = 103.2(2), C(21)-B(1)-C(31) = 113.0(2). COG(X): centroid of the cyclopentadienyl ring containing the carbon atom C(X).

of chemical reversibility. Moreover, when also determined at a temperature of -78 °C, both  $E_{1/2}$  values of Li[9] (-0.35 V/-0.57 V) are anodically shifted by about 0.08 V with respect to the redox potentials of Li[Fc-BMe<sub>2</sub>-Fc] (-0.43 V/-0.64 V), which can easily be explained by the greater electronegativity of the phenyl rings as compared to methyl substituents.

The cyclic voltammograms of the trinuclear complexes Li<sub>2</sub>[10] and Li[10] are congruent to each other and reveal two redox events with an intensity ratio of 1 : 2 (Fig. 7; note that the different oxidation states of Li<sub>2</sub>[10] and Li[10] have been confirmed by linear sweep voltammetry).

Both these processes are chemically reversible as evidenced by the following criteria: the current ratios  $i_{pc}/i_{pa}$  are constantly equal to 1, the current functions  $i_{pa}/\nu^{1/2}$  remain constant, and the peak-to-peak separations ( $\Delta E$ ) do not depart appreciably from the value



**Fig. 7** Cyclic voltammogram of Li<sub>2</sub>[10] (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, [NBu<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>] as supporting electrolyte (0.1 M), scan rate 0.1 V s<sup>-1</sup>; vs. FcH/FcH<sup>+</sup>).

found for the internal ferrocene standard ( $\Delta E(\text{FcH})$ , Table 3; theoretically expected value for a chemically and electrochemically reversible one-electron step: 59 mV). The more anodic two-electron transfer at  $E_{1/2} = -0.45$  V can be attributed to the terminal ferrocenyl moieties, while the less anodic one-electron redox event at  $E_{1/2} = -1.18$  V takes place at the interior iron centre. These data agree with the results obtained from electrochemical investigations of Li<sub>2</sub>[Fc-BMe<sub>2</sub>-fc-BMe<sub>2</sub>-Fc]. However, as in the case of Li[9] and Li[Fc-BMe<sub>2</sub>-Fc], the  $E_{1/2}$  values of Li<sub>2</sub>[10]/Li[10] are slightly shifted to the anodic regime compared to the redox potentials of Li<sub>2</sub>[Fc-BMe<sub>2</sub>-fc-BMe<sub>2</sub>-Fc] (Table 3).

Oxidation of the 1,1'-ferrocenylene unit in Li<sub>2</sub>[10] takes place at a much more cathodic redox potential than oxidation of the terminal ferrocenyl groups ( $\Delta E_{1/2} = 730$  mV) which is clearly due to the fact that the former has two negatively charged substituents, while each of the latter bears only one such group. The Fc moieties of Li[9] are, however, chemically equivalent. The comparatively large differences of more than 200 mV between the redox potentials of the two Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> transitions in Li[9] as well as Li[Fc-BMe<sub>2</sub>-Fc] indicate that the two Fc subunits are mutually interacting. The question thus arises whether this interaction is entirely electrostatic in nature or whether there is a certain degree of charge delocalization *via* four-coordinate boron linkers or even through-space. The latter assumption is supported by the finding of a very broad band with a maximum near 2200 nm in the electronic spectrum of the Fe<sup>II</sup><sub>3</sub>Fe<sup>III</sup> species 11.<sup>19</sup> It has been suggested that this absorption is due to intervalence charge-transfer processes which may proceed by a through-space mechanism.

In view of this background, we decided to carry out spectroelectrochemical measurements on the dinuclear compound Li[9] and to look for intervalence charge-transfer (IVCT) bands. To this end, we have performed a coulometrically controlled

one-electron oxidation at a working potential of  $-0.5$  V ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$  (0.1 M)) and simultaneously recorded the changes in the UV/vis/NIR spectrum of the solution. Prior to oxidation, we observe the lowest-energy band at  $\lambda_{\text{max}} = 470$  nm which compares reasonably well to the absorption band at  $\lambda_{\text{max}} = 442$  nm exhibited by parent ferrocene under the same conditions. After exhaustive one-electron oxidation, the resulting  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$  species **9** still showed a band at  $\lambda_{\text{max}} = 471$  nm and, in addition, an absorption at  $\lambda_{\text{max}} = 698$  nm (*cf.*  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]\text{PF}_6$ :  $\lambda_{\text{max}} = 635$  nm). After exhaustive two-electron oxidation at an applied voltage of 0.1 V, only a very broad band at  $\lambda_{\text{max}} = 619$  nm remained in this region of the spectrum. Most importantly, at no stage did we observe any feature at longer wavelengths than 900 nm that might be interpretable as  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  IVCT band. An IVCT absorption is also absent in the electronic spectrum of the  $\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}$  mixed-valent complex  $\text{Li}[\text{10}]$ . In order to test our spectroelectrochemical setup we also re-investigated the tetraferrocenylborate  $\text{Li}[\text{11}]$  and have fully reproduced the published spectral data<sup>19</sup> including the IVCT band. We have moreover observed that upon further oxidation of mixed-valent **11** ( $\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}$ ) to  $[\text{11}]^+$  ( $\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}_2}$ ) and to  $[\text{11}]^{2+}$  ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}_3}$ ) the broad featureless NIR band first intensifies and then decreases in intensity (*cf.* Fig. 2S of the ESI†). Upon potential reversal and subsequent reduction these changes are reversible.

### <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy

Since there are no analytically pure and solid samples of the mixed-valent  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$  species **9** available, we had to restrict our Mössbauer spectroscopic studies to the trinuclear  $\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}$  compound  $\text{Li}[\text{10}]$ .

Mössbauer data were acquired on single crystals of  $\text{Li}(\text{12-c-4})_2[\text{10}]$  in the temperature range  $97.5 \text{ K} \leq T \leq 304 \text{ K}$ . We first consider the spectrum taken at 97.5 K which is shown in the lower trace of Fig. 8. The spectrum consists of two distinct iron sites, Fe and Fe', and the relative area under the resonance curve is  $\text{Fe} : \text{Fe}' \approx 2 : 1$ . This already suggests Fe to correspond to the  $\text{Fe}^{\text{II}}$  sites and Fe' to the unique  $\text{Fe}^{\text{III}}$  site of  $\text{Li}(\text{12-c-4})_2[\text{10}]$ . At 90 K, the isomer shifts (IS) are  $0.529 \pm 0.002 \text{ mm s}^{-1}$  (Fe) and  $0.50 \pm 0.04 \text{ mm s}^{-1}$  (Fe') and the corresponding quadrupole splittings (QS) are  $2.379 \pm 0.002 \text{ mm s}^{-1}$  (Fe) and  $-0.24 \pm 0.02 \text{ mm s}^{-1}$  (Fe'; *Note*: It is not always possible to record Mössbauer spectra at exactly 90 K. To effect intersample comparison, the hyperfine parameter data have been linearly extrapolated to 90 K and those values are reported herein). The QS of the Fe' site is negative, as has previously been observed for ferricinium centres in related compounds.<sup>32</sup>

The qualitative picture remains the same irrespective of the temperature applied during measurements. This leads to the conclusion that there is no electron delocalization over the three iron centres in the entire interval  $97.5 \text{ K} \leq T \leq 304 \text{ K}$ . However, it should be noted that at higher temperatures the  $\text{Fe}^{\text{III}}$  resonance sharpens and becomes a well-defined doublet, as shown in the upper trace of Fig. 8. This observation is consistent with a spin-lattice relaxation process (*vide infra*).

The temperature dependence of the IS for the  $\text{Fe}^{\text{II}}$  site Fe can be fitted by a linear regression with a correlation coefficient of 0.992 for 11 data points (slope =  $-(4.12 \pm 0.15) \cdot 10^{-4} \text{ mm s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). From this temperature dependence, the effective vibrating mass of the metal centre is calculated to be  $M_{\text{eff}} = 101 \pm 3$  Daltons. Likewise, the ln of the temperature dependence of the recoil-free fraction

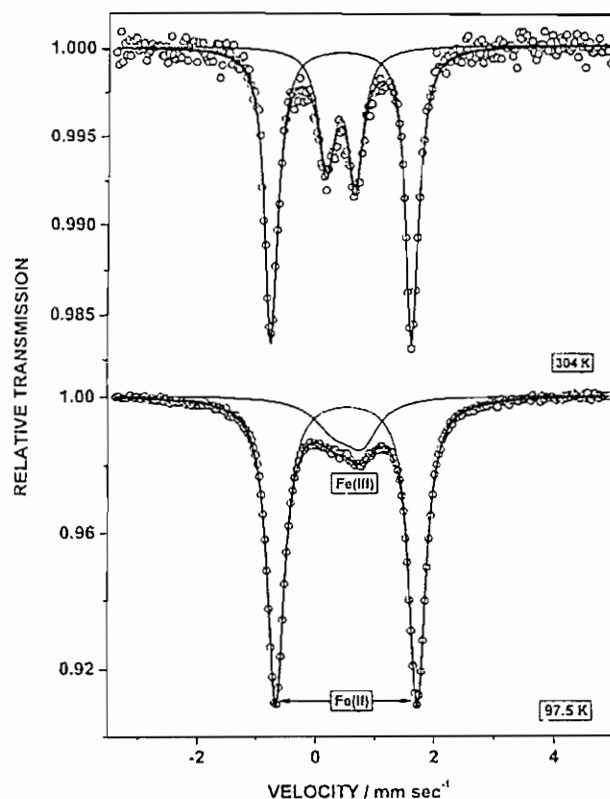


Fig. 8 <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectrum of  $\text{Li}(\text{12-c-4})_2[\text{10}]$  at 97.5 K (lower trace). The velocity scale is with respect to the centroid of a r. t.  $\alpha$ -Fe spectrum. The corresponding spectrum at 304 K is shown in the upper trace and confirms the absence of electron delocalization between the iron sites, as discussed in the text.

averaged over both types of iron sites (as determined from the areas under the resonance curves) is linear over the whole temperature range (slope =  $-(9.89 \pm 0.44) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ; correlation coefficient = 0.99 for 7 data points). From these data it is possible to calculate the parameter  $F_{\text{M173}} = k^2 \langle x_{\text{ave}}^2 \rangle$  ( $k$ : wave vector of the Mössbauer  $\gamma$ -ray;  $x_{\text{ave}}^2$ : average root-mean-square amplitude of vibration of the iron atom), which can be compared to the parameter  $F_{\text{X173}}$  as it has been extracted from the  $U_{ij}$  value determined by X-ray crystallography on  $\text{Li}(\text{12-c-4})_2[\text{10}]$  at 173 K. This comparison reveals the two parameters,  $F_{\text{M173}} = 1.70$  and  $F_{\text{X173}} = 1.73$ , to be in excellent agreement with each other. The root-mean-square amplitudes of vibration of the Fe atoms in  $\text{Li}(\text{12-c-4})_2[\text{10}]$  derived from the Mössbauer data are 0.193 Å, 0.215 Å, and 0.236 Å at 200 K, 250 K, and 300 K, respectively.

As mentioned above, the paramagnetic  $\text{Fe}^{\text{III}}$  centre Fe' relaxes by spin-lattice relaxation and obeys a fifth order power law, indicative of a Raman process, as has previously been reported for other  $S = 5/2$  spin systems.<sup>33</sup> The relaxation is slow (on the Mössbauer time scale) below 150 K, but becomes rapid at higher temperatures (*cf.* Fig. 9 for a plot of the temperature dependence of the relaxation rate).

### Conclusion

We have shown that the molecular framework of BPh<sub>2</sub>-bridged oligoferrocenes  $\text{Li}[\text{Fc-BPh}_2\text{-Fc}]$  (**Li[9]**) and  $\text{Li}_2[\text{Fc-BPh}_2\text{-fc-BPh}_2\text{-Fc}]$  (**Li<sub>2</sub>[10]**) remains intact when the iron atoms are oxidized (Fc:

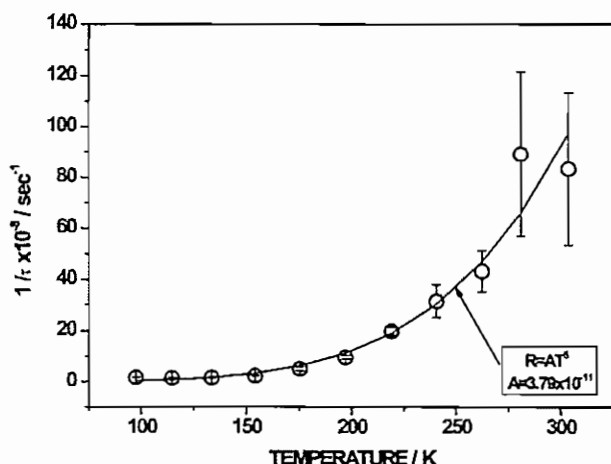


Fig. 9 Temperature dependence of the spin-lattice relaxation process for the Fe<sup>III</sup> site in Li(12-c-4)<sub>2</sub>[10]. The solid line represents a fifth order temperature dependence indicative of a Raman-type relaxation process.

(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>). A corresponding Fe<sup>II</sup><sub>2</sub>Fe<sup>III</sup> mixed-valent species Li[Fc-BPh<sub>2</sub>-fc-BPh<sub>2</sub>-Fc] (Li[10]) has been structurally characterized by X-ray crystallography. Both the crystallographical data and <sup>57</sup>Fe Mößbauer spectroscopy on Li[10] point towards a largely localized electronic structure with the central iron atom adopting an oxidation state of +III. Moreover, spectroelectrochemical measurements on Li[9] and Li<sub>2</sub>[10] in the UV/vis/NIR region do not reveal absorption bands assignable to intervalence charge-transfer processes after partial oxidation of the compounds. This is in striking contrast to published data (which have been confirmed by our own measurements) on the Fe<sup>II</sup><sub>2</sub>Fe<sup>III</sup> mixed-valent complex Fc<sub>2</sub>B (11) for which electron delocalization has been observed. To account for this different behaviour, we offer two explanations: (i) In the dinuclear molecule [Fc<sup>III</sup>Fc<sup>II</sup>BPh<sub>2</sub>] (9), Fe<sup>II</sup>→Fe<sup>III</sup> charge transfer is three times less likely than in the tetranuclear compound [Fc<sup>III</sup>(Fc<sup>II</sup>)<sub>2</sub>B] (11). As a result, the absorbance of a hypothetical IVCT band of 9 should be considerably smaller than the corresponding value of the IVCT band of 11, which is already rather low ( $\epsilon = 300$ ). (ii) If electron transfer in 11 proceeds *via* a through-space mechanism (as has been suggested by Cowan *et al.*<sup>19</sup>) the average Fe...Fe distance becomes a decisive factor. Since the ferrocenyl substituents in 11 are much more densely packed than in 9, a through-space charge-transfer operative in 11 may well no longer be possible in 9 (*cf.* the solid state structure of Li(OBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[9]<sup>23</sup> shows that conformations of this molecule are possible in which the Fe...Fe distance is as long as 6.679(1) Å; in contrast, the average Fe...Fe distance in the less flexible molecule Li(THF)<sub>4</sub>[11] is only 5.675(1) Å).

We therefore conclude that electronic interaction between the individual iron sites in Li[9], 9, Li<sub>2</sub>[10], and Li[10] does probably not occur by charge delocalization *via* the BPh<sub>2</sub>-bridge, but is either a through-space process or of an electrostatic nature. In this context, it is interesting to compare the results of Curtis *et al.* on the degree of electronic communication within mixed-valent poly(ferrocenylenearylene)s.<sup>24</sup> These authors find very similar behaviour to our oligomers (*e.g.* significant ferrocene-ferrocene interaction as measured by cyclic voltammetry, but little electron transfer as measured by NIR and Mößbauer spectroscopy), even though the polymer chains in poly(ferrocenylenearylene)s are

conjugated, whereas in 9 and 10 there is no  $\pi$ -conjugation between the redox-active moieties.

## Experimental

### General considerations

All reactions were carried out under a nitrogen atmosphere using Schlenk tube techniques. Solvents were freshly distilled under argon from Na/benzophenone (diethyl ether, THF, *d*<sub>8</sub>-THF), Na/Pb alloy (pentane, hexane) or CaH<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CDCl<sub>3</sub>) prior to use. NMR spectrometers: Bruker AM 250, AV 300 and AMX 400. Chemical shifts are referenced to residual solvent peaks (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}) or external BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}). Abbreviations: s = singlet, d = doublet, tr = triplet, mult = multiplet, br = broad, *o* = ortho, *m* = meta, *p* = para, n.o. = not observed, n.r. = not resolved. All NMR spectra were run at r. t. Electrochemical measurements: Potentiostat EG&G Princeton Applied Research 263 A. Compounds FcHgCl (1),<sup>21</sup> BrBPh<sub>2</sub> (2),<sup>22</sup> FcLi,<sup>25</sup> and 1,1'-fcLi<sub>2</sub> × 2/3 TMEDA (4)<sup>24,25</sup> were synthesized according to literature procedures. The synthesis of MeOBPh<sub>2</sub> (5) is described in the ESI.†

**Synthesis of 3.** A solution of BrBPh<sub>2</sub> 2 (0.53 g, 2.16 mmol) in hexane (12 mL) was added dropwise with stirring at -78 °C to a suspension of FcHgCl 1 (0.91 g, 2.16 mmol) in hexane (35 mL). The reaction mixture was slowly warmed to r. t. and stirred overnight, whereupon a grey solid precipitated. After filtration, the filtrate was slowly evaporated *in vacuo* to a volume of 5 mL whereupon single crystals of 3 formed. Yield: 0.60 g (80%). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (128.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  63.3 (*h*<sub>1/2</sub> = 600 Hz). <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  4.18 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.54, 4.82 (2 × n.r., 2 × 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7.40–7.46 (mult, 6H, *m*-Ph, *p*-Ph), 7.75 (d, 4H, <sup>3</sup>J<sub>III</sub> = 7.6 Hz, *o*-Ph). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  69.4 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 75.8, 78.4 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 127.2 (*m*-Ph), 129.4 (*p*-Ph), 135.4 (*o*-Ph), n.o. (BC). Elemental analysis: Calcd. for C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>BFe (350.03): C, 75.49; H, 5.47. Found: C, 75.23; H, 5.50%.

**Synthesis of 6 and 7.** A solution of MeOBPh<sub>2</sub> 5 (0.36 g, 1.86 mmol) in hexane (10 mL) was added dropwise with stirring at -78 °C to a suspension of 1,1'-fcLi<sub>2</sub> × 2/3 TMEDA 4 (0.26 g, 0.93 mmol) in hexane (15 mL). The reaction mixture was slowly warmed to r. t. and stirred overnight. The resulting orange suspension was filtered and the filtrate was evaporated to a volume of 5 mL. Red needles of 6 and colourless plates of 7 crystallized after the solution had been stored for several months at -35 °C. The crystals were separated by manual selection in a glovebox. NMR data of 6: <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (128.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  n.o. <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  4.54, 4.75 (2 × n.r., 2 × 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7.39 (mult, 8H, *m*-Ph), 7.47 (mult, 4H, *p*-Ph), 7.68 (d, 8H, <sup>3</sup>J<sub>III</sub> = 7.2 Hz, *o*-Ph). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  76.6, 79.4 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 127.3 (*m*-Ph), 129.9 (*p*-Ph), 135.5 (*o*-Ph), n.o. (BC).

NMR data of 7: <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (128.4 MHz, *d*<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  2.5 (*h*<sub>1/2</sub> = 150 Hz). <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, *d*<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  2.15 (s, 12H, NMe), 2.31 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.11 (s, 3H, OMe), 6.86 (tr, 3H, <sup>3</sup>J<sub>III</sub> = 7.6 Hz, *p*-Ph), 7.00 (mult, 6H, *m*-Ph), 7.41 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>III</sub> = 7.2 Hz, *o*-Ph). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.6 MHz, *d*<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  46.4 (NMe), 59.1 (NCH<sub>2</sub>), 52.2 (OMe), 124.0 (*p*-Ph), 126.9 (*m*-Ph), 135.3 (*o*-Ph), n.o. (BC).

**Synthesis of Li<sub>2</sub>[10] and Li[10].** A solution of FcBPh<sub>2</sub> 3 (0.15 g, 0.43 mmol) in THF (8 mL) was added dropwise with stirring at -78 °C to a solution of 1,1'-fcLi<sub>2</sub> × 2/3 TMEDA 4 (0.06 g, 0.22 mmol) in THF (12 mL). The reaction mixture was slowly warmed to r. t. and stirred overnight. The volume of the solution was first reduced to 4 mL *in vacuo* and then 12-crown-4 (0.27 mL) and hexane (10 mL) were added. The resulting red precipitate was extracted with hexane (3 × 10 mL). Single crystals of (Li(12-c-4)(THF))<sub>2</sub>[10] were grown by gas-phase diffusion of hexane into a THF solution of the crude product under strict exclusion of air. Single crystals of Li(12-c-4)<sub>2</sub>[10] were grown under similar conditions but without strict exclusion of air. Yield of (Li(12-c-4)(THF))<sub>2</sub>[10]: 0.10 g (33%). Yield of Li(12-c-4)<sub>2</sub>[10]: 0.030 g (10%). NMR data of (Li(12-c-4)(THF))<sub>2</sub>[10]: <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (128.4 MHz, *d*<sub>8</sub>-THF): δ -11.7 (*h*<sub>1/2</sub> = 70 Hz). <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, *d*<sub>8</sub>-THF): δ 3.59 (s, 32H, 12-c-4), 3.68 (very br, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.63 (br, 4H, *p*-Ph), 6.79, 7.35 (2 × br, 2 × 8H, *o,m*-Ph). Elemental analysis: Calcd. for C<sub>78</sub>H<sub>94</sub>B<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>O<sub>10</sub> (1394.58): C, 67.18; H, 6.79. Found: C, 67.40; H, 6.89%. Elemental analysis: Calcd. for C<sub>70</sub>H<sub>78</sub>B<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>LiO<sub>8</sub> (1243.43) × C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O (72.11): C, 67.56; H, 6.59. Found: C, 67.71; H, 6.62%.

**Synthesis of Li[11].** Ferrocene (5.00 g, 26.88 mmol) was treated with THF (25 mL) and the mixture cooled to 0 °C. *tert*-BuLi in pentane (1.6 mL; 14 mL, 2.4 mmol) was added dropwise with stirring to the amber coloured slurry, whereupon the colour changed to red. The reaction mixture was stirred at 0 °C for another 15 min and allowed to warm to r. t. BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (0.37 g, 2.61 mmol) in THF (5 mL) was added slowly over a period of 1 h. The mixture was stirred for 15 h, the solvents were removed under vacuum and the residue extracted with Et<sub>2</sub>O (40 mL). The remaining solid was kept under vacuum overnight to remove residual ferrocene. Single crystals of Li(THF)<sub>4</sub>[11] were grown by gas-phase diffusion of pentane into a THF solution of the crude product. Yield of Li(THF)<sub>4</sub>[11]: 0.70 g (26%). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (96.3 MHz, *d*<sub>8</sub>-THF): δ -15.3 (*h*<sub>1/2</sub> = 10 Hz). <sup>1</sup>H NMR (300.0 MHz, *d*<sub>8</sub>-THF): δ 3.69 (s, 20H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 3.87, 4.34 (2 × n.r., 2 × 8H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.5 MHz, *d*<sub>8</sub>-THF): δ 66.0 (mult, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 68.1 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 74.7 (mult, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), n.o. (BC). Elemental analysis: Calcd. for C<sub>36</sub>H<sub>68</sub>BF<sub>4</sub>LiO<sub>4</sub> (1046.25): C, 64.29; H, 6.55. Found: C, 63.88; H, 6.54%.

#### Crystal structure determinations of 3, 6, 7, (Li(12-c-4)(THF))<sub>2</sub>[10], Li(12-c-4)<sub>2</sub>[10] and Li(THF)<sub>4</sub>[11]

Single crystals of 3, 6, 7, (Li(12-c-4)(THF))<sub>2</sub>[10], Li(12-c-4)<sub>2</sub>[10] and Li(THF)<sub>4</sub>[11] were analyzed with a STOE IPDS II two-circle diffractometer with graphite-monochromated MoK<sub>α</sub> radiation. Empirical absorption corrections were performed using the MULABS<sup>36</sup> option in PLATON.<sup>37</sup> The structures were solved by direct methods using the program SHELXS<sup>38</sup> and refined against *F*<sup>2</sup> with full-matrix least-squares techniques using the program SHELXL-97.<sup>39</sup> All non-hydrogen atoms (except disordered atoms in Li(12-c-4)<sub>2</sub>) were refined with anisotropic displacement parameters. Hydrogen atoms were refined using a riding model. The crown ether molecules of (Li(12-c-4)(THF))<sub>2</sub>[10] are disordered over two positions (occupancy factors 0.663(5) and 0.337(5)). Li(12-c-4)<sub>2</sub>[10] contains one equivalent of non-coordinating THF in the crystal lattice. One of the two crown ether molecules of Li(12-c-4)<sub>2</sub>[10] is disordered over two positions (occupancy factors

0.51(1) and 0.49(1)). The Flack-*x*-parameters for structures 3 and 6 are 0.00(2) and -0.02(3), respectively.

CCDC reference numbers: 699649 (3), 699647 (6), 699646 (7), 699650 ((Li(12-c-4)(THF))<sub>2</sub>[10]), 699648 (Li(12-c-4)<sub>2</sub>[10]) and 710783 (Li(THF)<sub>4</sub>[11]).†

**Electrochemical measurements.** All electrochemical measurements were performed by using an EG&G Princeton Applied Research 263A potentiostat with glassy carbon or platinum disc working electrode. Carefully dried (CaH<sub>2</sub>) and degassed CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was used as the solvent and [NBu<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>] as the supporting electrolyte (0.1 M). All potential values are referenced against the FcH/FcH<sup>+</sup> couple. Spectroelectrochemical measurements were performed in a home-built optically transparent thin-layer electrolysis (OTTLE) cell following the design of Hartl *et al.*<sup>40</sup> with a Bruins Instruments Omega 20 UV/vis/NIR spectrometer.

**Mössbauer spectra.** The details of <sup>57</sup>Fe temperature-dependent Mössbauer spectroscopy have been described earlier.<sup>41–43</sup> Due to the air- and moisture sensitivity of the compounds, sample transfer to perspex sample holders, lubricated with high-temperature silicone grease and sealed with O-rings, was effected in an inert-atmosphere glove box (VAC model DLX-001-S-P) having an oxygen partial pressure of less than 0.5 ppm and less than 1 ppm H<sub>2</sub>O. The filled and sealed sample holders were removed from the glove box, immediately cooled to liquid nitrogen temperature, and then placed into the Mössbauer spectrometer pre-cooled to ≈ 90 K. Data accumulation (in the first instance) was effected in a warming mode as discussed above. All isomer shifts are reported with respect to the centroid of a room temperature α-Fe absorber spectrum which was also used for spectrometer calibration.

#### Acknowledgements

M. W. is grateful to the “Deutsche Forschungsgemeinschaft” (DFG) and the “Fonds der Chemischen Industrie” (FCI) for financial support. L. K. wishes to thank the “Hessisches Ministerium für Wissenschaft und Kunst” for a Ph. D. grant. The authors are also indebted to A. Aharoni for effecting the careful sample transfers in an inert atmosphere glovebox to avoid oxidative degradation prior to spectral examination of the samples referred to herein.

#### References

- 1 I. Manners, *Adv. Organomet. Chem.*, 1995, **37**, 131.
- 2 P. Nguyen, P. Gómez-Elipé and I. Manners, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 1515.
- 3 I. Manners, *Science*, 2001, **294**, 1664.
- 4 I. Manners, *Synthetic Metal-Containing Polymers*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- 5 D. A. Foucher, B.-Z. Tang and I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 6246.
- 6 F. Jäkle, R. Rulkens, G. Zech, D. A. Foucher, A. J. Lough and I. Manners, *Chem. Eur. J.*, 1998, **4**, 2117.
- 7 T. J. Peckham, J. A. Massey, C. H. Honeyman and I. Manners, *Macromolecules*, 1999, **32**, 2830.
- 8 R. Rulkens, D. P. Gates, D. Balaisish, J. K. Pudelski, D. F. McIntosh, A. J. Lough and I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 10976.
- 9 K. Ma, M. Scheibitz, S. Scholz and M. Wagner, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **652**, 11.
- 10 J. B. Heilmann, M. Scheibitz, Y. Qin, A. Sundararaman, F. Jäkle, T. Kretz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen and M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 920.



- 11 J. B. Heilmann, Y. Qin, F. Jäkle, H.-W. Lerner and M. Wagner, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, **359**, 4802.
- 12 M. Scheibitz, R. F. Winter, M. Bolte, H.-W. Lerner and M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 924.
- 13 M. Scheibitz, J. B. Heilmann, R. F. Winter, M. Bolte, J. W. Bats and M. Wagner, *Dalton Trans.*, 2005, 159.
- 14 M. Fontani, F. Peters, W. Scherer, W. Wachter, M. Wagner and P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, 1453.
- 15 M. Fontani, F. Peters, W. Scherer, W. Wachter, M. Wagner and P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, 2087.
- 16 M. Grosche, E. Herdtweck, F. Peters and M. Wagner, *Organometallics*, 1999, **18**, 4669.
- 17 R. E. Dinnebier, M. Wagner, F. Peters, K. Shankland and W. I. F. David, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2000, **626**, 1400.
- 18 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.
- 19 D. O. Cowan, P. Shu, F. L. Hedberg, M. Rossi and T. J. Kistenmacher, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 1304.
- 20 B. Wrackmeyer, U. Dörfler, W. Milius and M. Herberhold, *Z. Naturforsch. B.*, 1996, **51**, 851. Note that also the corresponding mesityl derivative FcBMes<sub>2</sub> has recently been published: A. E. J. Broomsgrrove, D. A. Addy, C. Bresner, I. A. Fallis, A. L. Thompson and S. Aldridge, *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**, 7525.
- 21 R. W. Fish and M. Rosenblum, *J. Org. Chem.*, 1965, **30**, 1253.
- 22 W. Haubold, J. Herdtle, W. Gollinger and W. Einholz, *J. Organomet. Chem.*, 1986, **315**, 1.
- 23 L. Kaufmann, H. Vitzte, M. Bolte, H.-W. Lerner and M. Wagner, *Organometallics*, 2007, **26**, 1771.
- 24 M. D. Rausch and D. J. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.*, 1967, **10**, 127.
- 25 I. R. Butler, W. R. Cullen, J. Ni and S. J. Rettig, *Organometallics*, 1985, **4**, 2196.
- 26 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.
- 27 A. Appel, F. Jäkle, T. Priermeier, R. Schmid and M. Wagner, *Organometallics*, 1996, **15**, 1188.
- 28 M. Scheibitz, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, I. Nowik, R. H. Herber, A. Krapp, M. Lein, M. C. Holthausen and M. Wagner, *Chem. Eur. J.*, 2005, **11**, 584.
- 29 B. E. Carpenter, W. E. Piers, M. Parvez, G. P. A. Yap and S. J. Rettig, *Can. J. Chem.*, 2001, **79**, 857.
- 30 B. Wrackmeyer, U. Dörfler, W. Milius and M. Herberhold, *Polyhedron*, 1995, **14**, 1425.
- 31 K. Venkatasubbaiah, I. Nowik, R. H. Herber and F. Jäkle, *Chem. Commun.*, 2007, 2154.
- 32 I. Nowik and R. H. Herber, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 5069.
- 33 R. H. Herber, I. Nowik, D. A. Loginov, Z. A. Starikova and A. R. Kudinov, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 3476.
- 34 G. E. Southard and M. D. Curtis, *Organometallics*, 2001, **20**, 508. For detailed studies on IVCT interactions in a 1,2-diborylated ferrocene dimer see: (a) K. Venkatasubbaiah, L. N. Zakharov, W. S. Kassel, A. L. Rheingold and F. Jäkle, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 5428; (b) K. Venkatasubbaiah, A. Doshi, I. Navik, R. H. Herber, A. L. Rheingold and F. Jäkle, *Chem.-Eur. J.*, **14**, 444; (c) ref. 31.
- 35 F. Rebiere, O. Samuel and H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.*, 1990, **31**, 3121.
- 36 R. H. Blessing, *Acta Cryst.*, 1995, **A51**, 33.
- 37 A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.*, 2003, **36**, 7.
- 38 G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, 1990, **A46**, 467.
- 39 G. M. Sheldrick, *SHELXL-97. A Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, 1997.
- 40 M. Krejčík, M. Daněk and F. Hartl, *J. Electroanal. Chem.*, 1991, **317**, 179.
- 41 I. Nowik and R. H. Herber, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **310**, 191.
- 42 R. H. Herber and I. Nowik, *Hyperfine Interact.*, 2000, **126**, 127.
- 43 R. H. Herber and I. Nowik, *Hyperfine Interact.*, 2001, **136/137**, 699.

## **Electronic Communication in Oligonuclear Ferrocene Complexes with Anionic Four-Coordinate Boron Bridges**

**Linda Kaufmann, Jens-Michael Breunig, Hannes Vitze, Frauke Schödel, Israel Nowik,  
Markus Pichlmaier, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner, Rainer F. Winter, Rolfe H.  
Herber and Matthias Wagner\***

# **Supplementary Material**

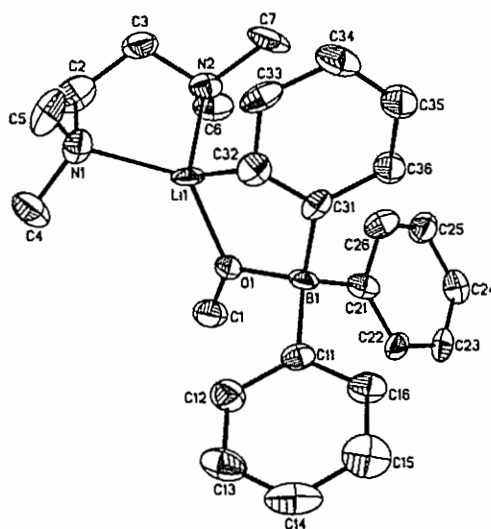


### Synthesis of 5

A solution of MeOSiMe<sub>3</sub> (0.36 g, 3.47 mmol) in toluene (8 mL) was added dropwise with stirring at -78 °C to a solution of BrBPh<sub>2</sub> (0.85 g, 3.47 mmol) in toluene (12 mL). The reaction mixture was slowly warmed to r. t. and stirred overnight. All volatiles were removed from the reaction mixture in vacuo and the crude oily product was extracted into hexane. Yield of **5**: 0.48 g (71 %).

All NMR data were consistent with the values for MeOBPh<sub>2</sub> reported in the following reference: P. J. Domaille, J. D. Druliner, L. W. Gosser, J. M. Read, Jr., E. R. Schmelzer and W. R. Stevens, *J. Org. Chem.*, 1985, **50**, 189.

### Crystal Structure Analysis of 7

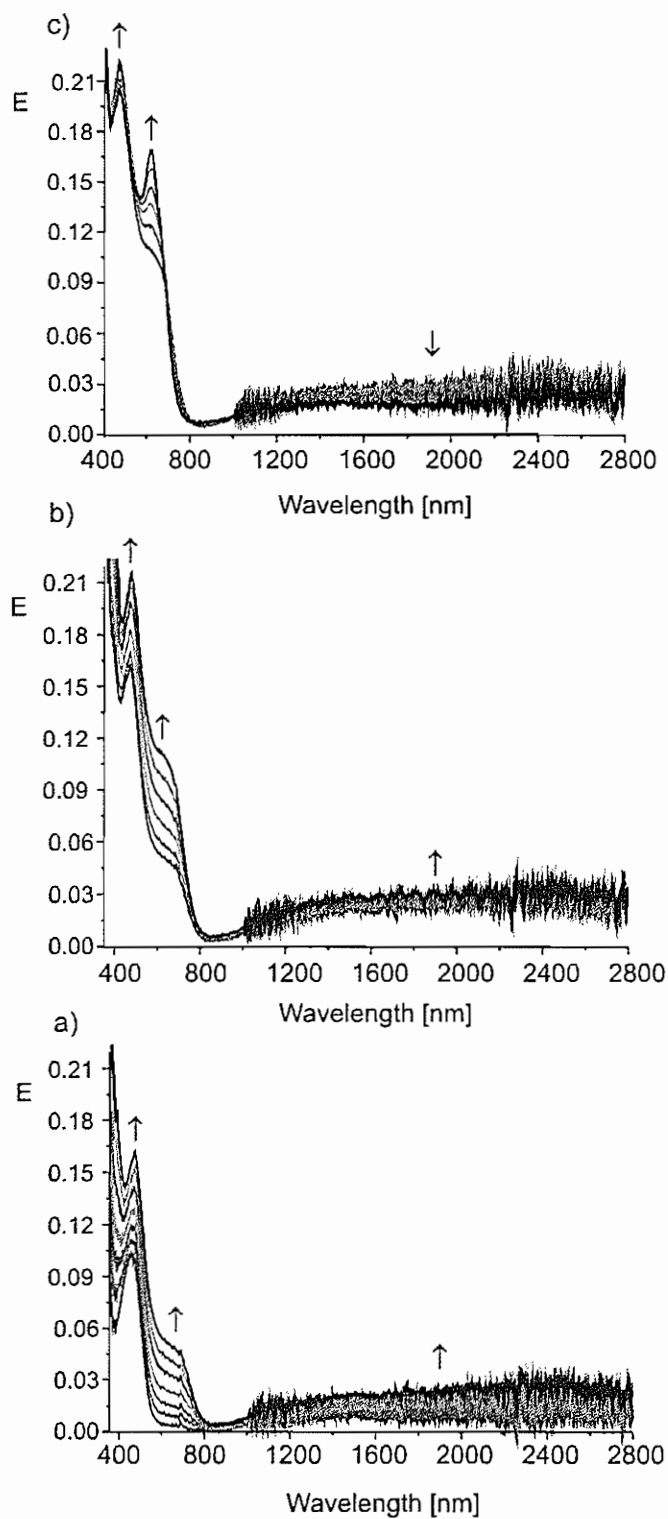


**Figure 1S:** Structure of **7** in the crystal. Displacement ellipsoids are drawn at the 50 % probability level. H atoms omitted for clarity. Selected bond lengths (Å), and bond angles (°): B(1)-O(1) = 1.553(16), B(1)-C(11) = 1.688(16), B(1)-C(21) = 1.594(18), B(1)-C(31) = 1.662(17); C(11)-B(1)-C(21) = 113.0(10), C(11)-B(1)-C(31) = 107.0(9), C(21)-B(1)-C(31) = 112.5(9), O(1)-B(1)-C(11) = 108.0(9), O(1)-B(1)-C(21) = 111.3(10), O(1)-B(1)-C(31) = 104.4(9).

**Table 1S:** Crystallographic Data of **7**.

compound	<b>7</b>
formula	C <sub>25</sub> H <sub>34</sub> BLiN <sub>2</sub> O
fw	396.29
colour, shape	colourless, plate
temperature (K)	173(2)
crystal system	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	11.551(4)
<i>b</i> (Å)	13.504(5)
<i>c</i> (Å)	16.349(4)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	98.36(2)
$\gamma$ (°)	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2523.1(14)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> <sub>calcd.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.043
<i>F</i> (000)	856
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.062
crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.16 × 0.09 × 0.04
no. of rflns collected	14212
no. of indep rflns ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	4444 (0.2274)
data / restraints / parameters	4444 / 0 / 272
GOOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.989
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.1613, 0.2526
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all data)	0.4022, 0.3728
largest diff peak and hole (eÅ <sup>-3</sup> )	0.227, -0.260

**Figure 2S:** Spectroscopic changes upon the first a), second (b) and third (c) oxidation of Li[10] in an OTTLE cell (0.2 M  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ ; 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ).



### 9.1.5 „A new polymorph of tetraphenyldiboroxane“

L. Kaufmann, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Cryst.* **2007**, *C63*, o588.

Anmerkung:

Die Synthese und Kristallisation der in der Veröffentlichung diskutierten Verbindung wurden von mir durchgeführt.

A new polymorph of tetraphenyl-  
diboroxaneLinda Kaufmann, Hans-Wolfram Lerner and Michael  
Bolte\*Institut für Anorganische Chemie, J. W. Goethe-Universität Frankfurt, Max-von-Laue-  
Strasse 7, 60438 Frankfurt/Main, Germany

Correspondence e-mail: bolte@chemie.uni-frankfurt.de

Received 13 August 2007

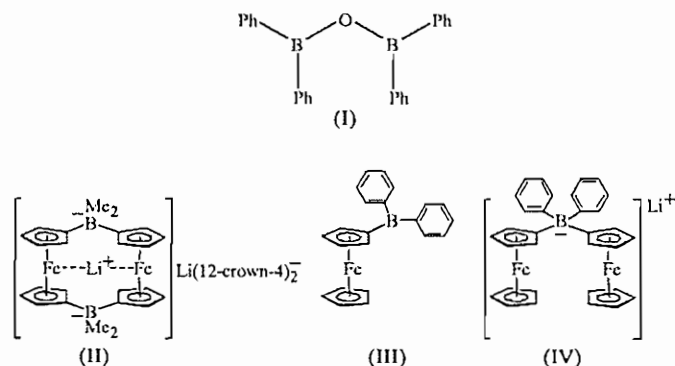
Accepted 21 August 2007

Online 22 September 2007

A new polymorph of tetraphenyldiboroxane [or oxybis-(diphenylborane)],  $C_{24}H_{20}B_2O$ , (*Ia*), has been found. It is monoclinic, like the already known form, (*Ib*), and can be refined in the same space group, namely  $P2_1/c$ , or in the equivalent setting  $P2_1/n$ . The molecular conformations of the two polymorphs differ in the rotations of two of the phenyl rings about the B—C bonds, leading to markedly different packing patterns and cell dimensions.

## Comment

Recently, we have synthesized the anionic [1,1]diborata-ferrocenophane, (II), which represents a highly efficient  $Li^+$  scavenger (see scheme below) (Scheibitz *et al.*, 2003), and anionic ferrocene derivatives such as the ferrocenyl borate, (IV) (Kaufmann *et al.*, 2007). The ferrocene derivative, (III), represents a versatile starting material for the synthesis of a broad range of ferrocenyl-substituted polyborates. In an attempt to synthesize the borane, (III), from  $FcHgCl$  ( $Fc = C_5H_4FeC_5H_5$ ) and  $Ph_2BBr$ , we obtained the title compound, tetraphenyldiboroxane,  $Ph_2B-O-BPh_2$ , (I), as a side-product in a new polymorph, (*Ia*).



Both B atoms in polymorph (*Ia*) are in trigonal-planar environments (Fig. 1). The sums of the bond angles are

$360.0(2)$  and  $359.8(2)^\circ$  for atoms B1 and B2, respectively. Another monoclinic polymorph of the title compound, (*Ib*), has been described at 190 K in the  $P2_1/c$  space group, with cell parameters  $a = 12.378(5)$  Å,  $b = 8.019(2)$  Å,  $c = 19.180(7)$  Å,  $\beta = 100.89(3)^\circ$  and  $V = 1869.51$  Å<sup>3</sup> (Lange *et al.*, 2002). The only similarity between the cell parameters of the two polymorphs is that the  $c$  axis of (*Ia*) and the  $b$  axis of (*Ib*) differ by just 0.1 Å. Since the cell parameters are otherwise completely different, the setting in  $P2_1/n$  has been selected for polymorph (*Ia*). A least-squares fit of the two polymorphs shows that the orientations of the phenyl rings attached to atom B2 are almost identical in (*Ia*) and (*Ib*), while the orientations of the phenyl rings attached to atom B1 differ significantly (Fig. 2). This difference can also be illustrated by a comparison of the corresponding torsion angles (Table 1); only the torsion angles about the B1—C1 and B1—C7 bonds differ significantly.

An analysis of short intramolecular distances for both polymorphs reveals two somewhat shorter  $X \cdots H$  distances in polymorph (*Ib*), which might be the reason for the different orientations of the phenyl rings [ $B2 \cdots H10 = 2.63$  Å in (*Ib*) versus 2.74 Å in (*Ia*), and  $C2 \cdots H6 = 2.71$  Å in (*Ib*) versus 2.79 Å in (*Ia*); all C—H distances are 0.93 Å in both polymorphs]. A molecular mechanics calculation with the molecular modelling program *MOMO* (Beck *et al.*, 1991) shows that the conformation of polymorph (*Ia*) is more stable than that of polymorph (*Ib*) by 4.2 kcal mol<sup>-1</sup> [1 kcal mol<sup>-1</sup> = 4.184 kJ mol<sup>-1</sup>].

The packing motifs of the two polymorphs are quite different, presumably due to the different orientations of two of the four aromatic rings. The orientations of the packing diagrams (Figs. 3 and 4) have been chosen so that one molecule (shown with dashed bonds) has approximately the same orientation in both figures. Comparison of the diagrams shows that the orientation of the remaining molecules differs markedly.

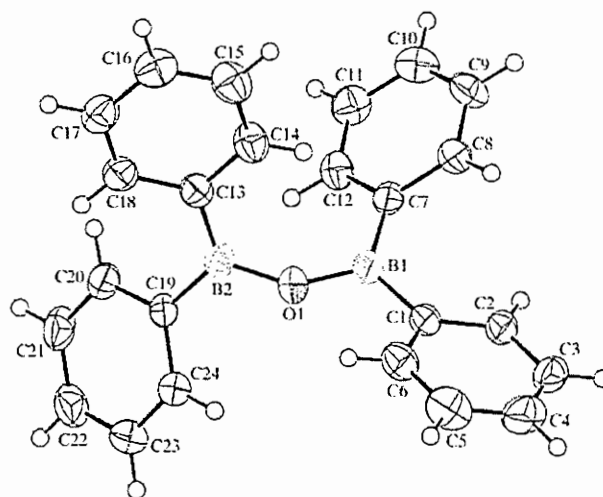
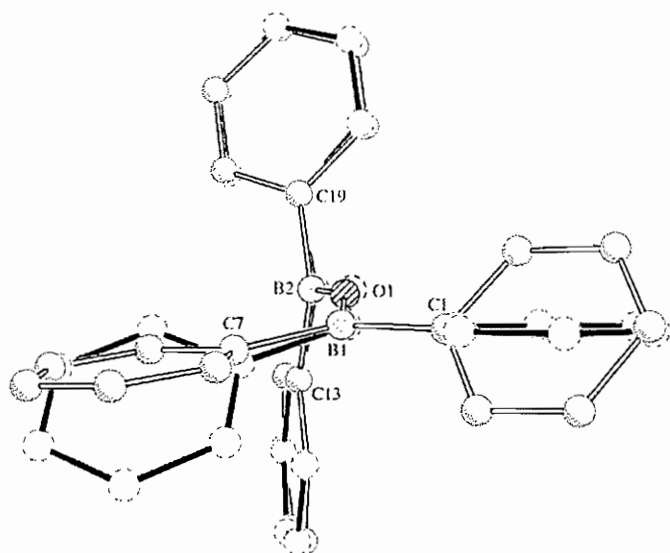


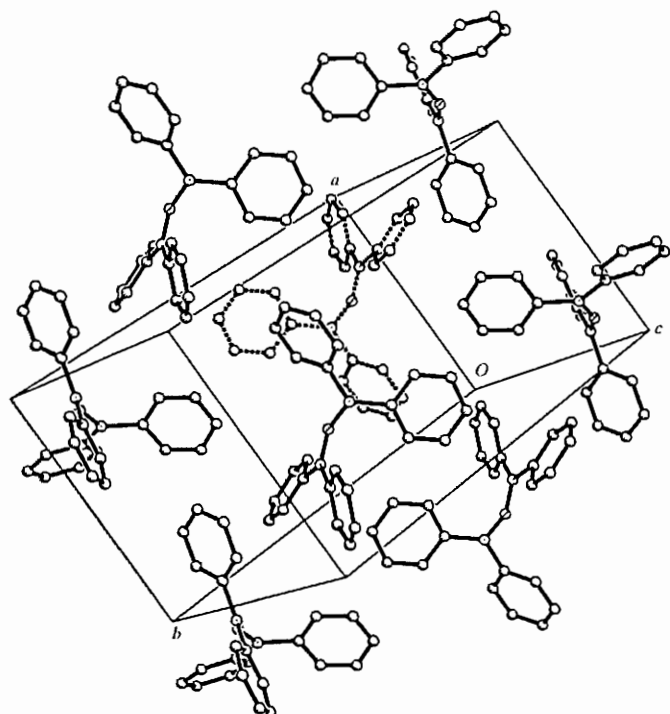
Figure 1

A perspective view of the title polymorph, showing the atom-numbering scheme [identical to that used for (*Ib*)]. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level and H atoms are shown as small spheres of arbitrary radii.

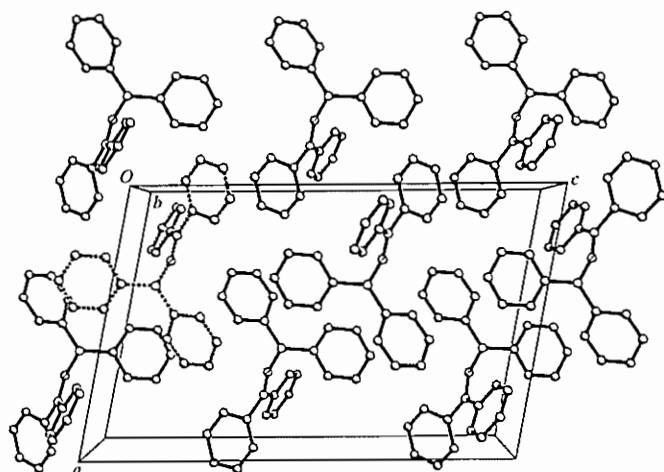
An analysis of short intermolecular distances in the crystal packing of both polymorphs shows only two notable short distances in (*Ib*) [ $C14 \cdots H8^i = 2.96 \text{ \AA}$  and  $C21 \cdots H2^{ii} = 2.93 \text{ \AA}$ ; symmetry codes: (i)  $x, y - 1, z$ ; (ii)  $x + 1, y, z$ ], whereas there



**Figure 2**  
A least-squares fit (fitting the B—O—B fragment and C13—C18 and C19—C24 phenyl rings) of (*Ia*) (full bonds) with (*Ib*) (open bonds); r.m.s. deviation for fitted atoms =  $0.103 \text{ \AA}$ .



**Figure 3**  
A packing diagram for (*Ia*), viewed approximately on to the (011) plane. H atoms have been omitted for clarity. The molecule drawn with dashed bonds has the same orientation as the molecule drawn with dashed bonds in Fig. 4.



**Figure 4**  
A packing diagram for (*Ib*), viewed on to the (101) plane. H atoms have been omitted for clarity. The molecule drawn with dashed bonds has the same orientation as the molecule drawn with dashed bonds in Fig. 3.

are five intermolecular C $\cdots$ H distances of less than  $3 \text{ \AA}$  in (*Ia*):  $C6 \cdots H15^i = 2.99 \text{ \AA}$ ,  $C3 \cdots H9^{ii} = 2.91 \text{ \AA}$ ,  $C10 \cdots H17^{iii} = 2.95 \text{ \AA}$ ,  $C17 \cdots H5^{iv} = 2.90 \text{ \AA}$  and  $C20 \cdots H2^v = 2.99 \text{ \AA}$  [symmetry codes: (i)  $2 - x, 1 - y, 1 - z$ ; (ii)  $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ ; (iii)  $\frac{3}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ ; (iv)  $x, -1 + y, -1 + z$ ; (v)  $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$ ]. In addition, there is one very short intermolecular H $\cdots$ H distance in polymorph (*Ia*) [ $H4 \cdots H22^{vi} = 2.40 \text{ \AA}$ ; symmetry code: (vi)  $1 + x, y, 1 + z$ ], for which there is no equivalent in polymorph (*Ib*). The differences in all these intermolecular contacts show that a single molecule is in a different environment in both structures.

A search of the Cambridge Structural Database (Version 5.28, November 2006, updated May 2007; Allen, 2002) for the fragment  $(C_{ar})_2B-O-B(C_{ar})_2$  shows just four entries, namely BUBXEB (Cardin *et al.*, 1983), BZBPER (Cynkier & Furmanova, 1980), DTBOPE (Aurivillius, 1974) and UCITEF, which is polymorph (*Ib*) (Lange *et al.*, 2002). It is worth noting that in all of these structures the B—O—B angle is wider than in polymorph (*Ia*) and the B—O bond lengths are shorter (Table 2), although the measurement temperatures of  $173 \text{ K}$  for (*Ia*) and  $190 \text{ K}$  for (*Ib*) are almost equal.

### Experimental

In an attempt to synthesize the borane (III) from  $FcHgCl$  (Fc is ferrocenyl;  $0.88 \text{ g}$ ,  $2.09 \text{ mmol}$ ) with  $Ph_2BBr$  ( $0.51 \text{ g}$ ,  $2.09 \text{ mmol}$ ) in hexane ( $45 \text{ ml}$ ) at  $195 \text{ K}$ , we obtained  $Ph_2B-O-BPh_2$ , (*Ia*), as a side product. X-ray quality crystals of the title compound were grown from hexane at  $248 \text{ K}$ .

#### Crystal data

$C_{24}H_{20}B_2O$   
 $M_r = 346.02$   
Monoclinic,  $P2_1/n$   
 $a = 10.1489 (11) \text{ \AA}$   
 $b = 19.2851 (16) \text{ \AA}$   
 $c = 10.1658 (11) \text{ \AA}$   
 $\beta = 100.286 (8)^\circ$

$V = 1957.7 (3) \text{ \AA}^3$   
 $Z = 4$   
Mo  $K\alpha$  radiation  
 $\mu = 0.07 \text{ mm}^{-1}$   
 $T = 173 (2) \text{ K}$   
 $0.19 \times 0.17 \times 0.17 \text{ mm}$

## Data collection

Stoe IPDSII two-circle diffractometer	3682 independent reflections
19779 measured reflections	2205 reflections with $I > 2\sigma(I)$
	$R_{int} = 0.062$

## Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.052$	244 parameters
$wR(F^2) = 0.111$	H-atom parameters constrained
$S = 0.95$	$\Delta\rho_{max} = 0.29 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
3682 reflections	$\Delta\rho_{min} = -0.13 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

**Table 1**

Comparison of the torsion angles ( $^\circ$ ) in the two polymorphs.

	(Ia)	(Ib)
O1—B1—C1—C2	158.3 (2)	-140.9
O1—B1—C7—C8	152.9 (2)	-167.5
B2—O1—B1—C1	155.6 (3)	156.9
B2—O1—B1—C7	-24.0 (5)	-26.4
B1—O1—B2—C13	-54.2 (4)	-59.1
B1—O1—B2—C19	130.2 (3)	126.3
O1—B2—C19—C20	-142.9 (2)	-135.3
O1—B2—C13—C18	-163.2 (2)	-167.1

**Table 2**

Comparison of the B—O—B angles ( $^\circ$ ) and B—O bond lengths ( $\text{\AA}$ ) for structures containing the fragment  $(C_{ar})_2B-O-B(C_{ar})_2$ .

The B—O bonds of each structure are in order, with the first column containing the shorter of the two B—O bonds.

Compound	B—O—B	B—O	B—O
BUBXEB	165.46	1.359	1.370
BZBPER	159.39	1.340	1.347
DTBOPE	152.63	1.358	1.358
UCITEF	152.69 (2)	1.345 (4)	1.349 (4)
(Ia)	147.34 (19)	1.367 (3)	1.372 (3)

H atoms were located in a difference map, but were positioned geometrically and refined using a riding model, with fixed bond lengths and individual displacement parameters [ $C-H = 0.95 \text{ \AA}$  and  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ ].

Data collection: *X-AREA* (Stoe & Cie, 2001); cell refinement: *X-AREA*; data reduction: *X-AREA*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1990); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *PLATON* (Spek, 2003) and *XP* in *SHELXTL-Plus* (Sheldrick, 1991); software used to prepare material for publication: *PLATON* and *SHELXL97* (Sheldrick, 1997).

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: SQ3095). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

## References

- Allen, F. H. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 380–388.
- Aurivillius, B. (1974). *Acta Chem. Scand. Ser. B*, **28**, 998–1002.
- Beck, H., Bolte, M., Wagner, G. & Egert, E. (1991). *MOMO*. University of Frankfurt, Germany. URL: [http://web.uni-frankfurt.de/fb14/ak\\_egert/html/momo.html](http://web.uni-frankfurt.de/fb14/ak_egert/html/momo.html).
- Cardin, C. H., Parge, H. E. & Wilson, J. W. (1983). *J. Chem. Res. (S)*, p. 93.
- Cynkier, I. & Furmanova, N. (1980). *Cryst. Struct. Commun.* **9**, 307–308.
- Kaufmann, L., Vitze, H., Bolte, M., Lerner, H. W. & Wagner, M. (2007). *Organometallics*, **26**, 1771–1776.
- Lange, T., Böhme, U. & Roewer, G. (2002). *Inorg. Chem. Commun.* **5**, 377–379.
- Scheibitz, M., Winter, R. F., Bolte, M., Lerner, H.-W. & Wagner, M. (2003). *Angew. Chem.* **115**, 954–957.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1991). *SHELXTL-Plus*. Release 4.1. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
- Spek, A. L. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 7–13.
- Stoe & Cie (2001). *X-AREA*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.

## **9.2 Vorträge auf wissenschaftlichen Tagungen**

### **9.2.1 Bortagung in St. Andreasberg**

09/2006: Vortrag auf der Borchemikertagung in St. Andreasberg  
Thema: „Probleme bei der Synthese von phenyl-substituierten Boranen“

### **9.2.2 ACS-Meeting in New Orleans**

04/2008: Vortrag auf dem Frühjahrskongress der American Chemical Society in New Orleans  
Thema: „Poly(ferrocenylene)s with tetracoordinated boron bridges“



### 9.3 Tabellarischer Lebenslauf

Name: Kaufmann  
Vorname: Linda  
Geboren am: 18.03.1981  
Geburtsort: Heidelberg  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig

#### Schule

1987 – 1991: Neckarschule  
Grundschule, Heidelberg  
1991 – 1996: Kurfürst-Friedrich-Gymnasium  
Altsprachliches Gymnasium, Heidelberg  
1996 – 2000: Lessing-Gymnasium  
Altsprachliches Gymnasium, Frankfurt am Main

#### Studium und Promotion

10/2000 – 08/2005: Chemie-Studium an der Goethe-Universität,  
Frankfurt am Main  
10/2002: Diplom-Chemiker-Vorprüfung  
08/2005: Diplom-Chemiker-Hauptprüfung;  
Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Matthias  
Wagner (Institut für Anorganische und Analytische Chemie)  
an der Goethe-Universität, Frankfurt am Main  
Thema: „Neuartige Ferrocen-basierte Bis(pyrazol-1-yl)-  
Liganden“  
09/2005 – 09/2008: Dissertation im Arbeitskreis von Prof. Dr. Matthias Wagner  
(Institut für Anorganische und Analytische Chemie)  
an der Goethe-Universität, Frankfurt am Main  
Thema: „Redoxaktive Lewisäure und gemischt-valente  
borverbrückte Oligo(ferrocenylene)“

#### Auszeichnungen und Stipendium

06/2003: Förderpreis der Dr. Albert Hloch-Stiftung  
11/2005: Procter & Gamble Diplom-Förderpreis  
04/2006 – 03/2007: Doktorandinnen-Stipendium des Hessischen Ministeriums  
für Wissenschaft und Kunst

#### 9.4 Eidesstattliche Versicherung

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

**„Redoxaktive Lewissäure und gemischt-valente  
borverbrückte Oligo(ferrocenylene)“**

selbständig angefertigt 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 16.10.2008

Linda Kaufmann

Linda Kaufmann

## 9.5 Erklärung

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

Frankfurt am Main, den 16.10.2008

Linda Kaufmann

Linda Kaufmann

## 9.6 Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von September 2005 bis September 2008 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Goethe-Universität Frankfurt am Main.

Allen voran danke ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Matthias Wagner, für die hervorragende Betreuung dieser Arbeit und für die stets gewährte größtmögliche Unterstützung. Durch Ihn habe ich eine facettenreiche Ausbildung genossen und akkurates wissenschaftliches Arbeiten erlernt.

Des Weiteren danke ich Herrn Dr. Hans-Wolfram Lerner für die wissenschaftliche Betreuung und seine konstruktiven Anregungen. Ferner danke ich allen, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Dr. Michael Bolte für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen und seine stete Hilfsbereitschaft,

Herrn Dr. Johannes G. Zimmermann und Herrn Reinhard Olbrich für die Unterstützung bei der Aufnahme der NMR-Spektren,

Frau Marianne Christof für die Durchführung der Elementaranalysen und Frau Ilona Prieß für die ESI-Messungen,

Herrn Prof. Dr. Rainer F. Winter und Markus Pichlmaier für die Hilfe bei den spektroelektrochemischen Messungen,

Herrn Prof. Dr. Rolfe H. Herber und Israel Nowik für die Messung der Mößbauer-Spektren und die Unterstützung bei deren Auswertung,

Herrn Prof. Dr. Frieder Jäkle für die Polymeranalytik,

dem Hessischen Ministerium für Wissenschaft und Kunst für die Gewährung eines Promotionsstipendiums,

der Willkomm-Stiftung und den Freunden und Förderern der Goethe-Universität Frankfurt am Main für die finanzielle Unterstützung für meine Reise zum ACS-Meeting in New Orleans,

Hannes Vitze und Frauke Schödel für die cyclovoltammetrischen Messungen,

David Eckensberger, Kai Ruth, Andreas Lorbach und Hannes Vitze für die Hilfe bei Computerproblemen,

allen ehemaligen und derzeitigen Mitgliedern des Arbeitskreises – im Besonderen Anna Schnurr, Kerstin Kunz und Manuela Müller für das angenehme Arbeitsklima und die freundschaftliche Zusammenarbeit,

meinem ehemaligen Semester für das kollegiale Miteinander

sowie David Eckensberger, Silke Koch, Sebastian Scheuermann und Diana Köbke für Ihre Freundschaft.

Mein größter Dank gilt meinem Freund Jan und meinen Eltern, die mich stets unterstützt haben und immer für mich da sind.

