Synthese und Charakterisierung
von
Kieselgel-Nanopartikeln mit Ferrocenmodifikation
und
einiger neuer N,N'-disubstituierter Ferrocenoylharnstoffderivate

DIPLOMARBEIT

dem Diplomprüfungsausschuß der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Bernd Schetter

Juni 2003

Synthese und Charakterisierung von Kieselgel-Nanopartikeln mit Ferrocenmodifikation und einiger neuer N,N'-disubstituierter Ferrocenoylharnstoffderivate

Hiermit versichere ich an Eides Statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe. Tübingen, im Juni 2003.

Mein Dank gilt:

-Prof. Dr. Bernd Speiser für die Bereitstellung eines Themas, bei dem ich mich vor Ergebnissen kaum retten konnte und das mir viel Freude bereitet hat. So ergiebige Themen für Diplomarbeiten dürften die absolute Ausnahme sein.

-Dem ganzen Arbeitskreis, **Wolfgang Märkle**, **Filip Novak**, **Dirk Ruff**, **Carsten Tittel** und **Kai Ludwig**, für das außerordentlich angenehme Arbeitsklima und die Geduld für die bei Synthesen unter Schutzgas nicht immer ganz vermeidbaren verdreckten Schutzgasschläuche. Insbesondere möchte ich mich bei Filip für die vielen Erklärungen zur Cyclovoltammetrie und die Hilfe die der Aufnahme von Cyclovoltammogrammen und bei Wolfgang für die Hilfe bei Computerproblemen, hauptsächlich verursacht durch Microsoft, bedanken.

-**Britta Rochier** für die Kekse und die Geduld mit der Rentenversicherungsnummer.

-**Prof. Dr. Klaus Albert** für die Bereitschaft, mich mit seiner Gerätschaft, insbesondere der Zentrifuge, arbeiten zu lassen.

-Dem Arbeitskreis Albert, für ein ebenfalls hervorragendes Arbeitsklima. Insbesondere gilt mein Dank hier **Gerd Fischer**, der mir die Technik Festkörperkernresonanz erklärt, so manches Spektrum aufgenommen und mir das Fingerspitzengefühl für die Synthese guter Kügelchen vermittelt hat.

-**Michael Barth**, **Jörg Bauer** und **Steffen Weik** für die Erklärung des ATR-IR-Spektrometers sowie der Mikrowelle und für manchen guten Ratschlag aus der kombinatorischen Chemie.

-Christian Herb für die Einrichtung eines Zugangs zum Kernresonanzgerät des Arbeitskreises von Prof. Dr. Martin E. Maier, ohne den es kaum möglich gewesen wäre wirklich zügig zu arbeiten.

-Dr. Johannes Gierschner danke ich für die Erklärung des UV-VIS-Spektrometers sowie für Erklärungen zur Lichtstreuung an kleinen Partikeln.

-Dorothea Adam danke ich für die Rasterelektronenmikroskopie.

-Dr. Markus Ströbele für das Überlassen und Erklären von der Software zur Kristallstrukturberechnung sowie für das explizite Vorrechnen einer Verbindung und das Aufsetzen der Kristalle.

-Meinem Kartellbruder **Michael Schlosser** für das Ausmerzen von Rechtschreibfehlern, die dazu neigten, sich über Nacht zu vermehren.

-Meiner Freundin **Ruth Schmitt** für die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme.

0 Inhaltsverzeichnis

0 Inhaltsverzeichnis 4
1 Einleitung 4
2 Problemstellung 7
3 Theoretische Grundlagen 8
3.1 Sphärische unporöse Kieselgelpartikel mit monodisperser Größenverteilung 8
3.2 Grundlagen der Festkörper-Kernresonanzspektroskopie 9
3.2.1 Schwierigkeiten bei der Aufnahme von Festkörper-Kernresonanzspektren 9
3.2.2 Aufnahme hochaufgelöster Festkörper-NMR-Spektren – Magic Angle Spinning 10
3.2.3 Hochleistungsentkopplung 11
3.2.4 Kreuzpolarisation (CP-NMR-Spektroskopie) 11
3.3 Cyclovoltammetrie 12
3.4 Modifizierung von Elektroden 13
3.5 Theorie der Lichtmikroskopie 14
3.6 Carbodiimide als Kupplungsreagenzien zur Amidherstellung 16
4 Ergebnisse und Diskussion 18
4.1 Porenlose sphärische Kieselgelpartikel mit annähernd mono-disperser Größenverteilung. 18
4.1.1 Herstellung 18
4.1.2 Charakterisierung 19
4.2 Beschichtung der Kieselgelpartikel mit Molekülen mit funktionellen Gruppen (Liganden) 22
4.2.1 Sukzessiver Aufbau des redoxaktiven Liganden auf dem Kieselgel 22
4.2.1.1 Aminopropylkieselgel 22
4.2.1.2 Funktionalisierung des Aminopropylkieselgels mit Ferrocen 24
4.2.2 Synthese des kompletten Liganden in Lösung und anschließende Befestigung auf dem Kieselgel 25
4.2.2.1 Synthese des Liganden 25
4.2.2.2 Charakterisierung des Liganden 28
4.2.2.3 Befestigung des Liganden auf dem Kieselgel 31
4.3 Spektroskopische Charakterisierung des redoxaktiv beschichteten Kieselgels 31
4.3.1 Kieselgel, bei welchem der Ligand komplett in Lösung synthetisiert wurde 31
4.3.2 Kieselgel, bei welchem der Ligand sukzessive auf dem Kieselgel aufgebaut wurde 33
4.4 Charakterisierung des redoxaktiv beschichteten Kieselgels durch cyclische Voltammetrie 34
4.4.1 Modifizierung einer Platinelektrode 34
4.4.2 Elektrochemische Untersuchung der modifizierten Elektrode 35
4.5 Synthese und Charakterisierung neuer Ferrocenoylharnstoff-derivate 40
4.5.1 Synthese 40

4.5.2 Charakterisierung 41
4.6 Linienverbreiterung und deren Vermeidung bei der ^{1}H-NMR-Spektroskopie von Ferrocenderivaten. 55
5 Experimenteller Teil 57
5.1 Chemikalien und Geräte 57
5.1.1 Cemikalien und Verbrauchsmaterial 57
5.1.2 Geräte 57
5.2 Synthesen und präparative Arbeiten 58
5.2.1 Sphärische unporöse Kieselgelpartikel 58
5.2.2 Lichtmikroskopischer Schnelltest zur Größenbestimmung der Kieselgelpartikel 58
5.2.3 Aminopropylkieselgel 58
5.2.4 N-(3-Triethoxysilyl)-propylferrocencarboxamid **4** 59
5.2.5 Kieselgel mit redoxaktiven Liganden 59
5.2.5.1 Anbinden des komplett in Lösung synthetisierten Liganden 59
5.2.5.2 Umsetzung von Aminopropylkieselgel mit Ferrocencarbonsäure 60
5.2.5.3 Umsetzung von Aminopropylkieselgel mit 1,1´-Ferrocendicarbonsäure 60
5.2.6 N,N´-Dicyclohexyl-N-ferrocenoylharnstoff **15** 60
5.2.7 N,N´-Diisopropyl-N-ferrocenoylharnstoff **16** 61
5.2.8 N,N´-Di-*tert*-butyl-N-ferrocenoylharnstoff **17** 62
5.2.9 N,N´-Di-*p*-tolyl-N-ferrocenoylharnstoff **20** 63
5.2.10 N´-*tert*-Butyl-N-ethyl-N-ferrocenoylharnstoff **19** und N-*tert*-Butyl-N´-ethyl-N-ferrocenoylharnstoff **18** 64
5.2.11 Einristallzucht zur Röntgenstrukturanalyse 65
5.2.12 Entlüftung des Kieselgeles zur Säulenchromatographie 65
5.2.13 Lösungsmittel 65
5.2.13.1 Dichlormethan für die Cyclovoltammetrie 65
5.2.13.2 Dichlormethan für die Synthese 66
5.2.13.3 Acetonitril 66
5.2.13.4 Toluol 66
5.2.13.5 Tetrahydrofuran (THF) 66
5.2.14 Cyclovoltammetrie 66
5.2.15 Modifizierung der Platinelektrode 67
6 Zusammenfassung 68
7 Literatur 69
8 Anhang 71
8.1 *R*-Werte und Auslenkungsparameter in der Kristallstrukturanalyse 71
8.2 Daten der Kristallstrukturanalysen 72

1 Einleitung

Auf Kieselgel aufgebrachte Interphasen stehen im Mittelpunkt der verschiedensten Forschungsrichtungen. So dient hauptsächlich poröses Kieselgel als Trägermaterial für maßgeschneiderte Trennphasen [1, 2, 3, 4], beispielsweise in der Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC). Weiter dienen zumeist poröse Kieselgele als vielseitiges Trägermaterial für katalytisch aktive Zentren. Solche Kieselgele lassen sich durch Filtration aus der Reaktionslösung entfernen, was beispielsweise die Rückgewinnung des Katalysators oft exorbitant vereinfacht. Dabei kann sich die Art der katalytischen Zentren innerhalb weiter Grenzen bewegen. Katalyse an mit Metalloxiden modifizierten Oberflächen von Kieselgelen [5] ist ebenso möglich wie metallorganische Katalysatoren in oder an einer Polymermatrix, mit welcher die Partikel ummantelt werden [6], um nur zwei Beispiele zu nennen. Kleinen Molekülen können in den engen Poren des Kieselgels spezielle geometrische Anordnungen zu den katalytisch aktiven Zentren aufgezwungen werden, womit selektiv ein gewünschter Reaktionsweg gegenüber Konkurrenzreaktionen bevorzugt werden kann [7]. Das Trägermaterial Kieselgel zeichnet sich dabei durch mechanische und chemische Stabilität aus [8, 9] und gestattet, da es selbst nicht organischer Natur ist, die Analytik und Charakterisierung der organischen Interphasen oft ohne Störung der analytischen Experimente.

Die Diffusion von Molekülen zu den aktiven Zentren auf der Oberfläche der funktionalisierten Kieselgelpartikel und wieder von ihnen weg ist dabei von zentraler Bedeutung [10] und oft geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtreaktion [11]. Diffusion ist auch einer der bestimmenden Parameter bei Elektrodenreaktionen [12]. Modifizierte Elektroden, d. h. Elektroden mit aufgebrachten Interphasen, spielen eine immer größer werdende Rolle in der Analytik. Sie könnten auch zur Charakterisierung modifizierter Kieselgelpartikel eingesetzt werden.

2 Problemstellung

Eine geeignete Untersuchungsmethode für Reaktionskinetiken und Diffusionsvorgänge bei Redoxreaktionen ist die Cyclovoltammetrie, und eine der dabei häufig verwendeten Vergleichssubstanzen ist das Ferrocen. So lag es nahe, eine redoxaktive Modellsubstanz für funktionalisiertes Kieselgel zu entwickeln, indem Ferrocen auf der Oberfläche des Kieselgels befestigt werden sollte. Um eine definierte und einfache Oberflächengeometrie zu erhalten, sollte als Trägermaterial ein unporöses Kieselgel mit monodisperser Größe und sphärischer Gestalt dienen. Um eine reproduzierbare Oberflächenbedeckung und eine hohe Stabilität der Modifizierung zu gewährleisten, sollte das Ferrocen dabei mit kovalenten Bindungen auf der Kieselgeloberfläche angebunden werden. Die so erhaltene Modellsubstanz sollte spektroskopisch mit den sich anbietenden Methoden Festkörperkernresonanz- und UV-VIS-Spektroskopie, mit Elektronenmikroskopie sowie elektrochemisch mit Hilfe der Cyclovoltammetrie untersucht und charakterisiert werden. Bei der Herstellung der Kieselgelpartikel mittels des Sol-Gel-Pozesses erschien es weiter erstrebenswert, eine schnelle, einfache und preiswerte Kontrolle der Partikelgröße und deren Monodispersität mit Hilfe der Lichtmikroskopie zu erreichen, wobei die Schwierigkeit der Kontrastierung der farblosen und transparenten Partikel zu überwinden war. Im Verlauf der Arbeit stellte sich die Herstellung einer Amidbindung aus Ferrocencarbonsäure und einem primären Amin unter milden Bedingungen mit Carbodiimiden als Kupplungsreagenz unerwartet als besonderes Problem heraus und ließ es sinnvoll erscheinen, die Reaktion zwischen Ferrocencarbonsäure und verschiedenen Carbodiimiden näher zu untersuchen.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Sphärische unporöse Kieselgelpartikel mit monodisperser Größenverteilung

Einheitlich sphärische Kieselgelpartikel mit verschiedenen Durchmessern zwischen 0,2 bis 1,2 µm lassen sich durch den Stöber-Prozeß, d. h. durch Hydrolyse von Tetraethoxysilan in Gegenwart von Ammoniumhydroxid im alkoholischen Medium unter streng definierten Konzentrationsverhältnissen der eingesetzten Edukte darstellen [13]. Dabei hängt die Größe der sphärischen Kieselgelpartikel stark von den Anfangskonzentrationen der Edukte[16] und den physikalischen Rahmenbedingungen Temperatur und Bewegung des Reaktionsgemisches ab.

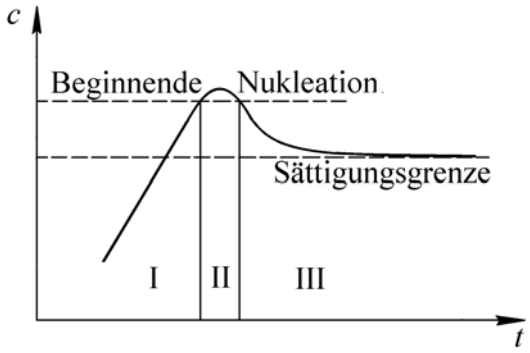
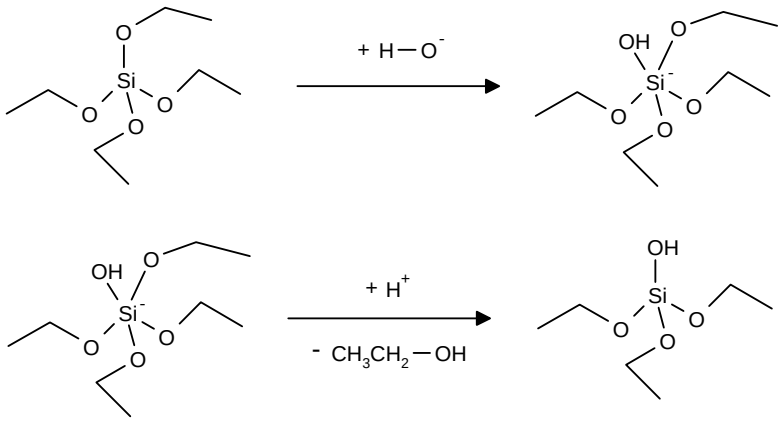


Fig. 1: Zeitliche Entwicklung der Konzentration an gelöstem Monomer. I: Anstieg der Konzentration durch Bildung von gelöstem Monomer, II: Nukleationsphase, III: Wachstumsphase.

Bei einer Partikelsynthese werden allgemein zwei Stufen durchlaufen: Zuerst erfolgt eine Nukleation (Keimbildung) und dann eine Wachstumsphase (Fig. 1). Für eine Keimbildung wird wegen der hohen Oberflächenenergie eine deutlich höhere Konzentration an Monomeren gebraucht als für das nachfolgende Wachstum, für das lediglich eine Konzentration knapp über der Sättigungsgrenze, welche der Löslichkeit großer Partikel entspricht, nötig ist. Für sehr kleine Partikel ist die Oberflächenenergie so



Schema 1: Hydrolyse des Tetraethoxysilans. In alkalischem Milieu verläuft die Hydrolyse über einen fünfbindigen Zwischenstoff.

ungünstig, daß die Moleküle trotz übersättigter Lösung lieber in Lösung bleiben und dennoch durch Fluktuationen entstandene Partikel wieder in Lösung gehen. Erst wenn eine kritische Partikelgröße überschritten wird, wachsen die Partikel weiter. Die Wahrscheinlichkeit, mit der diese kritische Größe überschritten wird, nimmt mit steigender Übersättigung zu. Die Hydrolyse von Tetraethoxysilan wird dazu verwendet, eine homogen und kontinuierlich steigende Konzentration an Silikat zu erzeugen, wie sie durch bloßes Zutropfen nie erreicht werden könnte. Schema 1 zeigt den Ablauf der Hydrolyse im alkalischen Milieu, welche über einen fünfbindigen Übergangszustand verläuft [14].

Tatsächlich verläuft die Partikelbildung beim Stöber-Prozeß noch viel komplizierter; größere Partikel mit sphärischer Gestalt entstehen wohl durch Verkleben vieler sehr kleiner Partikel, welche dann noch durch weitere Abscheidung von Kieselgel in sphärischen Schichten wachsen. Über eine Kern-Schalen-Natur der Partikel und kohlenstoffhaltige Verunreinigungen unbekannter Art wurde berichtet [15].

Diese Kieselgelpartikel können als Trägermaterial für vielfältige Anwendungen dienen, beispielsweise kunststoffummantelt als neuartige Trennphase in der HPLC für besonders schnelle Trennungen [16].

3.2 Grundlagen der Festkörper-Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanzspektroskopie ist eine der bedeutendsten analytischen Methoden in der Chemie; mit ihrer Hilfe können strukturelle und stöchiometrische Informationen gewonnen werden. Die Tatsache, daß die Probe während der Messung nicht zerstört oder verändert wird, macht die Methode besonders wertvoll. Durch die Einführung neuerer Techniken wie MAS (magic angle spinning) und Hochleistungsentkopplung ist es möglich geworden, auch von Festkörpern hochaufgelöste Spektren aufzunehmen, so daß sich diese Methode zur Untersuchung von Interphasen, welche auf der Oberfläche von Festkörpern verankert sind, anbietet [17, 18].

3.2.1 Schwierigkeiten bei der Aufnahme von Festkörper-Kernresonanzspektren

Aufgrund der thermischen Bewegung der Moleküle in Flüssigkeiten, welche schnell gegenüber den Lebensdauern der angeregten Kernspinzustände abläuft, werden alle richtungsabhängigen Wechselwirkungen zwischen dem Kernspin und seiner Umgebung herausgemittelt. Der Kern befindet sich zeitlich gemittelt in einem isotropen Raum, und die chemische Verschiebung δ_{iso} kann als ein Drittel der Spur des allgemein gültigen Verschiebungstensors (1) dargestellt werden, wodurch Linienbreiten von weniger als 1 Hz erhalten werden. Es gilt [18]:

$$\begin{vmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{vmatrix} \quad (1)$$

$$\sigma_{\text{iso}} = \tfrac{1}{3}\left(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}\right) \quad (2)$$

Dagegen befinden sich im Festkörper die Kerne in einer anisotropen Umgebung, weil die Beweglichkeit der Moleküle und damit der Kerne eingeschränkt ist; die chemische Verschiebung σ muß jetzt als Tensor formuliert werden, sie berechnet sich zu [18]

$$\sigma = \sigma_{\text{iso}} + \tfrac{1}{3}\sum_{i=1}^{3}\left(3\cos^2\Theta - 1\right)\sigma_{ii} \ . \quad (3)$$

Dadurch erhält man stark verbreiterte Signale (Chemical Shift Anisotropy, CSA). Weiterhin bereiten die anisotropen Wechselwirkungen der magnetisch aktiven Kerne untereinander Schwierigkeiten. Im Festkörper sind starke homo- und heteronukleare Dipol-Dipol-Kopplungen D wirksam, welche eine weitere Verbreiterung der Signale verursachen. Ihre Größe hängt vom gyromagnetischen Verhältnis γ der beteiligten Kerne sowie ihrem Abstand und der Orientierung der Kernverbindungslinie zum Feldvektor des angelegten Magnetfeldes mit der Flußdichte B_0 ab. Es gilt [18]:

$$D = \pm\frac{h}{2}\gamma_1\gamma_2\frac{1}{r^3}\left(\cos^2\Theta - 1\right) \quad (4)$$

Diese Dipol-Dipol-Wechselwirkungen führen zu sehr kurzen transversalen Relaxationszeiten T_2, wodurch Linienbreiten von mehreren kHz verursacht werden, mithin sogar überhaupt kein Signal mehr detektiert werden kann. Die Wechselwirkung der Quadrupolmomente von Kernen mit Kernspin $I > 1/2$ mit den elektrischen Feldgradienten der Elektronenhülle können zu Linienbreiten von mehreren MHz führen.

Die langen longitudinalen Relaxationszeiten T_2 im Festkörper, welche Sekunden bis Minuten dauern und mit der Abwesenheit hochfrequenter Fluktuationen des Magnetfeldes erklärbar sind, beschränken weiter die Geschwindigkeit bei Techniken, die durch wiederholtes Einstrahlen von Pulsen, Registration der FIDs und Summation der erhaltenen Spektren die Signalintensität steigern.

3.2.2 Aufnahme hochaufgelöster Festkörper-NMR-Spektren – Magic Angle Spinning

Eine Lösung der oben angesprochenen Probleme bietet das Magic Angle Spinning (MAS). Im Festkörper bewirken Dipol-Dipol-Feldgradienten-Wechselwirkungen und die Anisotropie der chemischen Verschiebung eine extreme Verbreiterung der Signale. Die Winkelabhängigkeit

der chemischen Verschiebung δ und der dipolaren Kopplung D kommen in dem Term $(3\cos^2\vartheta - 1)$ in Gleichung (3) und (4) zum Ausdruck.

Dabei beschreibt ϑ den Winkel zwischen der Achse, um welchen man die Probe beim MAS [19] rotiert, und dem Feldvektor des von außen angelegten Magnetfeldes mit der Flußdichte B_0. Der Term $(3\cos^2\vartheta - 1)$ wird für den magischen Winkel (magic angle) von 54,7° gleich Null, womit das Festkörperspektrum dann prinzipiell dem Lösungsspektrum entspricht. Die Rotationsgeschwindigkeit sollte mindestens so hoch gewählt werden wie die Verschiebungsanisotropie der untersuchten Kerne, also im Normalfall zwischen 3 und 10 kHz.

3.2.3 Hochleistungsentkopplung

Mit Hilfe der Hochleistungsentkopplung können heteronukleare Wechselwirkungen zwischen dem Heterokern und den Protonen eliminiert werden, indem man während der Aufnahme des FID ein leistungsstarkes Frequenzband einstrahlt, welches den Bereich der chemischen Verschiebung der Protonen abdeckt, wodurch eine Sättigung der Kernspinübergänge der Protonen erreicht wird. Dadurch lassen sich quantitative Aussagen über die Signalintensitäten des Heterokernes machen [20].

3.2.4 Kreuzpolarisation (CP-NMR-Spektroskopie)

Die von Hartmann und Hahn [21] in die NMR-Spektroskopie eingeführte Kreuzpolarisation, bei der ein Magnetisierungstransfer von den empfindlicheren Protonen auf schwerere Atomkerne wie ^{13}C, ^{29}Si oder ^{31}P stattfindet, löst das Problem der langen T_1-Relaxationszeiten im Festkörper. Dadurch verkürzen sich zum einen die Wartezeiten zwischen den Pulsen, da nur noch die T_1-Relaxationszeiten der Protonen von Bedeutung sind, zum anderen kann ein Empfindlichkeitsgewinn erreicht werden, der vom Quotienten der gyromagnetischen Verhältnisse von Proton und zu messendem Atomkern abhängt. Beispielsweise beträgt im Falle des Magnetisierungstransfers auf ^{13}C das Verhältnis etwa vier. Allerdings ist eine Quantifizierung der Anzahl der gemessenen Kerne schwierig, da Kerne in unterschiedlicher Umgebung ein unterschiedliches Kreuzpolarisationsverhalten zeigen: Je nach Beweglichkeit des Strukturelements und Anzahl der umgebenden Protonen fällt die Kreuzpolarisation unterschiedlich stark aus.

3.3 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie ist durch Anlegen einer Dreieckspannung an die Arbeitselektrode (Fig. 2) und Registrierung des resultierenden Stromstärke-Potentialdiagrammes (Fig. 3) charakterisiert [22]. Üblicherweise beträgt die Spannungsvorschubgeschwindigkeit, d. h. die Geschwindigkeit der Potentialvariation $v = dE/dt$ zwischen 0,05 V/s und 1000 V/s [12], in besonderen Fällen aber auch bis über 1 MV/s [23]. Fig. 4 zeigt das Schaltbild der

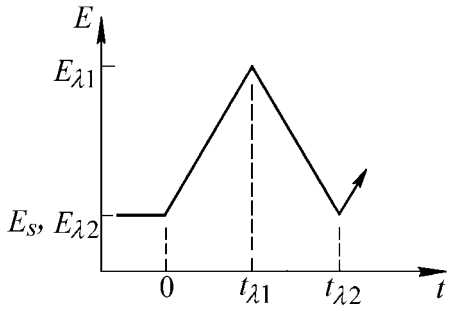


Fig. 2: Zeitlicher Verlauf der angelegten Spannung.

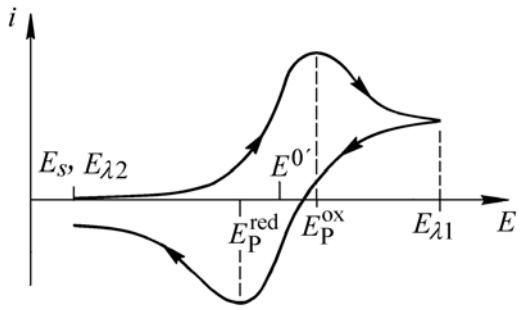


Fig.3: Resultierendes Cyclovoltammogramm.

Meßanordnung. Die Referenzelektrode, welche dicht vor die Arbeitselektrode gebracht wird, dient dazu den Spannungsabfall im Elektrolyten zu eliminieren. Zwischen ihr und der Arbeitselektrode wird stromlos die Potentialdifferenz gemessen. Wenn sich im untersuchten Elektrolyten ein Redoxpaar

$$\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + e^-$$

mit $E^{0'}$ als dazugehörendem Standardpotential innerhalb des gewählten Spannungsintervalles mit E_s als Startpotential und E_Λ als Umkehrpotential befindet, spielen sich dabei zwischen $t = 0$ und $t = t_\Lambda$ folgende Reaktionen ab: Anfangs ist die Konzentration der oxidierten Spezies $c(\text{Ox}) = 0$. Wenn das angelegte Potential steigt und sich dem Oxidationspotential der reduzierten Spezies nähert, steigt der anodische Strom bis zum Erreichen des Maximums (Peakstrom i_P) beim Peakpotential E_P^{ox} stark an. Bald nachdem das angelegte Potential das Oxidationspotential überschritten hat, wird die Stromstärke wieder geringer, da sich die reduzierten oxidierbaren Teilchen Red in der Nähe der Elektrode verknappen (Konzentrationspolarisation). Nach dem Erreichen des Umkehrpotentials wird das Spannungsintervall in die andere Richtung durchlaufen. Nun befindet sich in der Nähe der Elektrode eine große Zahl an reduzierbaren oxidierten Teilchen Ox. Nach Durchlaufen von

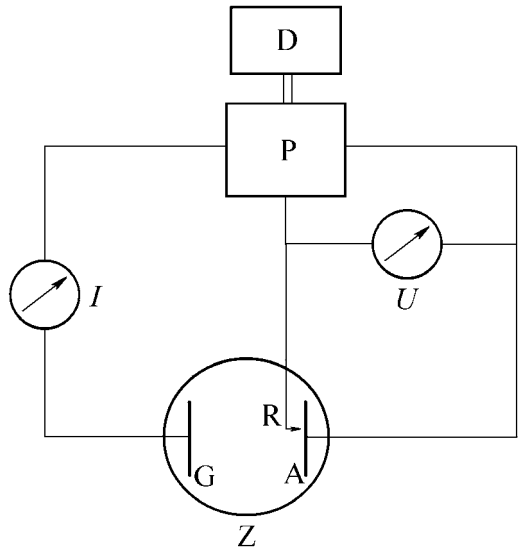


Fig. 4: Schaltbild. Z: Zelle, A: Arbeits-elektrode, R: Referenzelektrode, P:Potentio-stat, D: Dreieckspannungsgenerator.

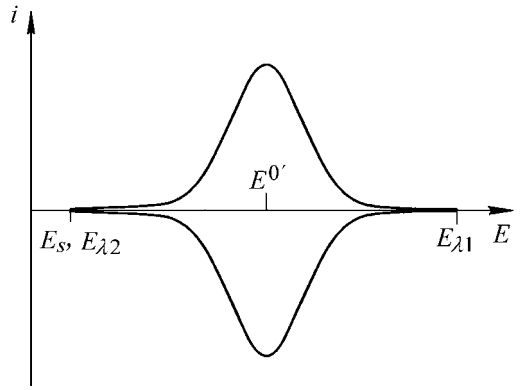


Fig. 5: Wenn sich die redoxaktiven Substanzen direkt auf der Oberfläche befinden, erhält man Cyclovoltammogramme, die zur E-Achse symmetrisch sind

$E^{0'}$ verschiebt sich das Gleichgewicht an der Elektrodenoberfläche wieder zugunsten von Red und ein rasch steigender kathodischer Strom wird registriert, bis alle reduzierbaren Teilchen Ox in der Nähe der Elektrode verbraucht sind und die Stromstärke aufgrund dieser Verarmung der Ladungsträger wieder sinkt. Werden mehrere Zyklen durchfahren, wiederholen sich die Vorgänge. Geht bei Durchlaufen eines Zyklus Substanz des Redoxpaares verloren, beispielsweise durch Folgereaktionen der reduzierten Spezies, werden die registrierten Signale von Zyklus zu Zyklus schwächer. Dieses Beispiel demonstriert, daß sich also mit der Cyclovoltammetrie nicht nur Aussagen über thermodynamische Daten einer Reaktion machen sondern auch Reaktionskinetiken untersuchen lassen [24]. Befinden sich die redoxaktiven Substanzen in unmittelbarer Nähe der Elektrode, wenn sie also beispielsweise als Adsorbat an der Elektrode haften oder kovalent an ihr angebunden sind (modifizierte Elektroden), wird keine Diffusion benötigt, damit die Redoxreaktion stattfinden kann und ein Strom fließt. Ferner ist in diesem Fall die Ladungsmenge, welche zur Reduktion oder Oxidation der redoxaktiven Substanz nötig ist, durch die Substanzmenge auf der Oberfläche festgelegt und beschränkt. Dies führt zu dem in Fig. 5 dargestellten charakteristischen Aussehen des Cyclovoltammogrammes. Aber auch hier sind je nach Vorliegen unterschiedlicher Adsorptionsisothermen Variationen möglich [22].

3.4 Modifizierung von Elektroden

Die ersten Versuche, Elektroden zu modifizieren, wurden in den siebziger Jahren unternommen [25, 26]. Seitdem haben die modifizierten Elektroden vor allem in der

elektrochemischen Analytik ein weites Anwendungsfeld gefunden; durch die in weiten Grenzen variierbare molekulare Architektur der Elektrodenoberfläche ist es beispielsweise möglich geworden, selektiv eine Komponente neben strukturell ähnlichen zu erkennen [27]. Die Art der Modifikation ist dabei von sehr unterschiedlicher Natur, molekulare Adsorbate [28] sind ebenso bekannt wie kovalent an die Oberfläche angebundene Monolagen [29]. Während des letzten Jahrzehntes wurde vermehrt nach einfacheren Methoden gesucht, redoxaktive Materialien auf der Elektrodenoberfläche zu immobilisieren, beispielsweise durch abrasives Aufreiben eines redoxaktiven Festkörpers auf die Elektrode [30, 31]. Eine aktuelle Entwicklung stellt das Aufbringen von Mikrotröpfchen (microdroplets) [32] und Dendrimeren [33] dar.

3.5 Theorie der Lichtmikroskopie

Die numerische Apertur *N.A.* eines optischen Systems ist eine dimensionslose Zahl, welche das Auflösungsvermögen, also die Fähigkeit, zwei benachbarte Linien getrennt abzubilden, bestimmt. Sie berechnet sich aus den geometrischen Daten des Systems, im Falle des Lichtmikroskops aus denen des Objektivs und des Kondensors. Es gilt

$$N.A. = n \cdot \sin \alpha, \tag{5}$$

wobei n der minimale Brechungsindex des Mediums zwischen abzubildendem Objekt und Frontlinse des optischen Systems und α der halbe Öffnungswinkel des optischen Systems ist (Fig. 6). Das Auflösungsvermögen D ist von der numerischen Apertur und der Wellenlänge des verwendeten Lichtes abhängig. Es gilt

$$D = \lambda / N.A. . \tag{6}$$

Dies ist nach E. Abbe [34] darin begründet, daß zumindest das vom Objekt, welches als Beugungsgitter angenommen wird, erzeugte 1. Nebenmaximum vom Objektiv eingefangen werden muß, um Informationen über den Abstand der Linien des Gitters zu erhalten. Wird nun zur Beleuchtung des Objektes statt eines parallelen Lichtbündels ein weit geöffneter Lichtkegel verwendet, welcher durch den unterhalb des Objektes geschalteten Kondensors erzeugt wird, kann das Auflösungsvermögen auf das doppelte gesteigert werden, da es genügt, daß eines der beiden Nebenmaxima 1. Ordnung vom Objektiv eingefangen wird (Fig. 7). Es gilt dann

$$D = \lambda / 2\, N.A. . \tag{7}$$

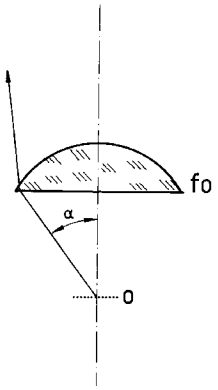


Fig. 6: Strahlengang ohne Kondensor.
o: Objekt („Gitter"),
α: halber Öffnungswinkel,
fo: Frontlinse des Objektivs.

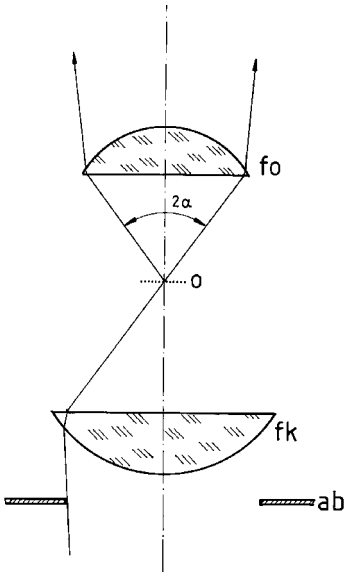


Fig. 7: Strahlengang mit Kondensor.
fk: Frontlinse des Kondensors,
ab: Aperturblende.

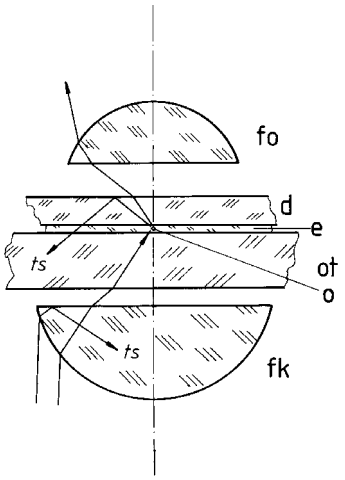


Fig. 8: Strahlengang ohne Immersionsöl.
d: Deckglas,
e: Eindeckmittel,
ot: Objektträger,
ts: totalreflektierter Strahl.

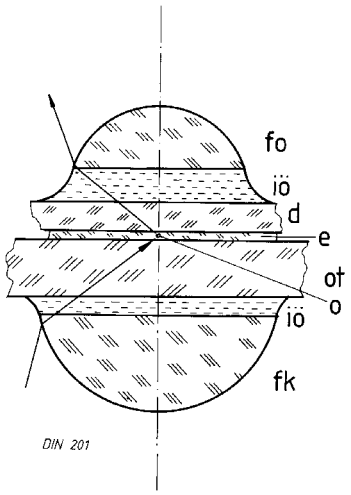


Fig. 9: Strahlengang mit Immersionsöl.
iö: Immersionsöl.

Die Verwendung von Immersionsöl ermöglicht höhere Öffnungswinkel, da die Totalreflexion am Deckglas verhindert wird; es können somit Strahlen aus dem Deckglas und dem Kondensor austreten und ins Objektiv gelangen, welche ohne Anwendung von Immersionöl totalreflektiert würden (Fig. 8, Fig. 9).

Somit berechnet sich für ein Objektiv höchster Apertur (*N.A.* bis 1,4) bei sichtbarem Licht mit der Wellenlänge $\lambda = 550$ nm ein Auflösungsvermögen von 200 nm. Diese Grenze ist in

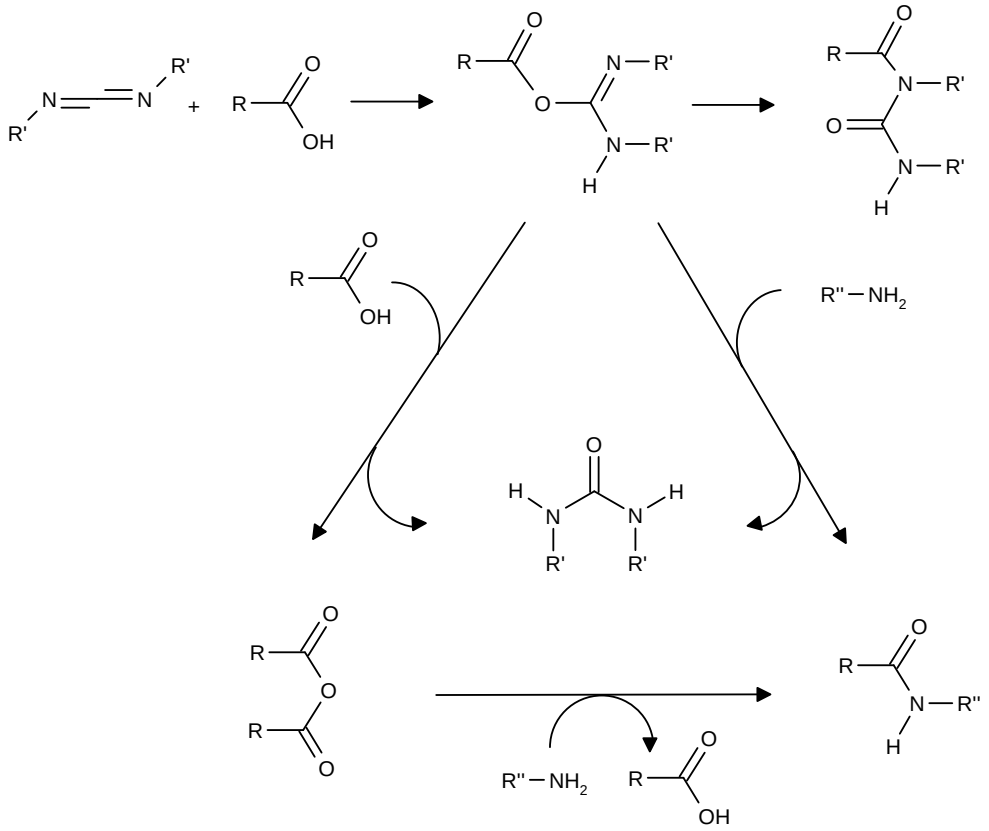
modernen Mikroskopoptiken auch praktisch erreicht worden, z. T. mit Ebnung des Gesichtsfeldes und Korrektion der chromatischen Aberration für drei Wellenlängen des sichtbaren Bereichs.

Die gleiche Beschränkung des Auflösungsvermögens durch die Wellenlänge der Strahlung und die Apertur des Systems gilt auch für die Elektronenmikroskopie.

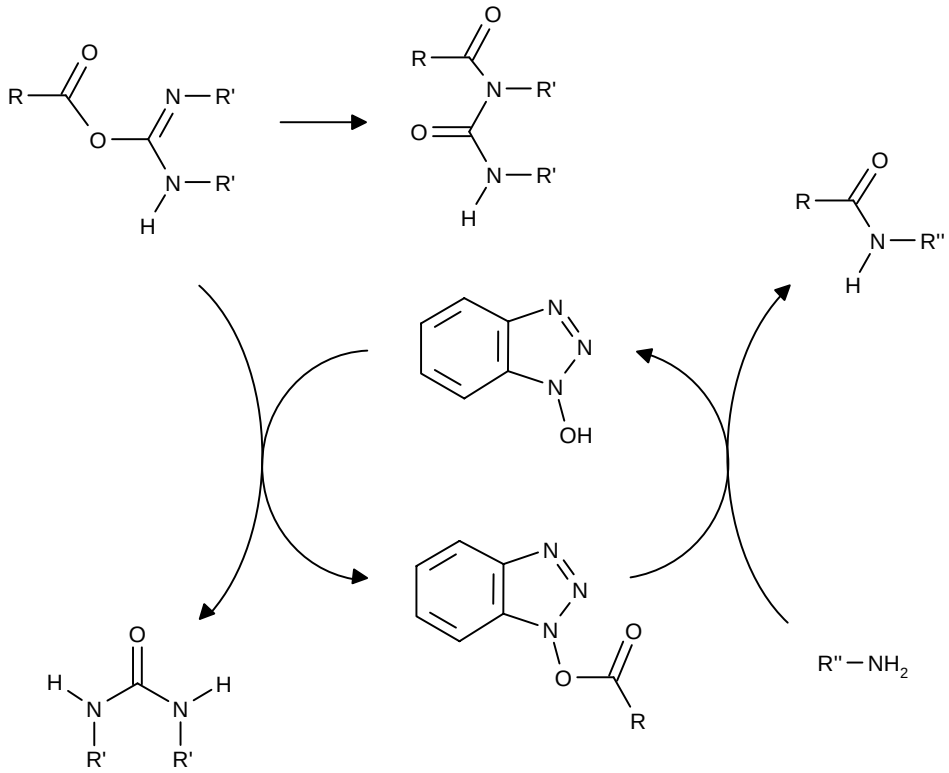
3.6 Carbodiimide als Kupplungsreagenzien zur Amidherstellung

Carbodiimide dienen als Kupplungsreagenzien bei der Bildung von Amiden direkt aus der Carbonsäure und einem Amin unter besonders milden Bedingungen.

Normalerweise reagieren Carbodiimide mit Carbonsäuren in einer Additionsreaktion zu reaktionsfähigen O-Acylisoharnstoffen, die sich dann entweder mit der Aminogruppe des Reaktionspartners umsetzen oder mit einem weiteren Molekül Carbonsäure ein symmetrisches Anhydrid bilden, das dann mit der Aminkomponente zum Amid reagiert (Schema 2). Daneben wird gelegentlich, besonders bei α,β-ungesättigten Carbonsäuren, eine Umlagerung der O-Acylisoharnstoffe zu N-Acylharnstoffen beobachtet, was unerwünscht ist, da diese nicht mehr acylierend wirken. In diesen Fällen haben sich Benzotriazole wie das



Schema 2: Reaktionen und Nebenreaktion bei der Amidbildung mit Carbodiimid als Kupplungsreagenz.



Schema 3: HOBT als Acyltransferierungsreagenz zur Vermeidung der Umlagerung zu N-Acylharnstoffderivaten.

HOBT als Reaktionsbeschleuniger bewährt. Das Benzotriazol wirkt dabei als Acyltransferierungsreagenz (Schema 3); diese Reaktion tritt in Konkurrenz mit der Umlagerungsreaktion. Dadurch werden Amide in hohen Ausbeuten erhalten [35].

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Porenlose sphärische Kieselgelpartikel mit annähernd monodisperser Größenverteilung.

4.1.1 Herstellung

Die als Trägermaterial für die redoxaktive Interphase dienenden Kieselgelpartikel wurden nach dem Sol-Gel-Prozeß nach Stöber hergestellt. Wenn die Reaktionsparameter richtig gewählt werden, fällt das Kieselgel hierbei in der gewünschten sphärischen Form und engen Größenverteilung an (Fig. 10). Besonders wichtig ist es dabei, die Reaktionsmischung

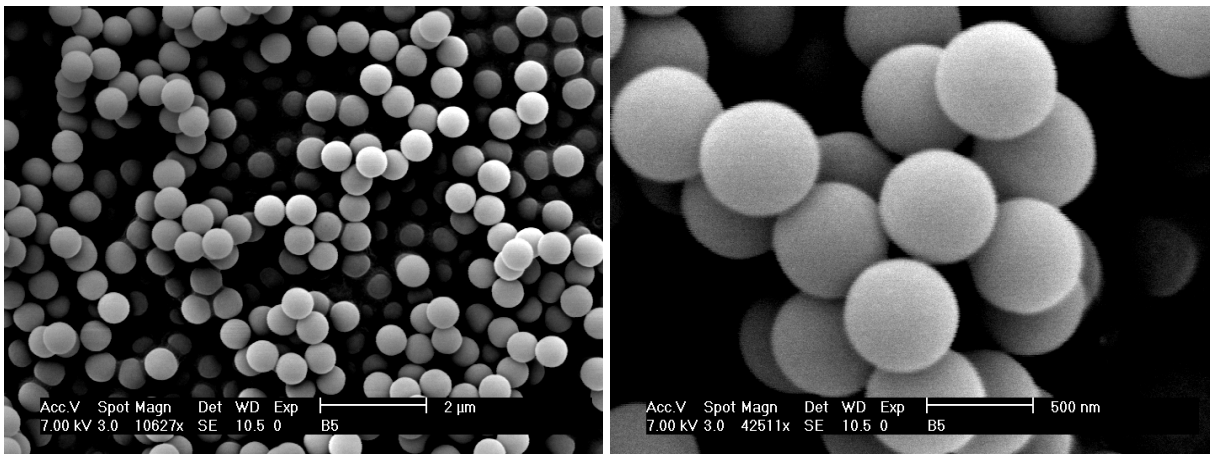


Fig. 10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Kieselgelpartikel. Bei ausreichendem Rühren fielen die Kieselgelpartikel in sphärischer Gestalt und mit monodisperser Größenverteilung an.

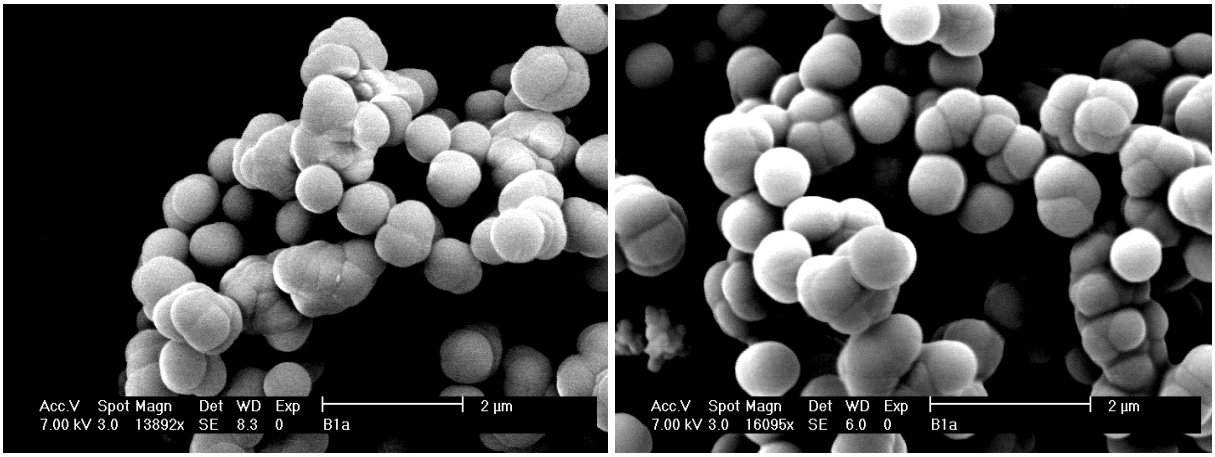


Fig. 11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Kieselgelpartikel. Bei unzureichendem Rühren neigten die Kieselgelpartikel zum Verklumpen.

ausreichend zu rühren. Wurde beim Sol-Gel-Prozess nicht ausreichend gerührt, neigten die Partikel während des Wachstums zum Verklumpen (Fig. 11), was das Kieselgel als Trägermaterial mit definierten Bedingungen unbrauchbar macht. Auf den Klumpen sind dabei deutlich die sphärischen Teilbereiche der einzelnen verwachsenen Partikel zu erkennen, woraus man schließen kann, daß die Verklumpung erst ab einer gewissen Partikelgröße stattfindet. Tatsächlich wird bei der Synthese wesentlich kleinerer Partikel kein Verklumpen festgestellt, auch wenn auf das Rühren verzichtet wird [36]. Die Größe, bei welcher die Verklumpung einsetzt, ist aber unbekannt.

4.1.2 Charakterisierung

Zur rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung wurden die Partikel, wie bei allen Isolatoren üblich, mit Gold besputtert, um Aufladungen, welche beim Abrastern mit dem Elektronenstrahl zu Bildverzerrungen führen, zu vermeiden. Da dies teuer, und die elektronenmikroskopische Untersuchung ein zeitintensiver und umständlicher Prozeß ist, wurden die Partikel lichtmikroskopisch untersucht. Dadurch war es möglich, innerhalb von Minuten zuverlässige Aussagen über die ungefähre Größe zu machen sowie die Monodispersität der Größe nachzuweisen. Die notwendige Kontrastierung der farblosen Partikel erfolgte mit Tusche. Fig. 12 zeigt lichtmikroskopische Abbildungen der Kieselgelpartikel bei maximaler optisch im visuellen Bereich erreichbarer Auflösung im Hellfeld. Die Zwischenräume der Partikel sind mit Tusche ausgefüllt, so daß dieselben hell auf dunklem Grund erscheinen. Die Rußpartikel der Tusche werden dabei optisch nicht aufgelöst.

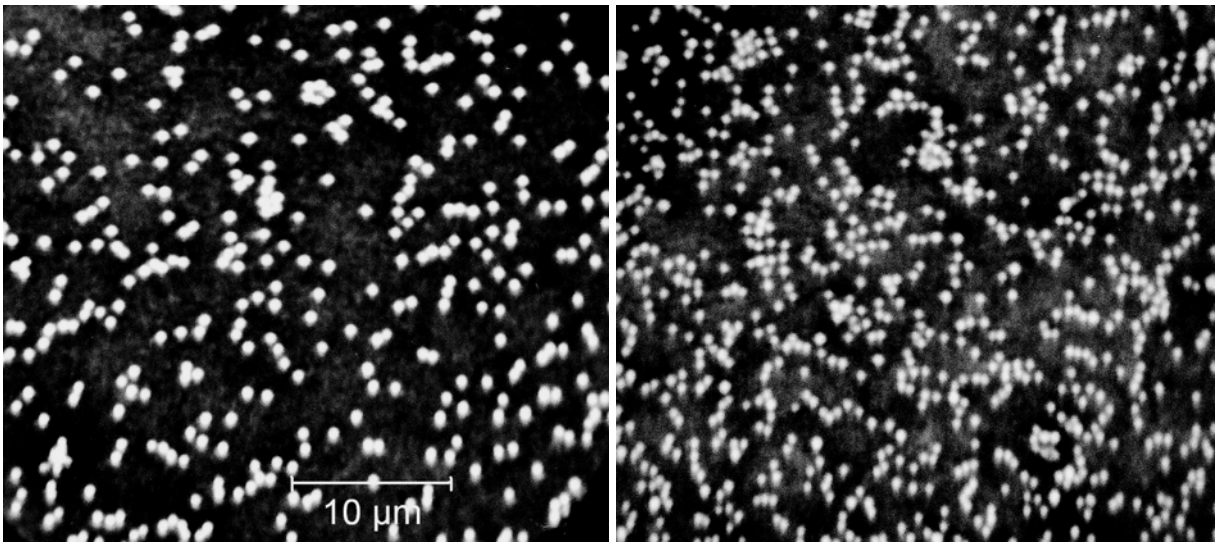


Fig. 12: Lichtmikroskopische Abbildung der Kieselgelpartikel. Es wurde ein achromatisches 100:1 Ölimmersionobjektiv mit der numerischen Apertur 1,30 und ein immergierter Kondensor der gleichen Apertur verwendet.
Links: Partikel mit 800 nm Durchmesser.
Rechts Partikel mit 500 nm Durchmesser.

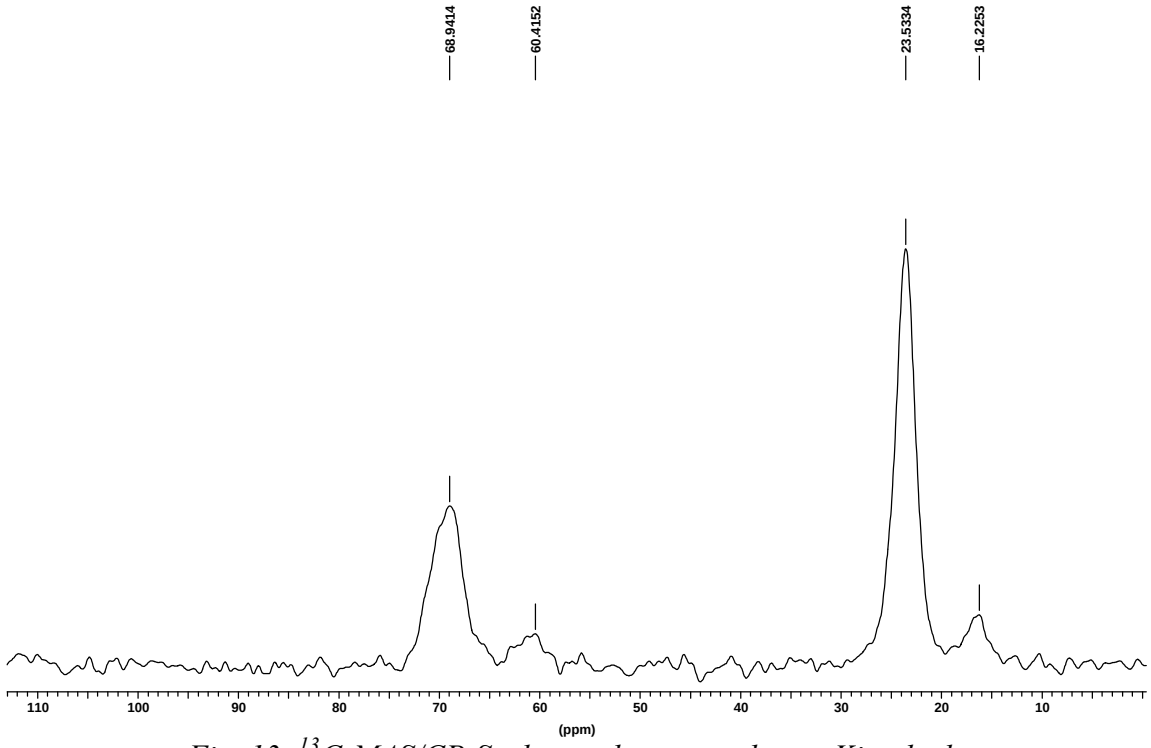


Fig. 13: ^{13}C-MAS/CP-Spektrum des gewaschenen Kieselgels.

Die Kieselgelpartikel fielen beim Sol-Gel-Prozess in verunreinigter Form an. Im ^{13}C-MAS/CP-NMR-Spektrum (Fig. 13) sind zwei relativ intensive Signale von Isopropanol bei einer Verschiebung von 23,5 ppm und 69 ppm zu erkennen; das Isopropanol diente als

Lösungsmittel beim Sol-Gel-Prozess. Ferner sind zwei weitere Signale bei einer Verschiebung von 16 ppm und 60 ppm zu erkennen. Da diese Signale sehr intensitätsschwach sind ist es nicht möglich zu entscheiden, ob sie von Ethanol, entstanden durch die Hydrolyse

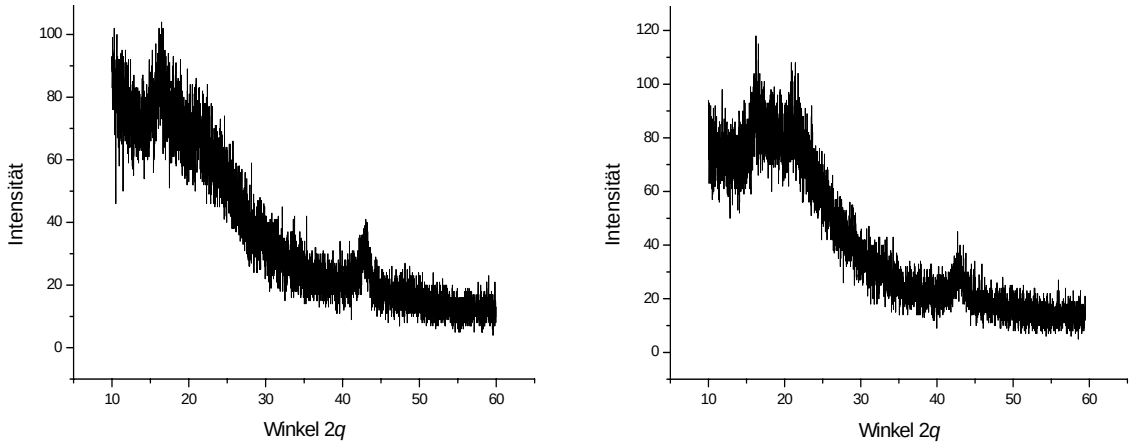


Fig. 14: Röntendiffraktogramme vor (links) und nach dem Glühen bei 600° C (rechts). Die Probe ist röntgenamorph geblieben.

des Tetraethoxysilans, oder von nicht hydrolysiertem Tetraethoxysilan herrühren. Diese Verunreinigungen ließen sich nicht durch mehrmaliges Waschen mit bidest. Wasser, Isopropanol, Toluol und Hexan mit anschließender Trocknung bei 200° C entfernen. Daher kann man davon ausgehen, daß die Verunreinigungen fest im Inneren der Kieselgelpartikel während des Sol-Gel-Prozesses eingebaut werden. Nach viertägigem Glühen bei 600° C unter Luftzutritt im Röhrenofen konnten dagegen durch ^{13}C-MAS/CP-NMR-Spektroskopie selbst nach Summation der FIDs von 10^5 Pulsen keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden. Was mit den organischen Verunreinigungen während des Glühprozesses passierte blieb unerforscht. Reines Abdampfen ist ebenso denkbar wie Pyrolyse zu elementarem Kohlenstoff (Graphit), welcher durch die langen Relaxationszeiten seiner Kohlenstoffkerne im NMR nicht mehr erkannt werden kann, sowie Wasserstoff und Wasser, oder Verbrennung unter Sauerstoffzutritt durch Diffusion.

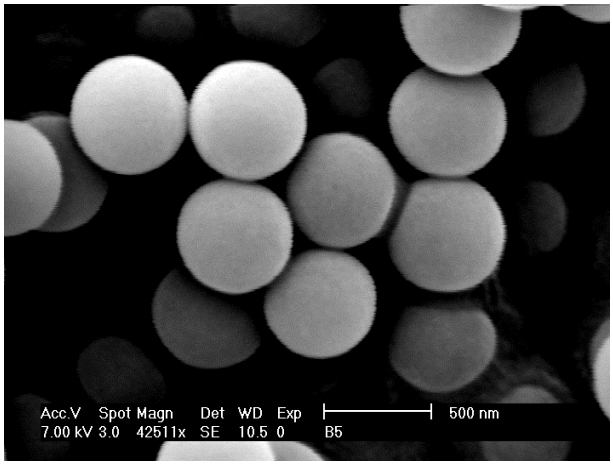


Fig. 15: Rasterelektronenmikroskopische Kieselgelpartikel nach dem Glühen. Es ist keine Veränderung der Geometrie zu erkennen.

Daß beim Glühen keine Phasenumwandlung der amorphen Kieselgelpartikel erfolgt, wurde durch Röntgendiffraktometrie nachgewiesen. Fig. 14 zeigt das Pulverdiffraktogramm des

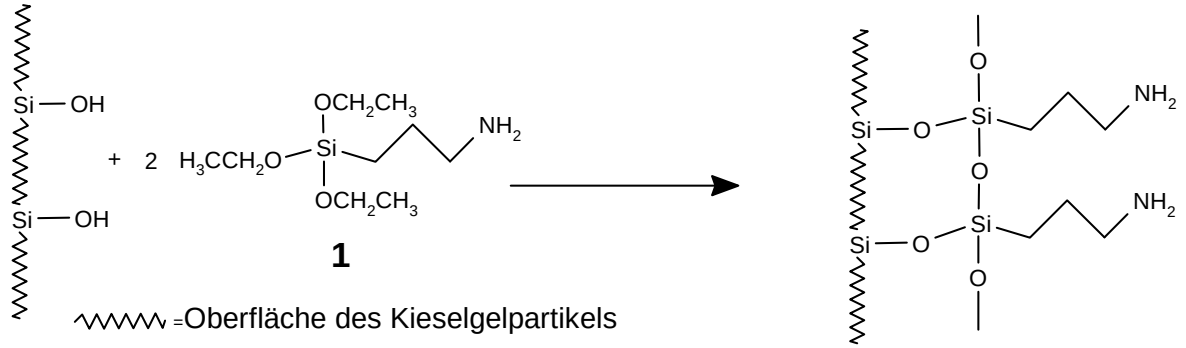
Kieselgels vor und nach dem Glühen. Es ist lediglich die typische Grundlinie zu erkennen. Würde eine Phasenumwandlung zu einer der thermodynamisch stabileren kristallinen Quarzmodifikationen stattfinden, würden deren Beugungsreflexe auftreten.
Ferner wurde durch Rasterelektronenmikroskopie gezeigt, daß die Gestalt der Partikel durch das Glühen nicht verändert wurde (Fig. 15).

4.2 Beschichtung der Kieselgelpartikel mit Molekülen mit funktionellen Gruppen (Liganden)

4.2.1 Sukzessiver Aufbau des redoxaktiven Liganden auf dem Kieselgel

4.2.1.1 Aminopropylkieselgel

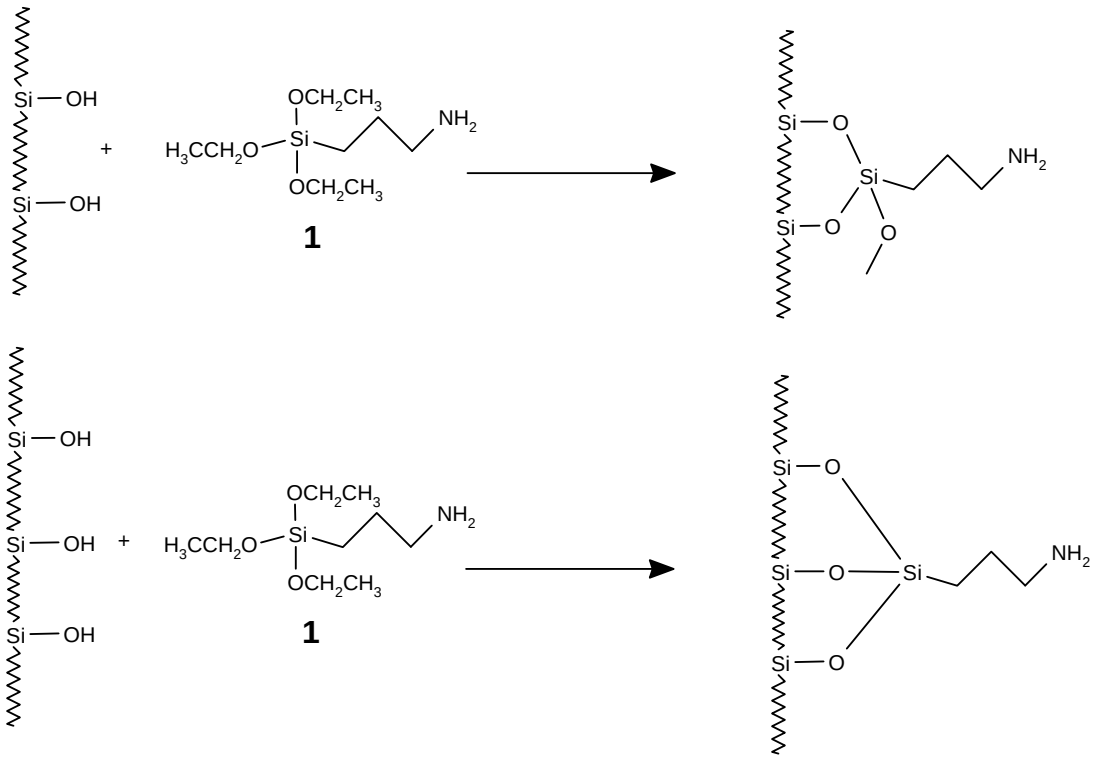
Als Spacer mit funktioneller Gruppe wurde 3-(Triethoxysilyl)-propylamin **1** verwendet. Dieses kann über Si-O-Si-Bindungen an der Oberfläche des Kieselgels befestigt werden,



Schem. 4: Reaktionsschema zur Herstellung von Aminopropylkieselgel durch Reaktion von 3-(Triethoxysilyl)-propylamin **1** *mit den Silanolgruppen der Kieselgeloberfläche.*

indem Silanolgruppen der Kieselgeloberfläche das Siliciumatom des 3-(Triethoxysilyl)-propylamins **1** angreifen und Ethoxygruppen abgespalten werden. Das Reaktionsprodukt, Aminopropylkieselgel, ist sehr stabil. Über die Aminogruppe am freien Ende des Spacers können stabile Amidbindungen zu dem funktionellen organischen Molekül ausgebildet werden (Schema 4, Schema 5). Die spektroskopische Untersuchung dieses Aminopropylkieselgels gestaltet sich aufgrund der geringen Substanzmengen, welche auf der Oberfläche des Kieselgels Platz finden, schwierig. Die ^{13}C-CP/MAS-Spektren sind stark verrauscht und Signale können nicht eindeutig erhalten werden. Ob das 3-(Triethoxysilyl)-propylamin **1** mit einer, zwei oder drei Hydroxylgruppen der Kieselgeloberfläche reagiert, konnte nicht entschieden werden. Für den ersteren Fall kann man annehmen, daß die Hydrolyse der beiden freien Ethoxygruppen eine Quervernetzung

durch zweidimensionale Polykondensation der Silanmoleküle auf der Oberfläche ermöglicht, wie in Schema 4 gezeigt. Dieses Problem der unterschiedlichen Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, v. a. der Einfluß von Wasser bei der Reaktion, wurde bereits an porösem Kieselgel untersucht [37]. Dieses kann aufgrund der ungleich größeren Oberfläche etwa 100 mal so viel Substanz binden, was die Analytik wesentlich vereinfacht.

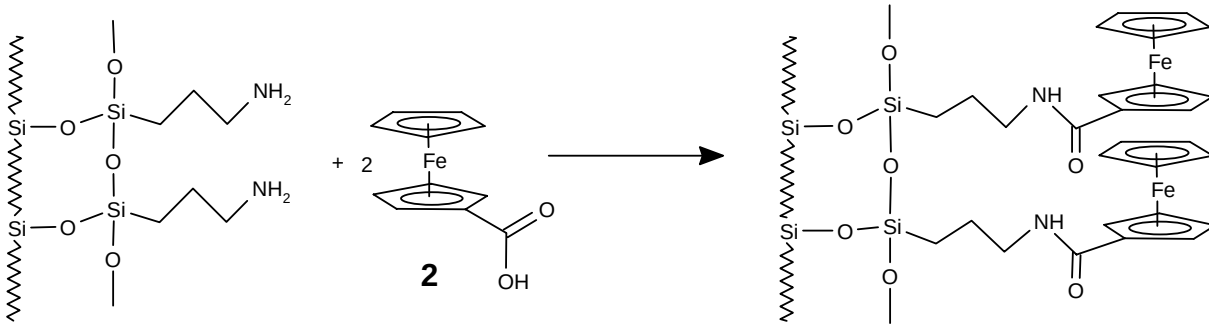


Schema 5: Reaktionsschema zur Herstellung von Aminopropylkieselgel.
Neben der im Schema 4 gezeigten Form der Anbindung von 3*-(Triethoxysilyl)-propylamin* **1** *besteht die Möglichkeit, daß auch zwei oder drei Silanolgruppen mit einem Molekül 3-(Triethoxysilyl)-propylamin reagieren* [37].

Die erfolgreiche Anbindung des 3-(Triethoxysilyl)-propylamins **1** an die Kieselgeloberfläche konnte durch Kaisers Farbtest nachgewiesen werden [38]. Dieser Farbtest eignet sich, um primäre Amine durch Bildung eines blauen Farbstoffes nachzuweisen. Das Aminopropylkieselgel wurde dazu mit je einem Tropfen der Lösungen Kaiser I, Kaiser II und Kaiser III versetzt und erwärmt. Eine tiefe Blaufärbung zeigte das Vorhandensein von primären Aminen an.

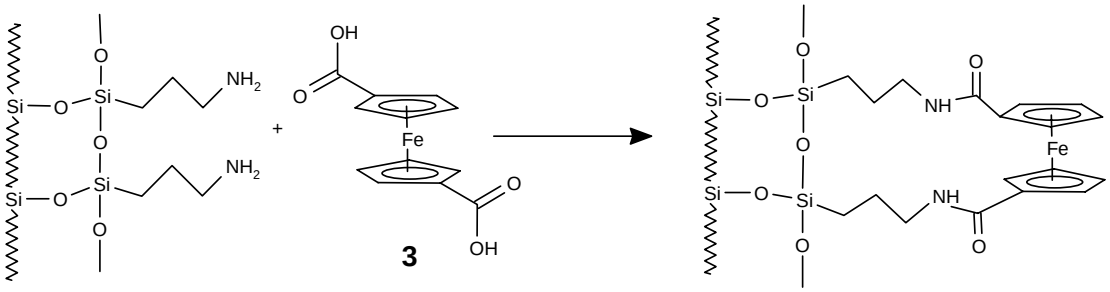
4.2.1.2 Funktionalisierung des Aminopropylkieselgels mit Ferrocen

Die Reaktion zwischen Ferrocencarbonsäure **2** und Aminopropylkieselgel (Schema 6) wurde, um unter möglichst schonenden Bedingungen zu arbeiten, mit N-(3-Dimethylaminopropyl)-N´-ethylcarbodiimidhydrochlorid als Kupplungsreagenz bei Raumtemperatur ausgeführt.



Schema 6: Anbindung von redoxaktivem Ferrocen auf der Oberfläche der Kieselgelpartikel durch Peptidbindung zwischen der Aminofunktion des Spacers und Ferrocencarbonsäure.

Hierbei wurde eine Verfärbung des Kieselgels beobachtet, wie in Tab. 1 aufgelistet. Um den Fortgang der Reaktion zu beobachten, wurden Proben des Reaktionsgemisches gezogen und mit Kaisers Farbtest auf noch vorhandene freie primäre Amine untersucht. In Tab. 1 sind die Ergebnisse des Tests und das Aussehen der Proben aufgelistet. Man sieht, daß innerhalb akzeptabler Reaktionszeiten kein Umsatz aller Aminogruppen erreicht werden kann. Stets ist noch ein leichter Blauton zu erkennen, welcher nicht abreagierte primäre Amine anzeigt.
Als Variante wurde die Reaktion noch mit Ferrocendicarbonsäure **3** durchgeführt (Schema 7). Diese kann zwei Amidbindungen pro Molekül zum Aminopropylkieselgel ausbilden. Für den



Schema 7: Variation bei der Funktionalisation des Aminopropylkieselgels: Statt Ferrocencarbonsäure wird Ferrocendicarbonsäure **3** *verwendet.*

Fall, daß alle Aminogruppen und alle Carbonsäuregruppen miteinander reagieren, wäre eine halb so große Bedeckung der Kieselgeloberfläche mit Ferrocen zu erwarten. Bei dieser Reaktion trat ebenfalls eine Verfärbung des Kieselgels ein. Aber auch hier konnte kein Umsatz aller Aminogruppen erreicht werden, wie der durchgeführte Farbtest nach Kaiser beweist.

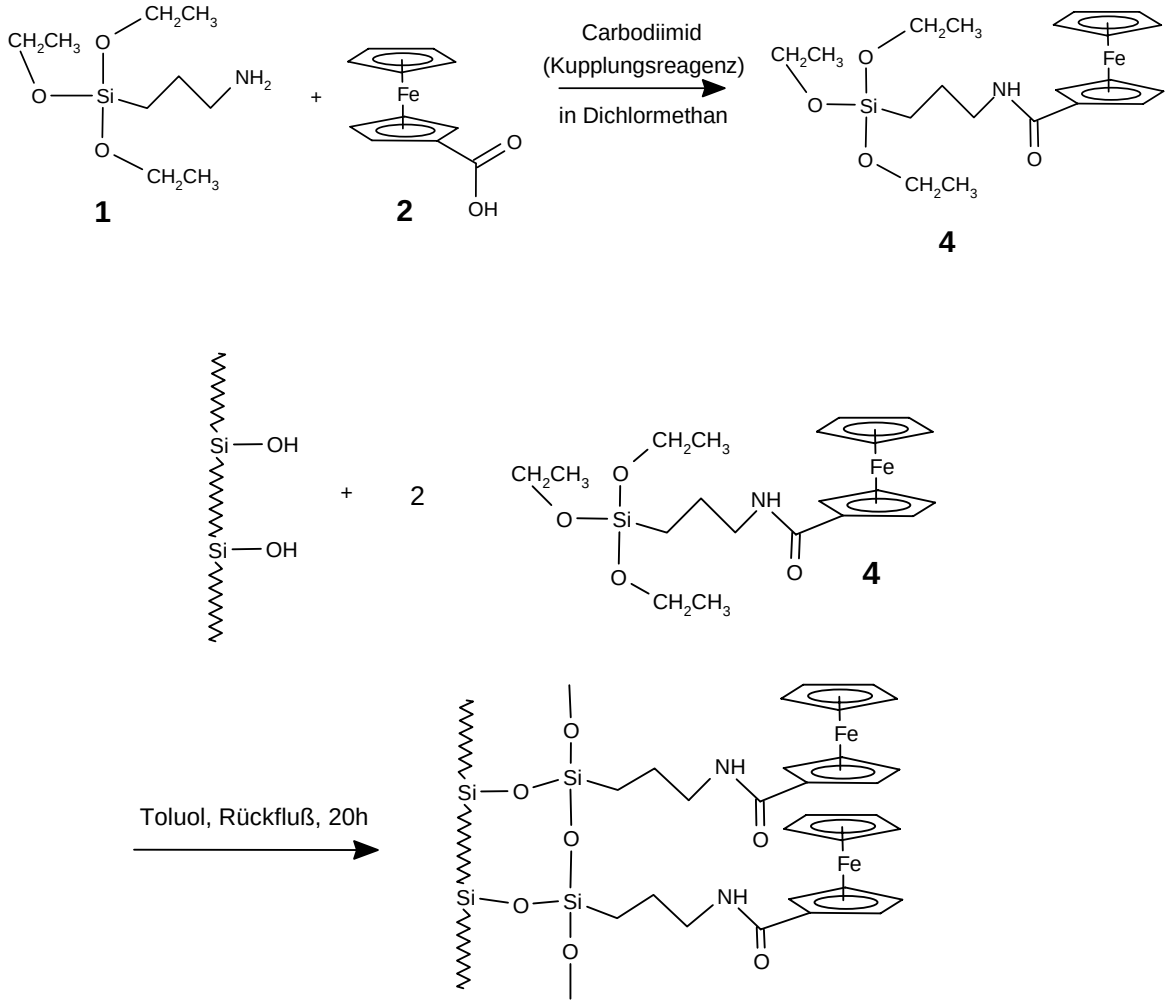
Reaktionszeit	Aussehen der Probe (als Bodensatz in n-Hexan)		Reaktion bei Durchführung von Kaisers Farbtest	
	Ferrocencarbon-säure **2**	1,1´-Ferrocendi-carbonsäure **3**	Ferrocencarbon-säure **2**	1,1´-Ferrocendi-carbonsäure **3**
10 min	weiß	weiß	blauschwarz	blauschwarz
1 h	hellgrau	hellbraun	blau	hellblau
72 h	grau	hellbraun	hellblau	blasses hellblau

Tab. 1: Fortschreiten der Reaktion zur Bildung der Amidbindung zwischen Ferrocencarbonsäure **2** *bzw. Ferrocendicarbonsäure* **3** *und Aminopropylkieselgel.*

4.2.2 Synthese des kompletten Liganden in Lösung und anschließende Befestigung auf dem Kieselgel

4.2.2.1 Synthese des Liganden

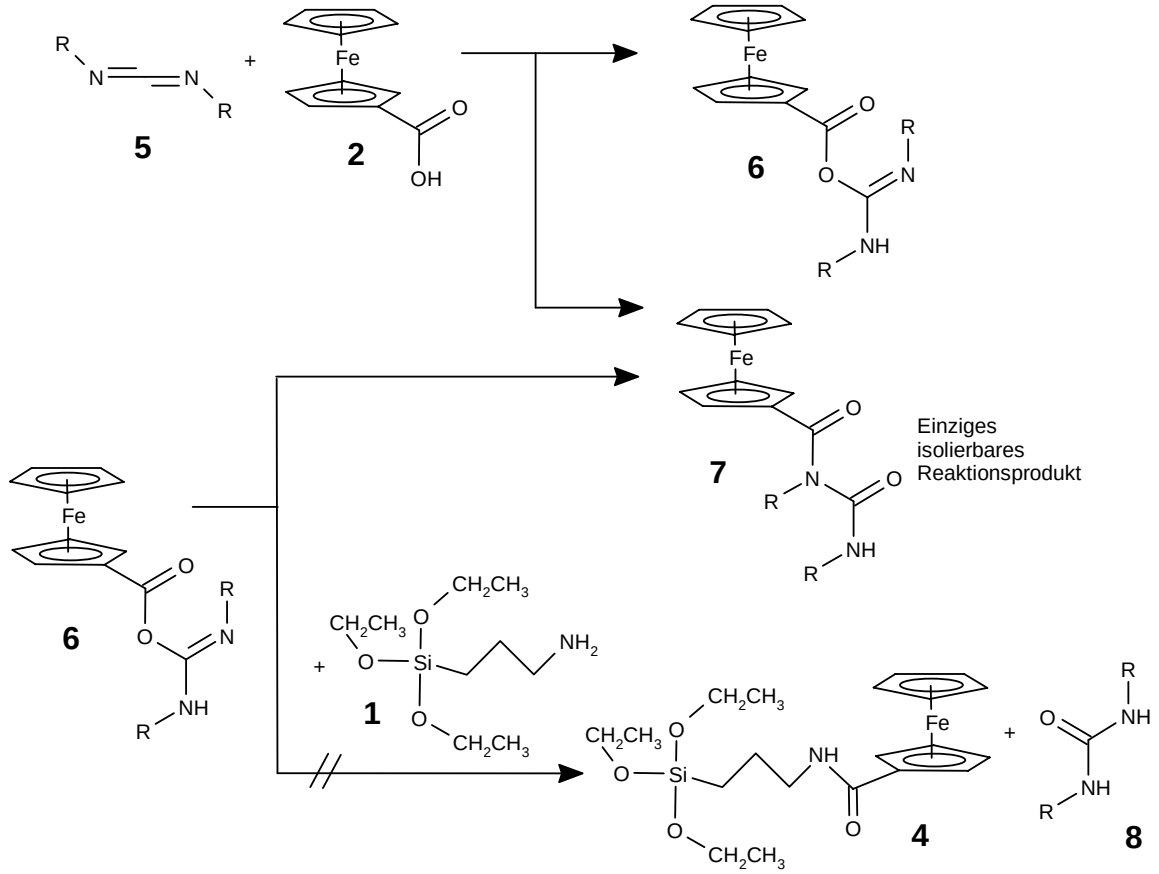
Um den Mißstand der schlechten Charakterisierbarkeit der Zwischenstufe, des Aminopropylkieselgels, zu umgehen, wurde ein weiterer Reaktionsweg (Schema 8) eingeschlagen, bei dem die Zwischenstufe in Lösung und damit spektroskopisch leicht zugänglich vorliegt. Dabei wurde Ferrocencarbonsäure **2** mit 3-(Triethoxysilyl)-propylamin **1** in Lösung zu N-(3-Triethoxysilyl)-propylferrocencarboxamid **4** umgesetzt. Dieser Zwischenstoff liegt in Lösung vor und wird in einem zweiten Reaktionsschritt an das Kieselgel angebunden. Der Rolle des Carbodiimids R-N=C=N-R **5** kommt bei der Amidbildung als Reaktionsvermittler bei der Bildung von Amiden besondere Bedeutung zu. Schema 9 zeigt das Reaktionsschema. Das Reaktionsverhalten von Ferrocencarbonsäure [39] unterscheidet sich aber von dem der aliphatischen Carbonsäuren [35]; bei Reaktion mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und Diisopropylcarbodiimid (DIC) lagert das Carbodiimid-Adukt (Aktivester, O-Acylisoharnstoff) **6** zum N-Acylharnstoffderivat **7** um, bevor das Amin angreifen kann, oder es wird sofort das N-Acylharnstoffderivat **7** gebildet. Mit diesen Carbodiimiden konnte selbst bei Anwesenheit von HOBT nicht das gewünschte Produkt N-(3-Triethoxysilyl)-propylferrocencarboxamid **4** erhalten werden; es entstanden in nahezu quantitativer Ausbeute die entsprechenden N-Acylharnstoffderivate **7**, welche gereinigt und charakterisiert (siehe gesondertes Kapitel) werden konnten. Der mit Carbonsäuren üblicherweise entstehende und erwartete Aktivester **6** konnte bei diesen Carbodiimiden **5** nicht isoliert oder nachgewiesen werden (Schema 9).



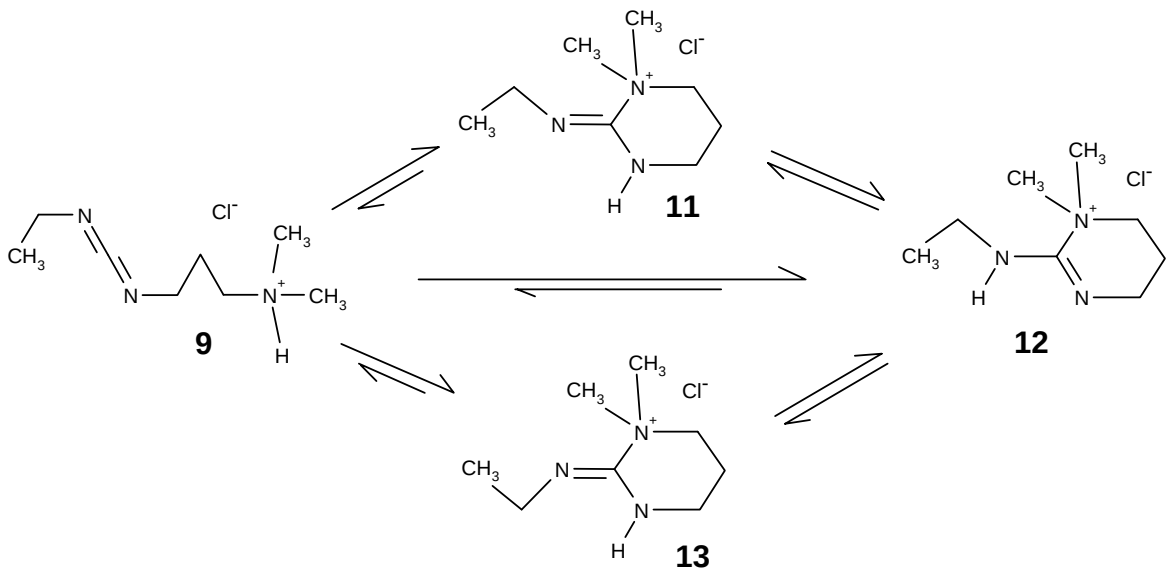
Schema 8: Zum sukzessiven Aufbau des Liganden alternativer Syntheseweg zu mit Ferrocen beschichtetem Kieselgel: Der Ligand wird komplett in Lösung synthetisiert und erst anschließend auf dem Kieselgel befestigt.

Mit N-(3-Dimethylaminopropyl)-N´-ethylcarbodiimidhydrochlorid **9** konnte dagegen N-(3-Triethoxysilyl)-propylferrocencarboxamid **4** erhalten werden. Da dies einen Unterschied zu allen anderen untersuchten Carbodiimiden darstellt, wurde diese Reaktion näher untersucht. Die Reaktion verläuft dabei, wie in Schema 11 dargestellt, vermutlich über das Ferrocencarbonsäureanhydrid **10**. Als N-(3-Trimethylaminopropyl)-N´-ethylcarbodiimid **9** mit Ferrocencarbonsäure **2** umgesetzt wurde, konnte als Reaktionsprodukt neben ganz geringen Mengen anderer farbiger Reaktionsprodukte, welche aufgrund der geringen anfallenden Menge nicht charakterisiert werden konnten, Ferrocencarbonsäureanhydrid **10** erhalten werden. Dieses konnte nach Reinigung mit 3-(Triethoxysilyl)-propylamin **1** zu N-(3-Triethoxysilyl)-propylferrocencarboxamid **4** umgesetzt werden; diese Reaktion verläuft in Dichlormethan ohne weitere Hilfsreagenzien bei Zimmertemperatur innerhalb weniger Sekunden. Die Bildung eines Aktivesters oder eines Ferrocenoylharnstoffderivates konnte bei

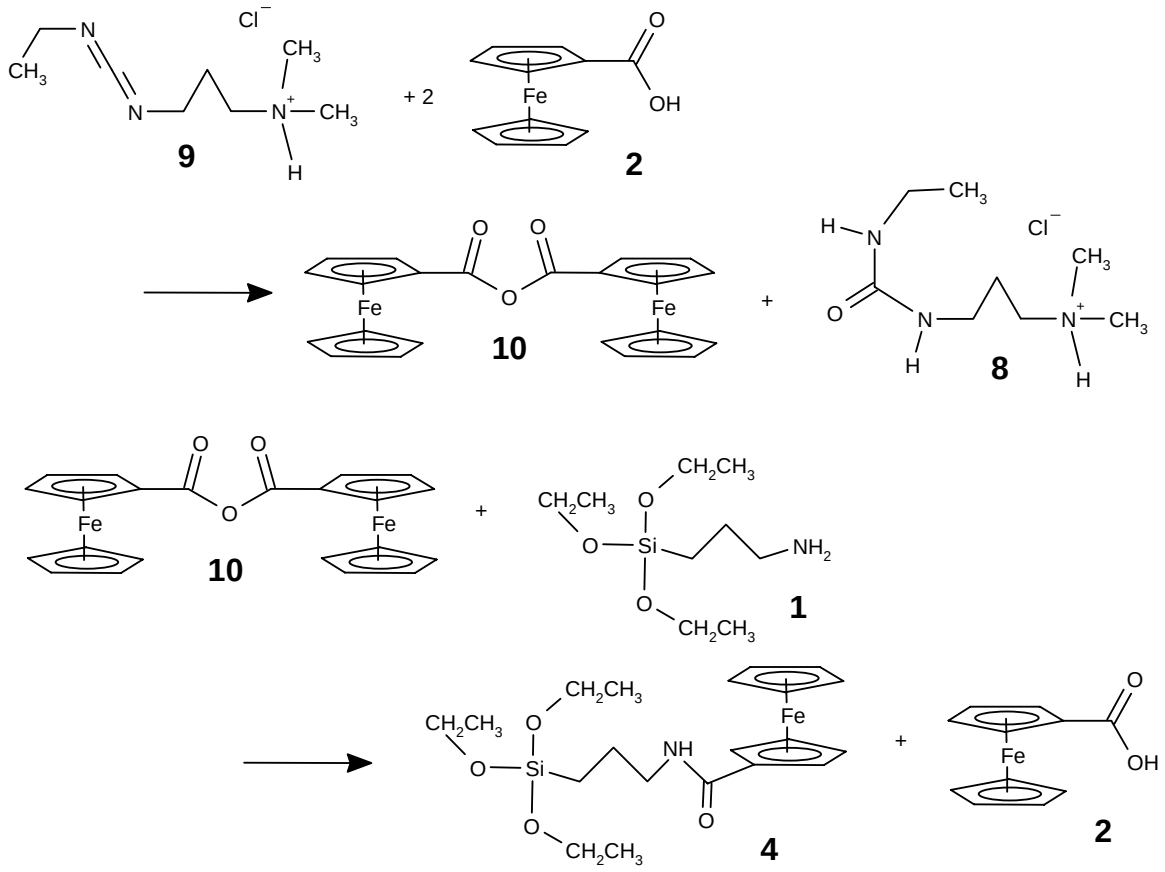
N-(3-Dimethylaminopropyl)-N´-ethylcarbodiimid **9** nicht nachgewiesen werden. Die Ursache dafür kann sein, daß dieses Carbodiimid in Lösung zum Großteil nicht als Carbodiimid, sondern als tautomeres Guanidiniumion **11**, **12**, **13** vorliegt (Schema 10) [40, 41].



Schema 9: Erwartetes und tatsächlich Reaktionsverhalten bei dem Versuch, N-(3-Triethoxysilyl)-propylferrocencarboxamid **4** *herzustellen. Weder mit DCC* **21** *(R = c-C_6H_{11}) noch mit DIC* **22** *(R = CH_3CHCH_3) konnte das Amid erhalten werden. Das Carbodiimid-Addukt lagert zum unreaktiven N-Acylharnstoffderivat um, oder es wird sofort das N-Acylharnstoffderivat gebildet.*



Schema 10: N-(3-Dimethylaminopropyl)-N´-ethylcarbodiimid **9** *und seine cyclischen Tautomere* [40, 41].



Schema 11: Amidbildung mit N-(3-Dimethylaminopropyl)-N´-ethylcarbodiimid **9** *als Kupplungsreagenz. Der Reaktionsweg der Amidbildung mit N-(3-Dimethylaminopropyl)-N´-ethylcarbodiimid verläuft nicht über ein reaktives Reaktionsprodukt zwischen Carbodiimid und Carbonsäure (Aktivester, O-Ferrocenoylisoharnstoff), sondern über Ferrocencarbonsäureanhydrid* **11** *als reaktiven Zwischenstoff.*

4.2.2.2 Charakterisierung des Liganden

Fig. 16 zeigt das IR-Spektrum von N-(3-Triethoxysilyl)-propylferrocencarboxamid **4**. Bei $\tilde{\nu}$ = 3300 cm^{-1} ist die NH-Streckschwingung der Amidbindung zu erkennen. Sehr ausgeprägt sind die beiden C=O – Banden bei $\tilde{\nu}$ = 1623 cm^{-1} (Amid I) und 1540 cm^{-1} (Amid II).

Fig. 17 zeigt das ^{1}H-Kernresonanzspektrum von N-(3-Triethoxysilyl)-propylferrocencarboxamid **4**. Die Signale der an das Silicium gebundenen Ethoxygruppen befinden sich bei 1,2 ppm (Methyl-Wasserstoffatome) und 3,8 ppm Verschiebung. Die Signale bei 0,6 ppm, 1,7 ppm und 3,3 ppm Verschiebung sind den H-Atomen des Trimethylenspacers zwischen Silicium und Amidbindung zuzuordnen. Zwischen 4,1 ppm und 4,7 ppm Verschiebung erscheinen die typischen drei Signale mit dem Intensitätsverhältnis 2 : 2 : 5, wie sie für monosubstituierte Ferrocene charakteristisch sind.

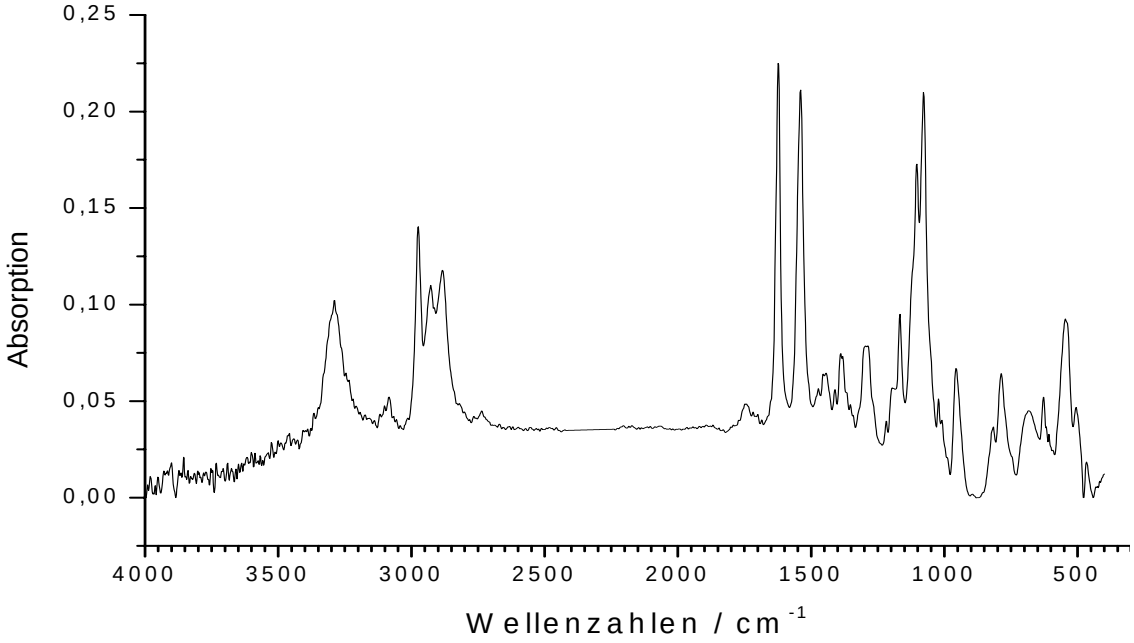


Fig. 16: Atr-IR-Spektrum von N-(3-triethoxysilyl)-propylferrocencarboxamid **4**.

Fig. 18 zeigt das ^{13}C-Kernresonanzspektrum von N-(3-Triethoxysilyl)-propylferrocencarboxamid **4**. Im Verschiebungsbereich der aliphatischen Kohlenstoffatome finden sich zwei intensive und drei weniger intensive Signale; erstere sind den neun Kohlenstoffatomen der Ethoxygruppen zuzuordnen, letztere den drei Kohlenstoffatomen des Trimethylenspacers.

Das Massenspektrum zeigt die für Ferrocenoylderivate typischen Signale der α-Spaltung bezüglich der Carbonylfunktion bei *m/z* 185 ($C_{10}H_9Fe^{\cdot +}$) und 213 ($C_{10}H_9FeCO^{\cdot +}$), beide mit dem Isotopenmuster des Eisens. Das Molekulargewicht konnte durch das Signal bei *m/z* 433 bestätigt werden. Das Signal bei *m/z* 388 kommt durch Abspaltung einer Ethoxygruppe zustande.

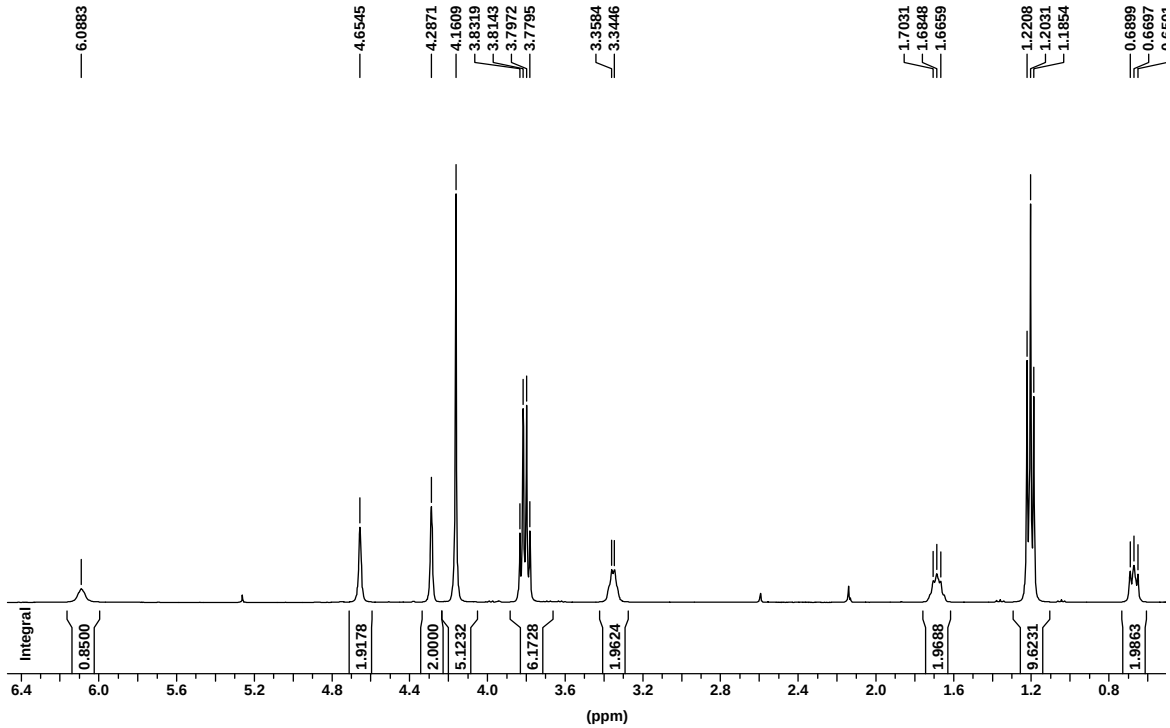


Fig. 17: [1]H-Kernresonanzspektrum von N-(3-Triethoxysilyl)-propylferrocencarboxamid **4**.

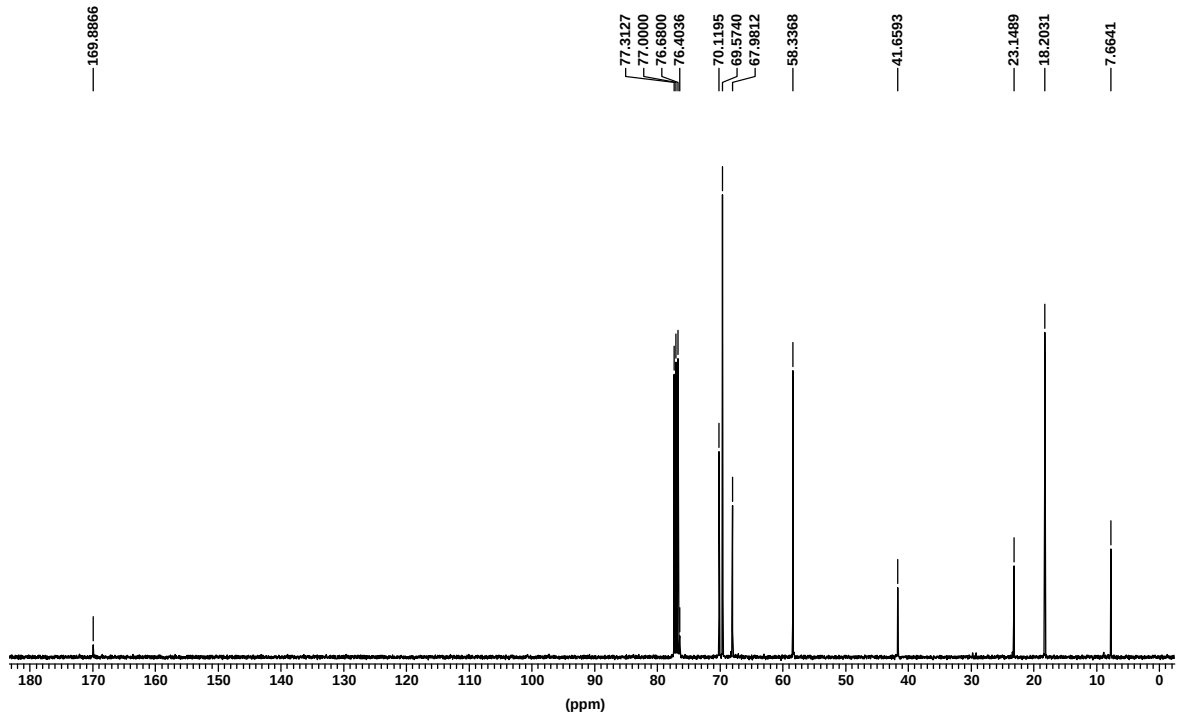


Fig. 18: [13]C-Kernresonanzspektrum von N-(3-Triethoxysilyl)-propylferrocencarboxamid **4**.

4.2.2.3 Befestigung des Liganden auf dem Kieselgel

In siedendem Toluol wurde der Ligand **4** an das Kieselgel angebunden wie in Schema 8 gezeigt. Ob die Bindung analog zu Schema 4 oder zu Schema 5 abläuft, konnte nicht geklärt werden. Vermutlich ergeben sich auch wie bei der Herstellung von Aminopropylkieselgel bereits für das 3-(Triethoxysilyl)-propylamin **1** erwähnt je nach den Reaktionsbedingungen verschiedene Mechanismen für den Prozeß der Anbindung. Auch hierzu konnten aufgrund der geringen Substanzmengen, welche auf einer unporösen Oberfläche Platz finden und den erwähnten Schwierigkeiten, welche bei der Analyse von Interphasen auf Festkörpern auftreten, keine Aussagen gemacht werden.

4.3 Spektroskopische Charakterisierung des redoxaktiv beschichteten Kieselgels

4.3.1 Kieselgel, bei welchem der Ligand komplett in Lösung synthetisiert wurde

Von dem unbeschichteten wie von dem beschichteten Kieselgel wurden Transmissions-UV/VIS-Spektren aufgenommen. Die Partikel wurden dazu in Dichlormethan suspendiert. Fig. 19 zeigt die durch die von der Wellenlänge des Lichtes abhängigen Streuprozesse an den unbeschichteten Partikeln hervorgerufene typische Kurvenform der Extinktion für reine Lichtstreuung an Partikeln mit einheitlicher Größe [42, 43] (punktiert), weiter die Extinktion, welche durch das beschichtete Kieselgel hervorgerufen wurde (strichpunktiert), und

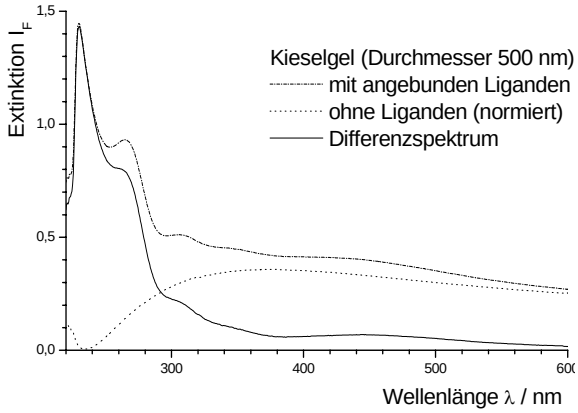


Fig. 19: UV/VIS-Spektren für Suspensionen von unbeschichtetem Kieselgel (gepunktet), Kieselgel mit angebundenen Liganden (strichpunktiert) und das Differenzspektrum (durchgezogene Linie) in Dichlormethan suspendiert.

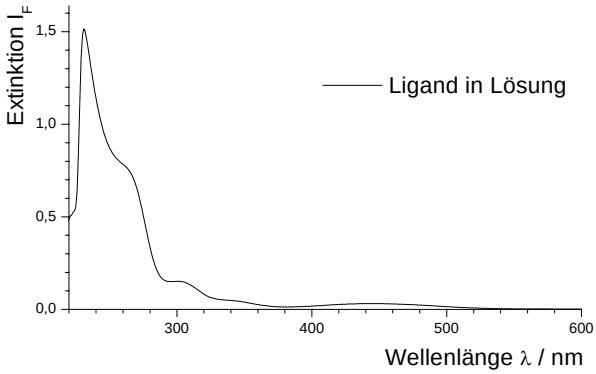


*Fig. 20: UV/VIS-Spektrum des Liganden **4** in Lösung in Dichlormethan.*

schließlich die Differenz beider Kurven (durchgezogene Linie), welche der Extinktion der Liganden entsprechen sollte. Fig. 20 zeigt zum Vergleich das UV/VIS-Spektrum der Liganden vor dem Anbinden an das Kieselgel in Lösung (Dichlormethan); es ist eine deutliche Ähnlichkeit beider Kurven zu erkennen, so daß davon ausgegangen werden kann, daß die Anbindung an das Kieselgel erfolgreich war. Eine Quantifizierung der an die Kieselgelpartikel angebundenen Substanzmenge wäre bei angenommener Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes für nicht zu konzentrierte Suspensionen prinzipiell möglich, hierfür wäre allerdings ein Rühren des Küvetteninhaltes nötig, um eine Sedimentation der Partikel zu verhindern, was aufgrund apparativer Schwierigkeiten nicht durchgeführt wurde.
Fig. 21 zeigt das Festkörper-^{13}C-MAS/CP-Spektrum des Kieselgels mit angebundenen Liganden. Das intensive Signal bei 69,8 ppm entspricht den 3 Signalen bei 70,1, 69,6 und 68,0 ppm der an Wasserstoffatome gebundenen Kohlenstoffatome des ^{13}C-NMR-Spektrums des Liganden in Lösung in Fig. 18. Die drei schwächeren Signale bei 43,4, 21,9 und 7,8 ppm Verschiebung entsprechen den Signalen bei 41,7, 23,1 und 7,6 ppm Verschiebung des Lösungsspektrums und sind den 3 Kohlenstoffatomen des Trimethylen-Spacers zuzuordnen. Ob das sehr schwache Signal bei 171,1 ppm Verschiebung tatsächlich dem Kohlenstoff der

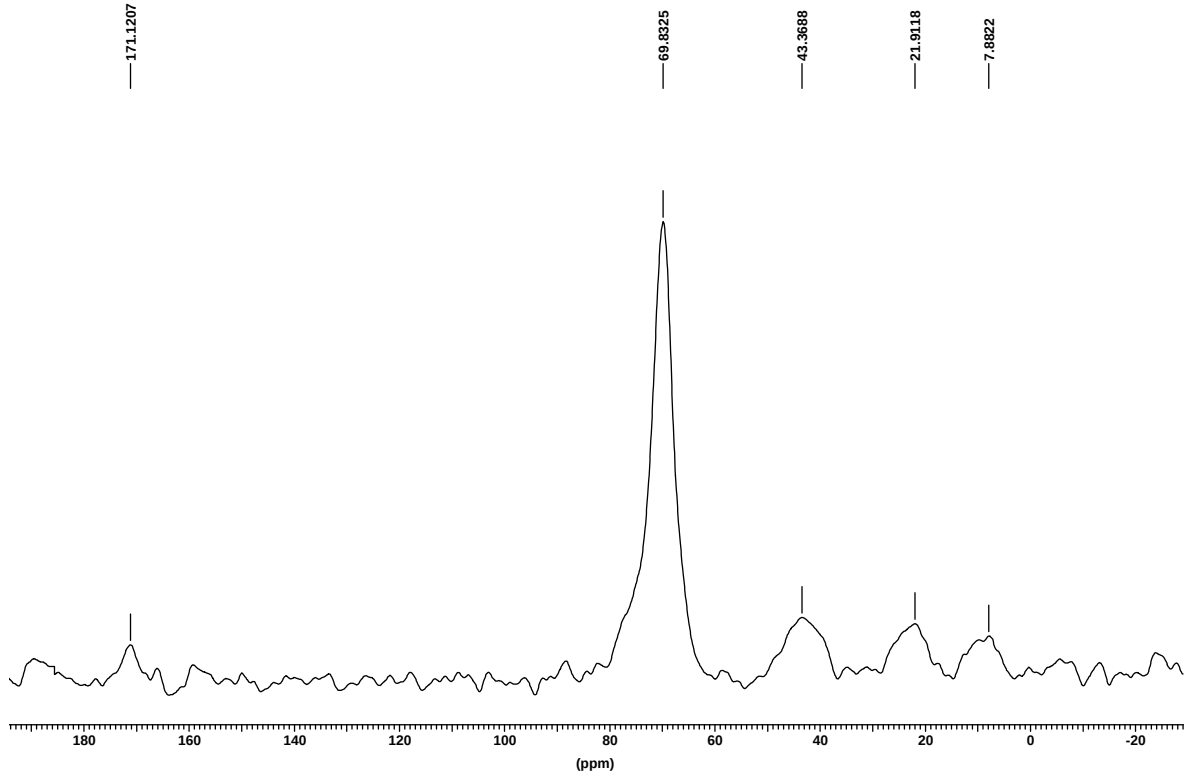


Fig. 21: ^{13}C-MAS/CP-Spektrum des Kieselgels mit angebundenen Liganden.

Carbonylgruppe der Amidbindung zuzuschreiben ist oder nur Rauschen darstellt, ist kaum zu entscheiden. Die beiden Signale bei 18,2 und 58,3 ppm haben im Lösungsspektrum keine Analoga im Festkörperspektrum. Dies beweist, daß die Ethoxygruppen abgespalten und durch das Waschen entfernt wurden. Außerdem ist damit bewiesen, daß die Signale nicht von noch vorhandenen Spuren von N-(3-Triethoxysilyl)-propylferrocencarboxamid **4** stammen können. Dem Versuch, die Interphase auf dem Kieselgel durch Infrarotspektroskopie zu charakterisieren, war kein Erfolg beschieden. Die Si-O –Valenzschwingungen des Kieselgels sind so intensiv, daß sie selbst bei Verwendung der besonders oberflächensensitiven ATR-Technik alle Schwingungen der an der Oberfläche gebundenen Moleküle vollständig überdecken.

4.3.2 Kieselgel, bei welchem der Ligand sukzessive auf dem Kieselgel aufgebaut wurde

Dieser Syntheseweg war für Ferrocenmonocarbonsäure nicht von Erfolg gekrönt. Das Kieselgel veränderte beim Versuch, die Ferrocencarbonsäure mit den Aminogruppen des Aminopropylkieselgels umzusetzen zwar die Farbe, das UV-Spektrum weicht aber nicht wesentlich von dem des unbeschichteten Kieselgels ab, so daß davon ausgegangen werden muß, daß die Reaktion zwischen Aminopropylkieselgel und Ferrocencarbonsäure nicht oder in nicht nachweisbarem Umfang stattgefunden hat.

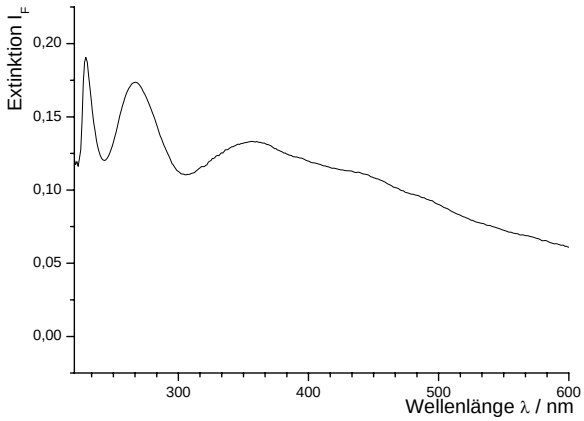
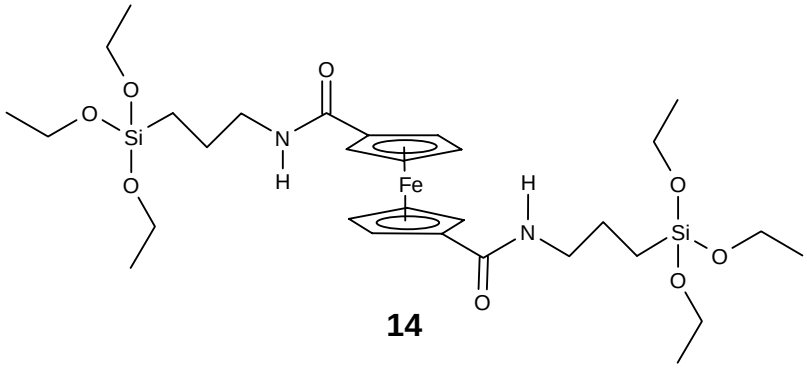


Fig. 22: Differenzspektrum zwischen unbeschichtetem Kieselgel und Aminopropylkieselgel, welches mit 1,1´-Ferrocendicarbunsäure zur Reaktion gebracht wurde.

Bei dem Aminopropylkieselgel, welches mit 1,1-Ferrocendicarbonsäure umgesetzt wurde, sind dagegen deutliche Absorptionen im kurzwelligen Bereich des Spektrums zu erkennen (Fig. 22); ob diese aber tatsächlich von dem gewünschten Produkt stammen, bleibt offen, da es keinen direkten Vergleich zwischen Ligand in Lösung und angebundenem Liganden geben kann, wie dies in Fig. 19 und Fig 20 gezeigt war. Würde man versuchen, den entsprechenden Liganden N,N´-Di-(3-Triethoxysilyl)-propyl-1,1´-ferrocendicarboxamid **14** zu synthetisieren, würde dieser sicherlich in Lösung die beiden Reste so angeordnet haben, daß diese möglichst weit voneinander entfernt sind (Fig. 23), also eine andere Geometrie

einnehmen als auf der Oberfläche des Kieselgels, was eine Veränderung der Molekülsymmetrie und damit eine Veränderung der Auswahlregeln der Übergänge bei



14

Fig. 23: N,N´-Di-(3-triethoxysilyl)propylferrocen-1,1´- dicarboxamid **14** *. Dieses Molekül hätte in Lösung eine andere Konformation als auf dem Kieselgel*

Anregung mit (UV-)Strahlung zur Folge haben könnte. Ferner isr denkbar, daß auch nur eine der beiden Carboxylgruppen mit dem Aminopropylkieselgel reagiert.

Von beiden Sorten Kieselgel wurde schließlich noch versucht, Festkörper-^{13}C-MAS/CP-Spektren aufzunehmen. Die zu detektierenden Substanzmengen waren aber so gering, daß keine Signale erhalten werden konnten. Da dieses Ergebnis im Widerspruch zu dem Kieselgel, bei welchem der Ligand in Lösung synthetisiert und dann an dem Kieselgel angebunden wurde und von welchem auch ^{13}C-MAS/CP-Spektren erhalten wurden, steht, muß davon ausgegangen werden, daß der Weg, den Liganden sukzessive auf dem Kieselgel aufzubauen, insgesamt erfolglos geblieben ist.

4.4 Charakterisierung des redoxaktiv beschichteten Kieselgels durch cyclische Voltammetrie

4.4.1 Modifizierung einer Platinelektrode

Eine polierte Platinelektrode wie in Fig. 25 dargestellt wurde durch Eintauchen in eine gerührte Suspension von redoxaktiv beschichteten Kieselgelpartikeln getaucht. Die Partikel adsorbieren spontan an der Platinoberfläche. Sie wurden auch durch Spülen mit Dichlormethan und Aceton nicht abgelöst. Fig. 24 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Platinoberfläche. Man erkennt, daß bis auf wenige Ausnahmen eine Monolage gebildet wird, welche aber noch Lücken aufweist. Ferner kann man beobachten, daß sich kleine geordnete Bereiche gebildet haben, in denen sich die Partikel als zweidimensionale dichteste Kugelpackung angeordnet haben.

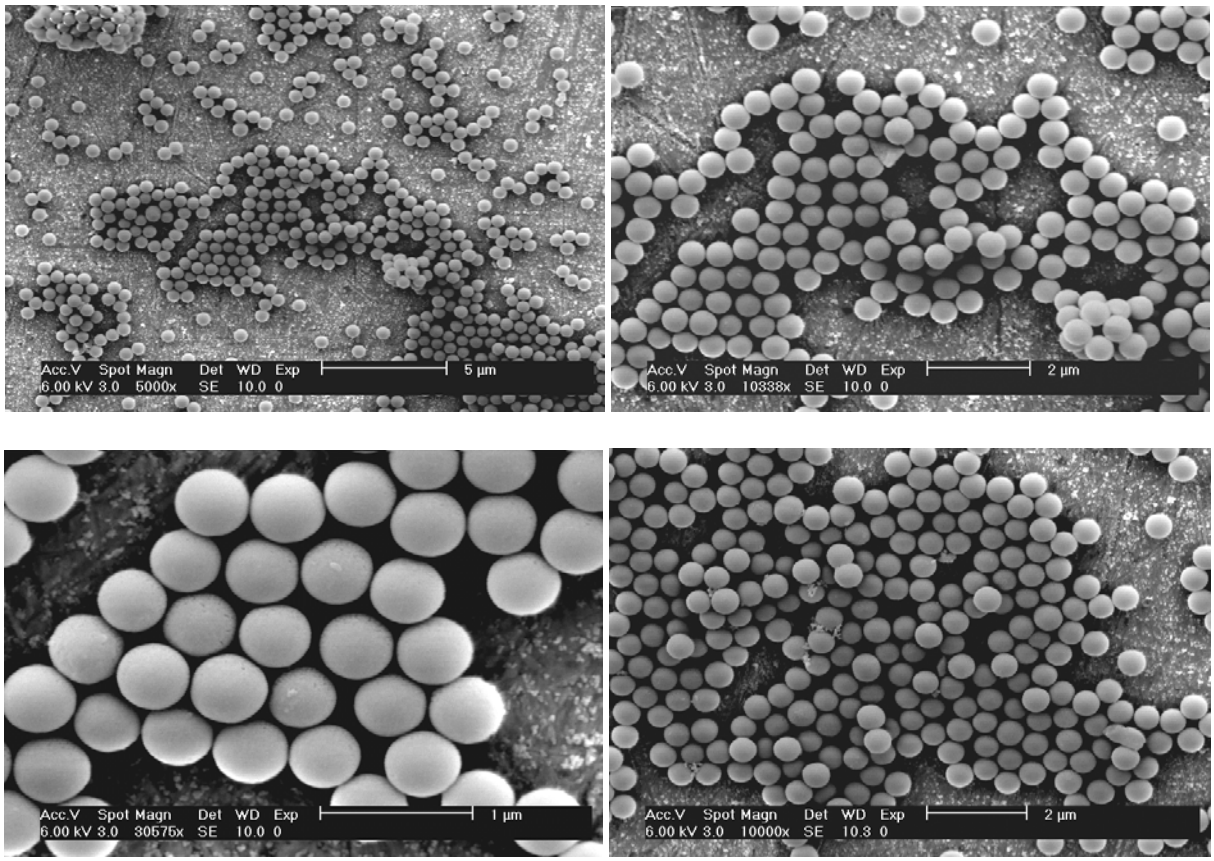


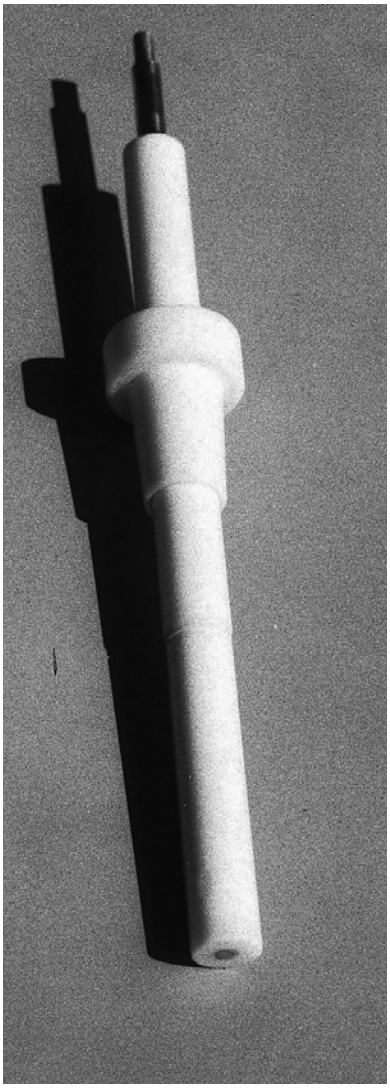
Fig. 24: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer mit den redoxaktiven Partikeln beschichteten Platinoberfläche.
Bereiche mit einer zweidimensionalen dichtesten Kugelpackung wechseln mit ungeordneten Bereichen ab.

4.4.2 Elektrochemische Untersuchung der modifizierten Elektrode

Fig. 25 zeigt die Arbeitselektrode, man erkennt die in einen Teflonmantel eingepreßte Platinscheibe. Fig. 26 zeigt die verwendete Meßzelle mit fünf Normschliffen zum gasdichten Einsetzen von Elektroden. Links hinten befindet sich die Ag^+-Elektrode der Doppelreferenzelektrode, hinten rechts die Pt-Elektrode der Doppelreferenzelektrode, vorne rechts die wendelförmige Pt-Gegenelektrode und zentral die Pt-Arbeitselektrode.

Es wurden zuerst für die Spannungsvorschubgeschwindigkeiten $v = dE/dt$ 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s, 500 mV/s, 1000 mV/s, 2000 mV/s und 5000 mV/s Cyclovoltammogramme mit blanker Platinelektrode zur Messung der Grundströme für die Grundstromkorrektur aufgezeichnet. Dann wurden für die gleichen Geschwindigkeiten Cyclovoltammogramme mit der modifizierten Elektrode aufgezeichnet. Die Grundstromkorrektur wurde ausgeführt, indem von letzteren die Grundströme subtrahiert

wurden. In Fig. 27 sind diese Cyclovoltammogramme abgebildet. Sie beweisen die Redoxaktivität des Kieselgels.



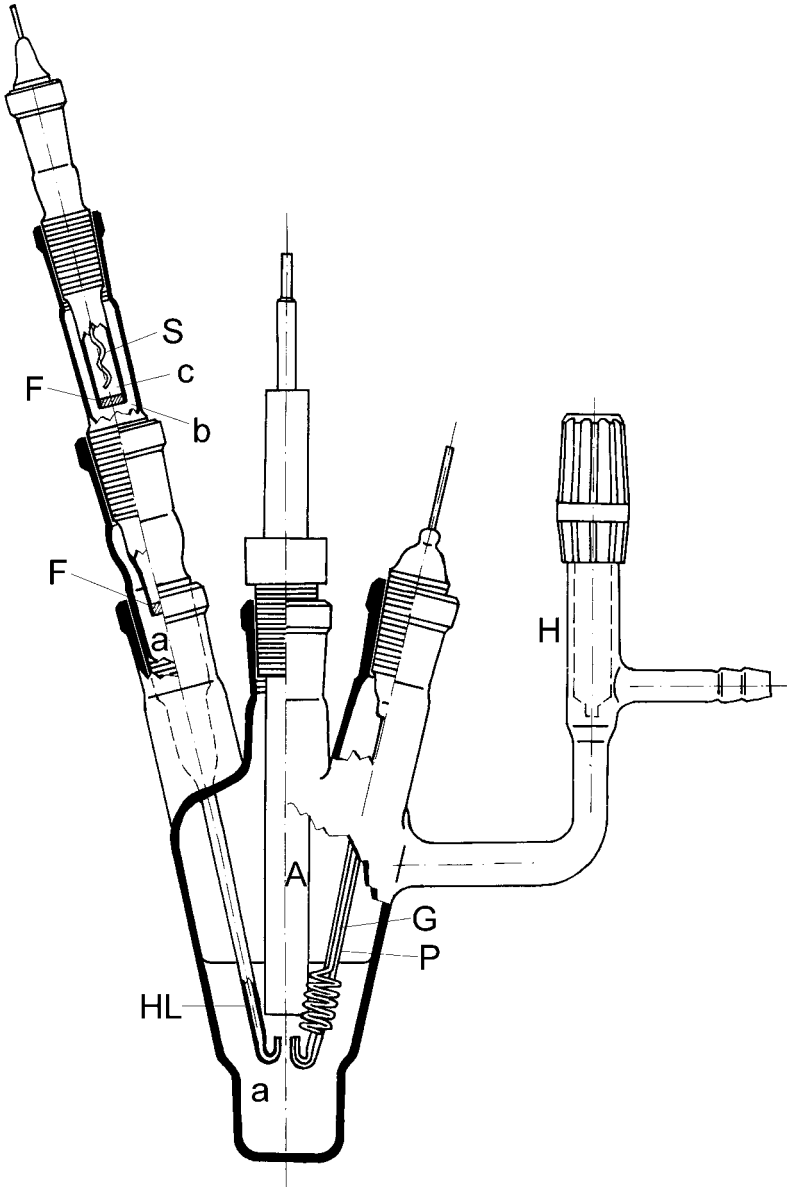


Fig. 25 (links): Ansicht der Arbeitselektrode.
Man erkennt die eingepreßte Platinscheibe, auf der die Modifikation aufgebracht wurde.

Fig. 26 (rechts): Zeichnung der verwendeten Zelle. A*: Arbeitselektrode,* HL*: Haber-Luggin-Kapillare der Referenzelektrode,* F*,* F*: Fritten,* G*: Gegenelektrode,* P*: Platinelektrode der Referenzelektrode,* S*: Silberdraht,*a*,* a*: Dichlormethan mit Leitsalz,* b*: Acetonitril mit Leitsalz (0,1 mol/l Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat),*c*: Acetonitril mit Silberperchlorat (0,01 mol/l) und Leitsalz (0,1 mol/l Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat),* H*: Hahn.*

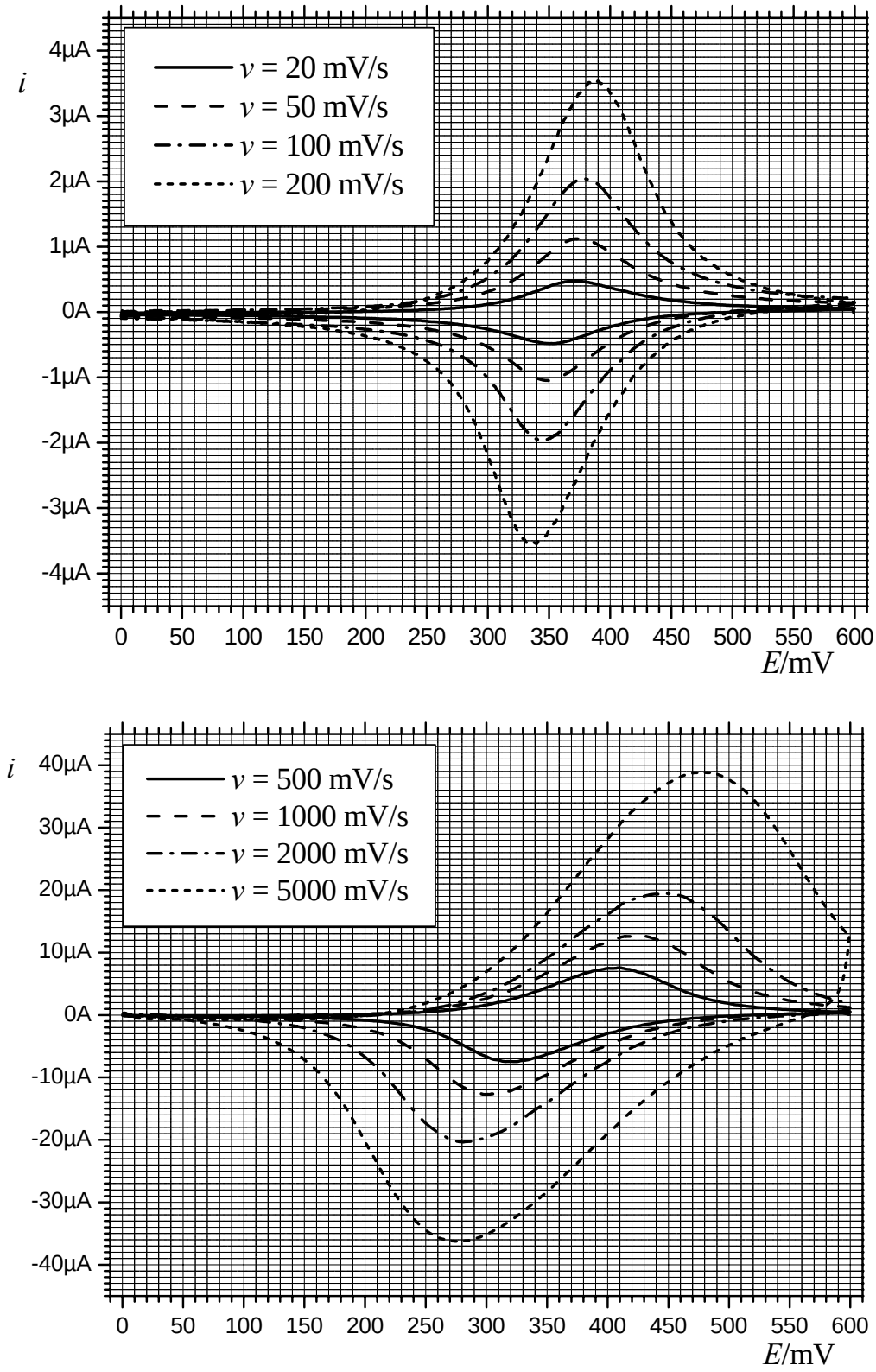


Fig. 27: Grundstromkorrigierte Cyclovoltammogramme der modifizierten Elektrode für verschiedene Geschwindigkeiten.

Bei Vorhandensein von Adsorbaten wird ein mit der Geschwindigkeit v linear ansteigender Peakstrom i_p erwartet, bei diffusionskontrollierten Elektrodenreaktionen findet man dagegen eine Proportionalität zur Wurzel der Geschwindigkeit [44].

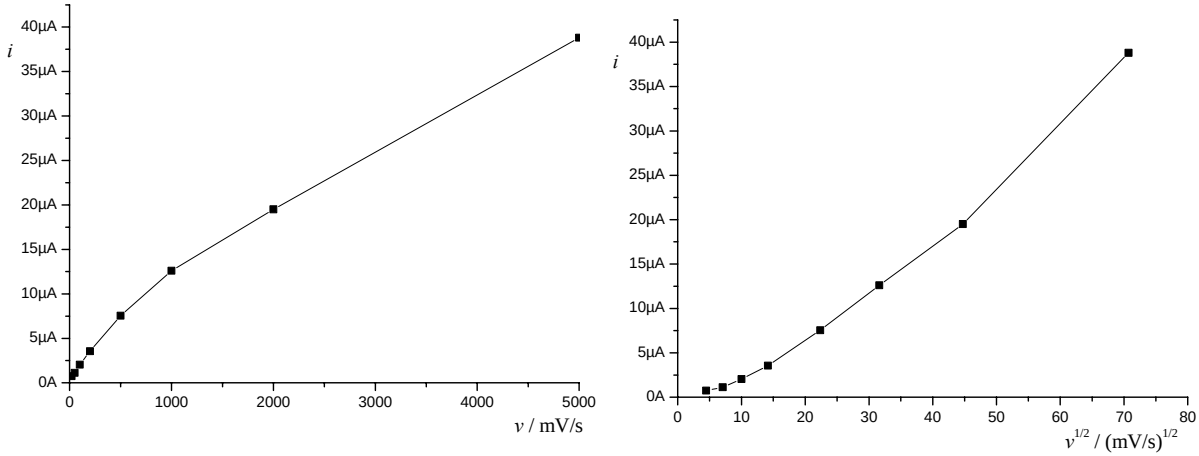


Fig. 28: Der Peakstrom gegen die Geschwindigkeit (links) und gegen die Wurzel der Geschwindigkeit (rechts) aufgetragen.

In Fig. 28 ist einmal der Peakstrom i_p gegen v und einmal gegen $\sqrt{v}$ aufgetragen. Man sieht, daß weder die eine noch die andere Darstellung eine Gerade ergibt, d. h. weder im einen noch im anderen Fall existiert eine lineare Abhängigkeit. Das Verhalten entspricht vielmehr einer Zwischenform zwischen diffusionskontrollierter Elektrodenreaktion und dem Verhalten, das

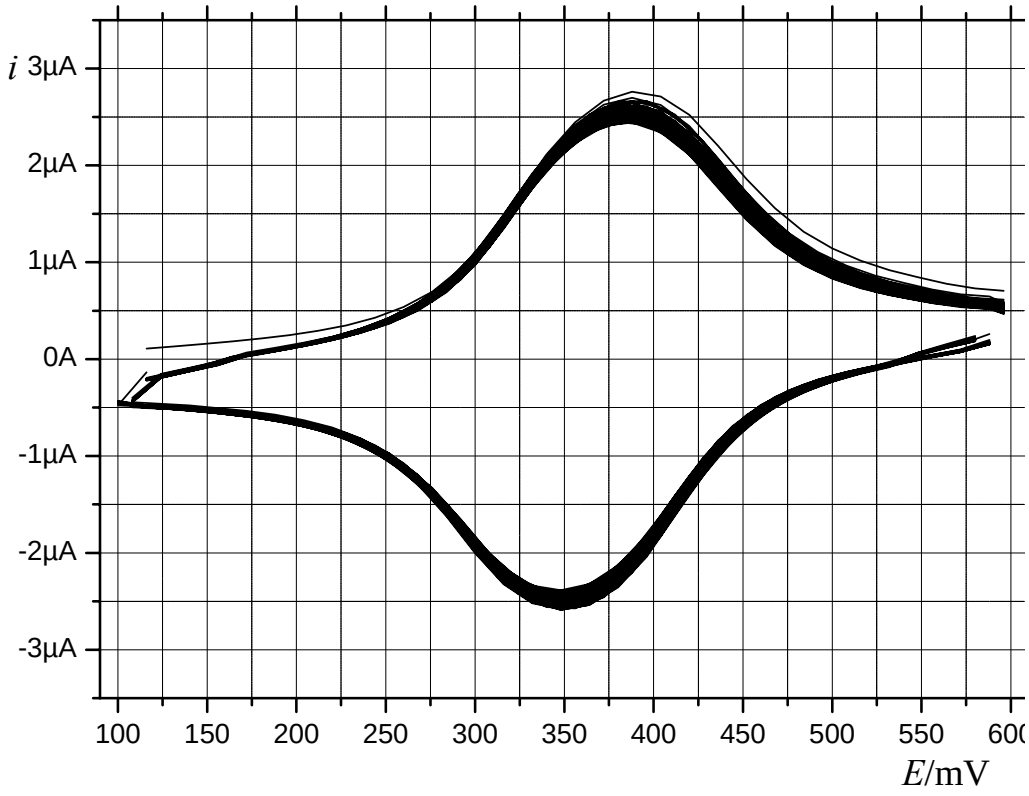


Fig. 29: Cyclovoltammogramm, Multizyklenexperiment mit der modifizierten Elektrode. Bei einer Geschwindigkeit von 100 mV/s wurden 130 Zyklen durchfahren (Diagramm nicht grundstromkorrigiert).

für Adsorbate erwartet wird. Dies kann dadurch erklärt werden, daß die Partikel zu groß sind, um sich wie reine Adsorbate zu verhalten. Wahrscheinlich reagieren nur die Ferrocenmoleküle, die der Platinoberfläche der Elektrode sehr nahe kommen, also die, die sich an der Kontaktstelle von Kieselgelpartikel und Elektrodenoberfläche befinden, wie Adsorbate. Sie können wahrscheinlich ohne durch Transportvorgänge gehemmten Ladungstransport oxidiert und reduziert werden. Die Ferrocenmoleküle, welche weiter von der Elektrodenoberfläche entfernt sind, geben ihre Ladungen vermutlich über gehemmte Transportvorgänge ab und erhalten sie über solche. Daß die Kurven der Cyclovoltammogramme nach Durchfahren eines Zyklus wieder zum Ausgangspunkt zurückkehren, spricht aber für eine fest gebundene Modifikation mit begrenzter Menge an redoxaktiver Spezies und gegen ein Diffusionsverhalten, wie es in Lösung zu erwarten wäre.

Weiter erkennt man eine Abhängigkeit der Peakpotentiale E_p von der Geschwindigkeit (Fig. 27). Die Differenz der Peakpotentiale nimmt mit der Geschwindigkeit der Potentialänderung zu.

Fig. 29 zeigt die erhaltenen Kurven für ein Multizyklenexperiment, bei dem 130 Zyklen durchfahren wurden. Die Ströme bleiben weitgehend konstant. Im Gegensatz zu Platinelektroden, bei denen die Modifikation direkt kovalent an der Platinoberfläche befestigt wurde[45], ist die Modifikation mit den Kieselgelpartikeln sehr stabil. Dies ist vermutlich auf die im Vergleich zur Pt–O–Si -Bindung höhere Stabilität der Si–O–Si -Bindung zurückzuführen.

Durch die Cyclovoltammetrie konnte die erfolgreiche Anbindung des Ferrocens an die Kieselgelpartikel bewiesen werden. Die quantitative Auswertung der Experimente ist aber schwierig und würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Die Experimente ermutigen aber dazu, analoge Modifizierungen mit Übergangsmetallkatalysatoren zu versuchen.

4.5 Synthese und Charakterisierung neuer Ferrocenoylharnstoff-derivate

4.5.1 Synthese

Der bereits bekannte N,N´-Dicyclohexyl-N-ferrocenoylharnstoff [46, 47, 48] wurde bei dem Versuch erhalten, Dicyclohexylcarbodiimid **21** als Kupplungsreagenz zur Bildung einer Amidbindung zwischen Ferrocencarbonsäure **2** und 3-(Triethoxysilyl)-propylamin **1** einzusetzen. Dabei reagierte das Carbodiimid, anstatt die Amidbildung zu erwirken, nahezu

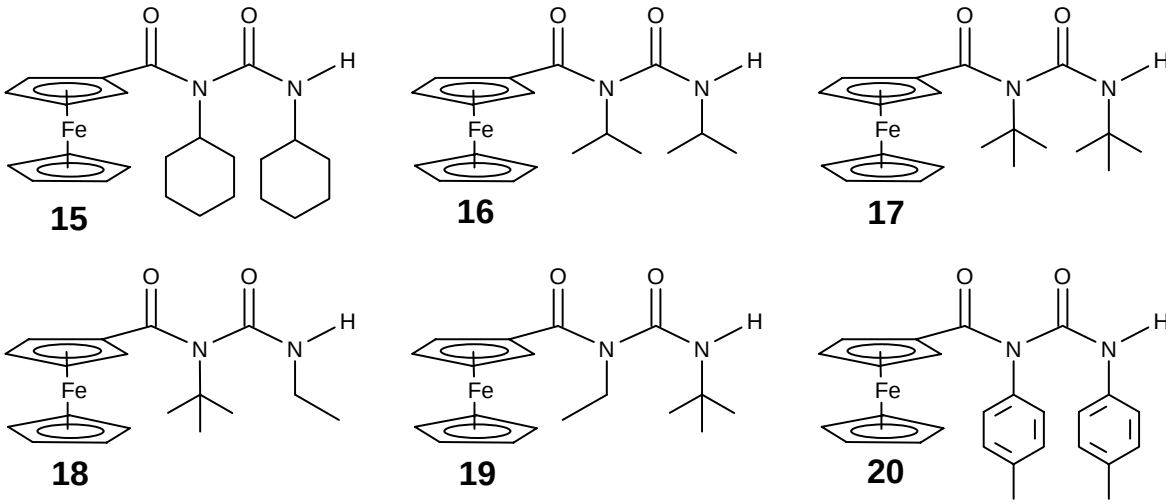
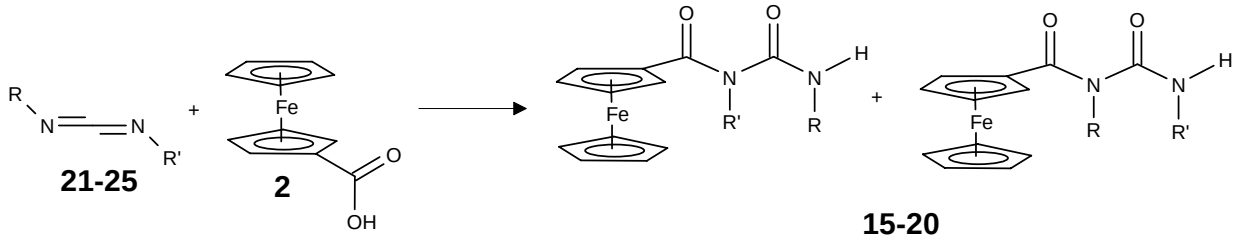


Fig. 30: Synthetisierte Ferrocenoylharnstoffderivate.

quantitativ zum unreaktiven N,N´-Dicyclohexyl-N-ferrocenoylharnstoff **15**, wie in Schema 12 dargestellt. Daraufhin wurden die neuen Substanzen N,N´-Diisopropyl-N-ferrocenoylharnstoff **16**, N,N´-Di-*tert*-butyl-N-ferrocenoylharnstoff **17**, N-*tert*-Butyl-N´-ethyl-N-ferrocenoylharnstoff **18**, N´-*tert*-Butyl-N-ethyl-N-ferrocenoyl-harnstoff **19** und N,N´-Di-*p*-tolyl-N-ferrocenoylharnstoff **20** durch Umsetzung der entsprechend substituierten Carbodiimide Diisopropylcarbodiimid (DIC) **22**, Di-*tert*-butylcarbodiimid **23**, N-*tert*-Butyl-N´-ethylcarbodiimid **24** und N,N´-Di-*p*-tolylcarbodiimid **25** mit Ferrocencarbonsäure **2** gezielt synthetisiert (Fig. 30, Schema 12).
Bei allen Reaktionen, welche zu den Verbindungen **15**-**20** führten, entstand als Nebenprodukt eine geringe Menge Ferrocencarbonsäureanhydrid **10**.



Schema 12: Allgemeines Reaktionsschema zur Herstellung von N,N'-disubstituierten Ferrocenoylharnstoffen.

4.5.2 Charakterisierung

Tab. 2 faßt die Eigenschaften der Ferrocenoylharnstoffe zusammen. Der erhaltene Schmelzpunkt für N,N´-Dicyclohexyl-N-ferrocenoylharnstoff **15** steht im Widerspruch zu bisherigen Literaturangaben von 243-244 °C [47, 48] wobei Q. M. Wang und R. Q. Huang vermutlich eine andere Verbindung fälschlich für N,N´-Dicyclohexyl-N-ferrocenoylharnstoff **15** halten und N,N´-Dicyclohexyl-N-ferrocenoylharnstoff **15** falsch als N,N´-Dicyclohexyl-O-ferrocenoylisoharnstoff mit einem Schmelzpunkt von 174-175 °C identifiziert haben. Ferner wurde auch ein falsch interpretiertes ^{1}H-NMR-Spektrum [46] veröffentlicht. Neto et al. ordnen der Signalgruppe mit einer Verschiebung von 1,0-2,1 ppm allen, d. h. 22 statt 20 Protonen der beiden Cylohexylreste zu und identifizieren eines der beiden weiteren 2 Protonen der Cyclohexylreste bei einer Verschiebung von 3,5-3,6 ppm fälschlich als ein an den Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom und übersehen das zweite bei einer Verschiebung von 4,2 ppm sowie das Signal des an den Stickstoff gebundenen Wasserstoffs gänzlich (vgl. die spektroskopischen Daten im experimentellen Teil dieser Arbeit sowie das abgebildete Spektrum in diesem Kapitel). Solche Fehlinterpretationen von NMR-Spektren sind dadurch möglich, daß nach Luftkontakt von Ferrocenderivaten eine außerordentliche Verbreiterung der Signale auftreten kann, was eine Interpretation der Spektren sehr erschwert (siehe das gesonderte Kapitel „Linienverbreiterung und deren Vermeidung bei der ^{1}H-Spektroskopie von Ferrocenderivaten“). ^{13}C-NMR-Spektren wurden von N,N´-Dicyclohexyl-N-ferrocenoylharnstoff **15** bisher nicht veröffentlicht.

Die Struktur der Verbindungen konnte durch Einkristallstrukturanalyse untermauert werden (Farbtafel I). Die trikline Elementarzelle hat die Symmetrie $P\bar{1}$. Die Kristallstruktur wird durch die Bildung von Dimeren mit Inversionszentrum ($\bar{1}$) über zwei starke Wasserstoffbrücken bestimmt. Auf der Farbtafel I sind diese Dimere als Stereobild abgebildet. Im Anhang finden sich die Tabellen mit den genauen Atompositionen und

Verbindung	Farbe	Schmelzpunkt
N,N´-Dicyclohexyl-N-ferrocenoylharnstoff **15**	dunkelorange	170 °C, allmähl. Zersetzung
N,N´-Diisopropyl N-ferrocenoylharnstoff **16**	dunkelorange	121,3 °C
N´-*tert*-Butyl-N-ethyl-N-ferrocenoyl harnstoff **19**	dunkelorange	101 °C
N-*tert*-Butyl-N´-ethyl-N-ferrocenoylharnstoff **18**	dottergelb	173 °C
N,N´-Di-*tert*-butyl-N-ferrocenoylharnstoff **17**	orange	145 °C
N,N´-Di-*p*-tolyl-N-ferrocenoylharnstoff **20**	ziegelrot	149 °C, rasche Zersetzung

Tab. 2: Eigenschaften der N-Ferrocenoylharnstoffderivate.

Bindungslängen sowie die Daten der beobachteten Röntgenreflexe. Damit konnte die in der Literatur [46, 47, 48] geführte Kontroverse, ob bei der Umsetzung von Dicyclohexlycarbodiimid **21** mit Ferrocencarbonsäure **2** N,N´-Dicyclohexyl-O-ferrocenoylisoharnstoff oder N,N´-Dicyclohexyl-N-ferrocenoyl-harnstoff **15** entsteht, zugunsten letzterem entschieden werden, und das sowohl für Durchführung der Reaktion im Lösungsmittel Dichlormethan, wie hier allgemein aufgrund des niedrigeren Siedepunkts und damit besseren Entfernbarkeit für die Synthese bevorzugt, als auch für das Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF), wie in der Literatur angegeben (siehe „Experimenteller Teil“).

Die Farbtafeln II-III zeigen Stereobilder der Positionen der Atome in den Kristallen der Verbindungen N,N´-Diisopropyl-N-ferrocenoylharnstoff **16** und N,N´-Di-*p*-tolyl-N-ferrocenoylharnstoff **20** als Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse. N,N´-Diisopropyl-N-ferrocenoylharnstoff **16** bildet im Kristall Dimere wie N,N´-Dicyclohexyl-N-ferrocenoyl-harnstoff **15,** aber ohne Inversionszentrum. Die monokline Elementarzelle hat die Symmetrie *P* $2_1/c$ und enthält 8 Formeleinheiten. Den Isopropylgruppen bleibt teilweise genügend Raum, um Splitlagen einzunehmen. Die ungünstige, wenig dichte Packung spiegelt sich auch in der geringen (berechneten) Dichte der Verbindung von 1,32 g/cm^3 wieder und dürfte für den auffallend niedrigen Schmelzpunkt der Verbindung mit verantwortlich sein. N,N´-Di-*p*-tolyl-N-ferrocenoylharnstoff **20** liegt dagegen im Kristall monomer vor und bildet intramolekulare Wasserstoffbrücken. Die Molekülgruppe c-C_5H_4-(C=O)-N^1C-(C=O)-N^2H-(c-C_6H_4)C ist weitgehend planar gebaut, was auf eine starke Delokalisation der p-Elektronen über diese gesamte Einheit hindeutet, die sogar die ekliptische Anordnung zwischen dem an den Stickstoff ^{2} gebundenen Benzolring zu der zwischen den beiden Stickstoffatomen befindlichen Carbonylgruppe erzwingt, was eine starke Annäherung des an den Benzolring

gebundenen und zum Stickstoff [2] *ortho*-ständigen Wasserstoffatoms an den Sauerstoff der Carbonylgruppe zur Folge hat. Mit der Delokalisation der p-Elektronen steht auch im Einklang, daß die Farbe dieser Verbindung die dunkelste ist. Die berechnete Dichte der Verbindung ist mit 2,80 g/cm^3 recht hoch. Der an den Stickstoff [1] gebundene Benzolring ist um 90° aus der Ebene herausgedreht. Sein Π-Elektronensystem ist daher isoliert.

Fig. 32 bis Fig. 37 zeigen die ^{13}C-NMR-Spektren der synthetisierten N-

C-Atome	Verschiebung der ^{13}C-Resonanzen / ppm											
	R = R´ = $CH(CH_3)_2$ **16**		R = R´ = c-C_6H_{11} **15**		R = R´ = *p*-$C_6H_4CH_3$ **20**		R = R´ = $C(CH_3)_3$ **17**		R = $C(CH_3)_3$ R´=CH_2CH_3 **18**		R = CH_2CH_3 R´=$C(CH_3)_3$ **19**	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
C-(***C***=O)-NR-(C=O)-NR´H	172,4	175,7	172,6	177,2	175,0	173,6	169,5	170,7	169,3	170,7	174,8	176,4
C-(C=O)-NR-(***C***=O)-NR´H	154,6	153,3	154,8	154,4	152,5	151,5	153,8	156,6	155,5	156,1	153,3	158,9
C-(***C***=O)-O-C(NHR')NR	-	165,0	-	164,0	-	165,6	-	164,5	-	163,4	-	164,5
C-(C=O)-O-***C***(NHR')NR	-	127,3	-	142,1	-	149,8	-	150,0	-	151,4	-	151,5

Tab. 3: Berechnete ^{13}C-Resonanzenfür die Modellsubstanzen und experimentelle Resonanzen für verschiedene mögliche Reaktionsprodukte zwischen Carbodiimid und Ferrocencarbonsäure.

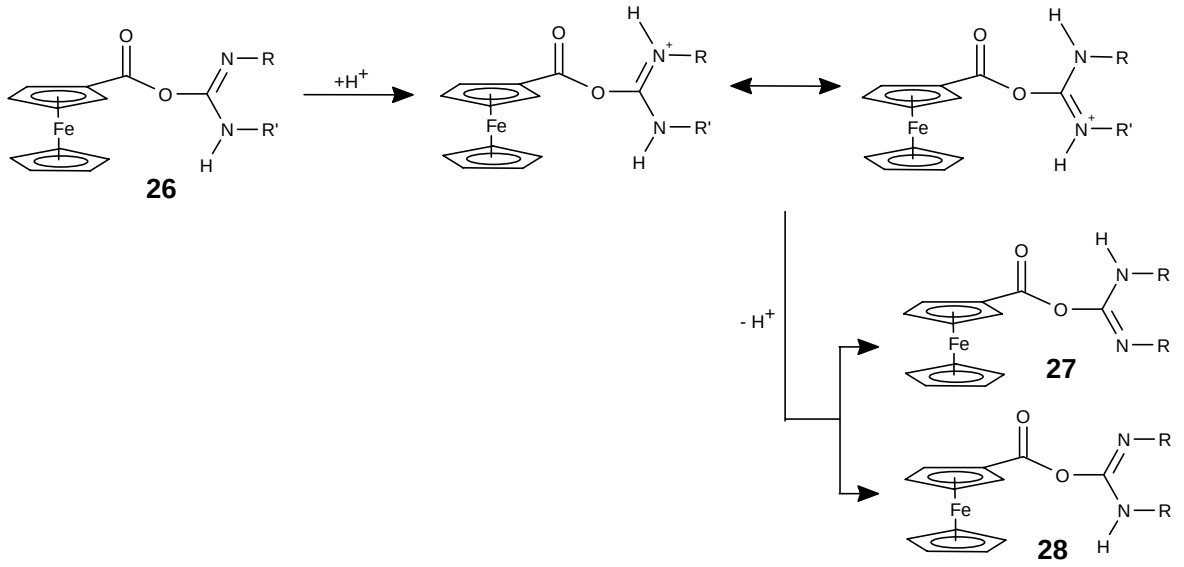
Ferrocenoylharnstoffderivate. Alle Spektren zeigen wesentliche gemeinsame Merkmale, so daß davon ausgegangen werden kann, daß alle erhaltenen Produkte zur gleichen Substanzklasse gehören. Bei Verschiebungen zwischen 20 und 40 ppm finden sich die Kerne der aliphatischen Reste R und R´, im Bereich um 70 ppm die mit H-Atomen verbundenen Kerne der Cyclopentadienylringe des Ferrocens, bei etwa 78 ppm das zu Carbonylfunktion *A*-ständige Kohlenstoffatom des substituierten Cyclopentadienylringes. Besonders wichtig sind die beiden Signale bei etwa 155 und 172 ppm, welche am deutlichsten belegen, daß das N-Acylderivat entstanden ist; diese Signale sind den beiden Carbonyl-Kohlenstoffatomen zuzuordnen, und zwar der Kern mit der höchsten Verschiebung dem Carbonyl-Kohlenstoffatom des Ferrocenoylrestes. Sowohl für die Modellverbindung C_6H_5-(C=O)-NR-(C=O)-NR´H (N-Acylharnstoffderivat) als auch für die Modellverbindung C_6H_5-(C=O)-O-C(NHR)NR (Aktivester = O-Ferrocenoylisoharnstoff) wurden die zu erwartenden Werte für die chemische Verschiebung mit dem Programm ACD/ChemSketch (Advanced Chemistry Development Inc.) berechnet. Tabelle 3 stellt diese Werte den experimentell erhaltenen

gegenüber. Bei allen Verbindungen ist die Berechnung für das N-Acylharstoffderivat treffender als für das O-Acylisoharnstoffderivat.

Fig. 38 bis Fig. 43 zeigen die ^{1}H-NMR-Spektren der N-Acylharnstoffderivate. Auch hier sind Gemeinsamkeiten vorhanden. Im Bereich zwischen 3,5 und 5 ppm findet sich die 3 Signale des monosubstituierten Ferrocens mit dem typischen Intensitätsverhältnis von 5 : 2 : 2. Im gleichen Bereich treten auch die Resonanzen der Protonen auf, welche an ein zu einem Stickstoffatom *A*-ständiges Kohlenstoffatom gebunden sind. Bei Verschiebungen höher als 6 ppm findet man schließlich das an den Stickstoff gebundene Wasserstoffatom. Etwas aus der Reihe fällt der N,N´-Di-*p*-tolyl-N-ferrocenoylharnstoff **20**, bei welchem dieses Wasserstoffatom bei einer Verschiebung von 11,8 ppm auftritt. Diese starke Verschiebung ist aber bei aromatischen Aminen zu erwarten. Diese Wasserstoffatome werden unter den gewählten Bedingungen, also in vollkommen trockenen Lösungsmitteln, so langsam ausgetauscht, daß die Verweildauern am Stickstoffatom länger als die Relaxationszeiten der Kernspins sind, und die erwartete Multiplettaufspaltung aufgrund der Kopplung mit den Wasserstoffatomen am zum Stickstoff *A*-ständigen Kohlenstoffatom eintritt. Dadurch konnten die beiden möglichen Reaktionsprodukte bei unterschiedlichen Resten R und R´ für R = *tert*-Butyl und R´ = Ethyl eindeutig identifiziert werden.

Indirekt läßt sich auch anhand der NMR-Spektren an den Reaktionsprodukten mit unterschiedlichen Resten R und R´ beweisen, daß keine O-Ferrocenoylisoharnstoffe **26** entstanden sind. Nach Art der Amidine sollten diese nämlich basisch sein und der sp^2-hybridisierte Stickstoff sollte das Proton unter Bildung einer symmetrischen Kations aufnehmen. Anschließende Abgabe eines Protons sollte zu einem Gemisch der beiden unterschiedlichen O-Ferrocenoylisoharnstoffe **27**, **28** führen (Schema 13). Dies wurde jedoch bei den fraglichen Verbindungen N-*tert*-Butyl-N´-ethyl-N-ferrocenoylharnstoff **18**, N´-*tert*-Butyl-N-ethyl-N-ferrocenoyl-harnstoff **19** nicht beobachtet.

Ferner wäre bei O-Ferrocenoylisoharnstoffen in trockener, nicht acider Umgebung cis-trans-Isomerie zu erwarten, da Imin-Enamin-Tautomerie unmöglich ist; dies sollte zu zwei möglichen unterschiedlichen chemischen Umgebungen der Kerne des an den sp^2-hybridisierten Stickstoff gebundenen Restes führen. Auch dies konnte nicht beobachtet werden (Fig. 31).



Schema 13: Reaktionsverhalten der (hypothetischen) O-Ferrocenoylisoharnstoffe **26** *gegenüber Säuren und Basen.*
O-Ferrocenoylisoharnstoffe **26** *mit unterschiedlichen Resten R und R´ sollten nach Aufnahme und Abgabe eines Protons ein Gemisch aus zwei Isomeren bilden.*

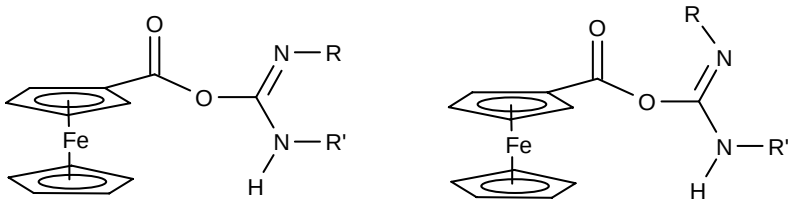
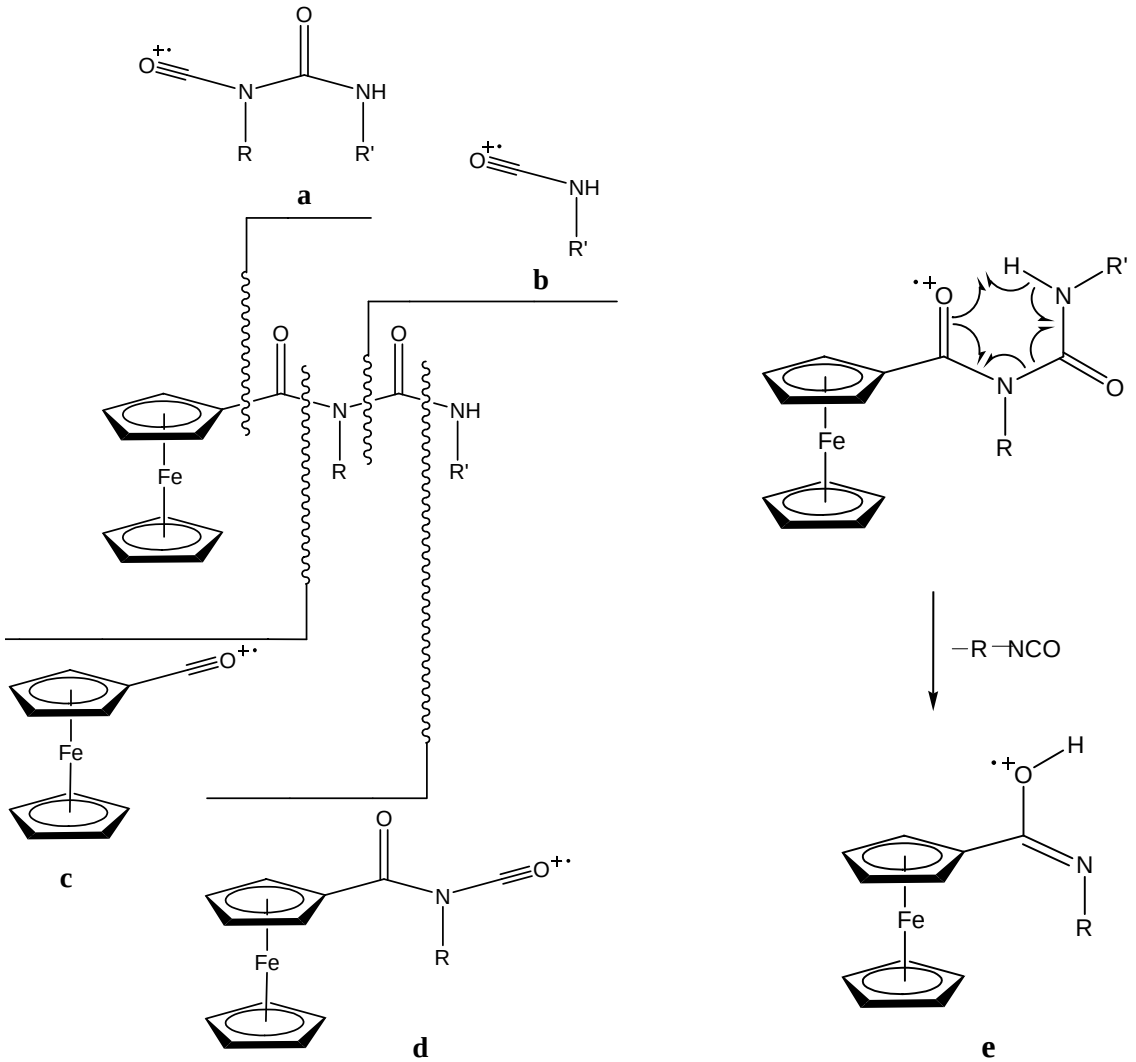


Fig. 31: Hypothetischer O-Ferrocenoylisoharnstoff.
Die hier denkbare cis-trans-Isomerie wurde bei keinem Reaktionsprodukt aus Carbodiimid und Ferrocencarbonsäure beobachtet.

Fig. 44 bis Fig. 49 zeigen die Infrarotspektren der Ferrocenoylharnstoffe. Bei Wellenzahlen von etwa $\tilde{\nu}$ = 1700 cm^{-1} zeigt sich die intensive Bande der C=O – Streckschwingung.

Durch Massenspektrometrie konnte bei allen Verbindungen durch das Auftreten des Molekülions $M^{\cdot +}$ das Formelgewicht bestätigt werden. Durch die hohe Anzahl an Heteroatomen ist eine Reihe von Fragmentierungsreaktionen denkbar. Fragmente, welche Eisen enthalten, zeigen das typische Isotopenmuster des Eisens; dies erleichtert ihre Identifikation. Schema 14 zeigt die möglichen α-Spaltungen und deren Bruchstücke. Die Fragmente **a** – **d** können noch CO abspalten. Tatsächlich wird aber bei allen Verbindungen ausschließlich die Fragmentierungsreaktion, welche zum Fragment **c** (m/z = 213) führt, und die sich anschließende Decarbonylierungsreaktion (m/z = 185) beobachtet. Charakteristisch ist



Schema 14: Einige mögliche Fragmentierungen der Ferrocenoylharnstoffe bei der Massenspektrometrie. Links: A-Spaltung bezüglich der Carbonylgruppen, rechts: McLafferty-Umlagerung.

bei allen Verbindungen das Auftreten eines Ions mit (m/z = 228 + m (R)), welches durch die in Schema 14 ebenfalls gezeigte McLafferty-Umlagerung gebildet werden kann. Bei den *tert*-Butyl-substituierten Harnstoffen wird noch die Abspaltung einer oder im Falle des N,N´-Di-*tert*-butyl-N-ferrocenoylharnstoffes beider *tert*-Butylgruppe und deren Ersatz durch Wasserstoffatome beobachtet (m/z = M – 55; m/z = M – 110); diese Besonderheit kann auf den besonders großen sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppe zurückzuführen sein.

Man kann es also als gesichert ansehen, daß nicht nur bei der Umsetzung von Dicyclohexylcarbodiimid **21**, sondern bei allen untersuchten Carbodiimiden **22**-**25** stets N-Acylharnstoffderivate erhalten werden und niemals O-Ferrocenoylisoharnstoffe, wie von Q. M. Wang, R. Q. Huang [47] für die Umsetzung von Dicyclohexylcarbodiimid **21** mit

Ferrocencarbonsäure **2** beschrieben. Kein Indiz spricht für die Bildung von O-Ferrocenoylisoharnstoffen.

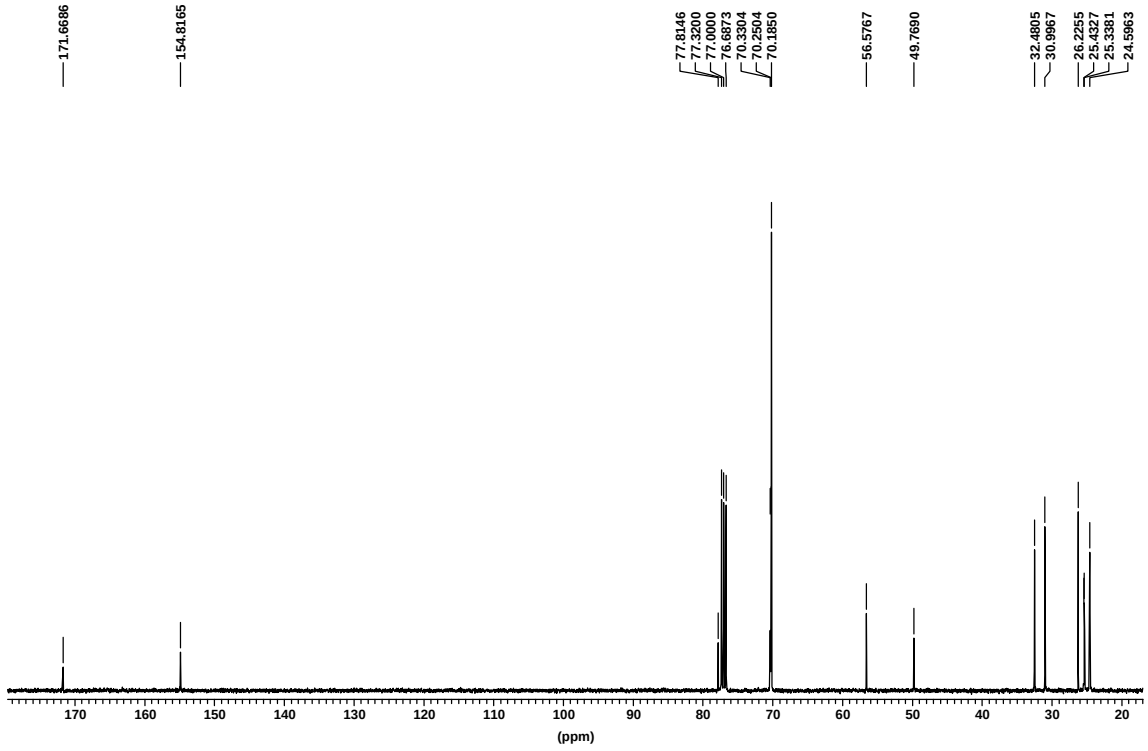


Fig. 32: ^{13}C-Kernresonanzspektrum des N,N´-Dicyclohexyl-N-ferrocenoylharnstoffes **15**.

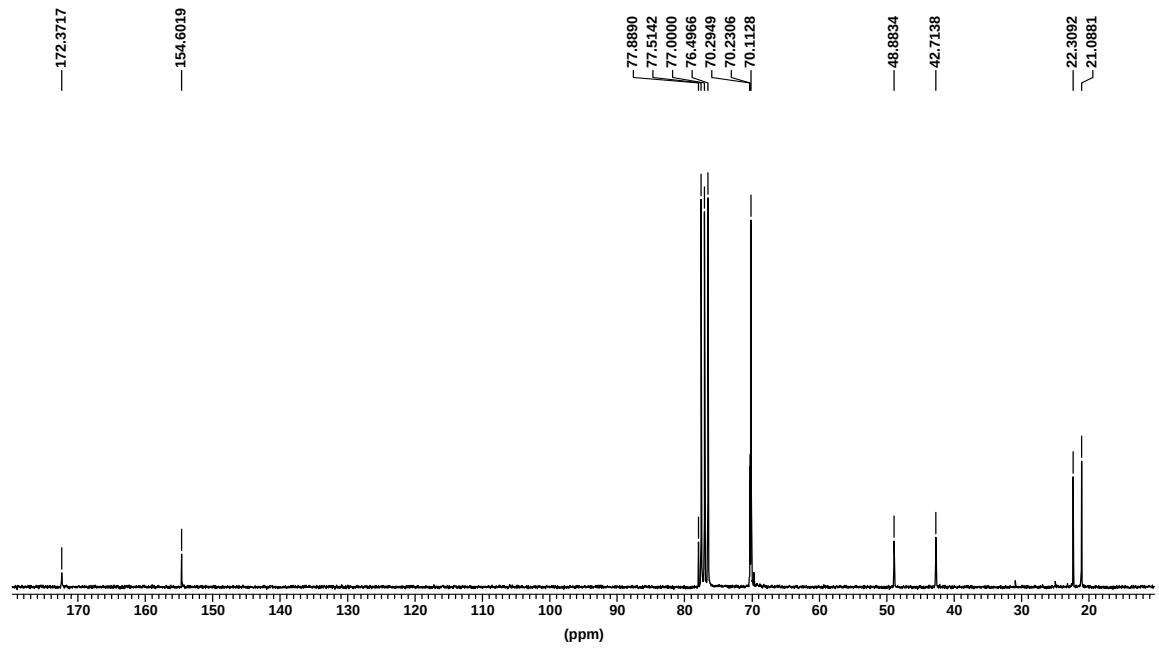


Fig. 33: ^{13}C-Kernresonanzspektrum des N,N´-Diisopropyl-N-ferrocenoylharnstoffes **16**.

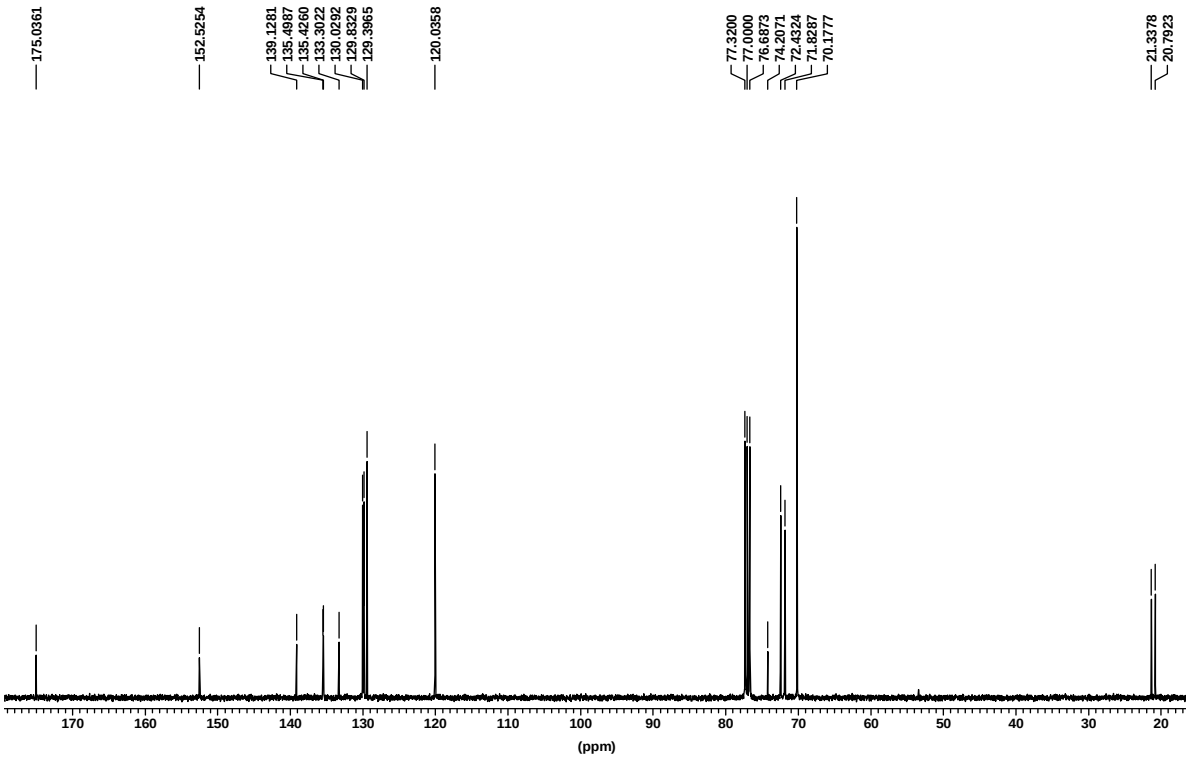


Fig. 34: ^{13}C-Kernresonanzspektrum des N,N´-Di-p-tolyl-N-ferrocenoylharnstoffes **20**.

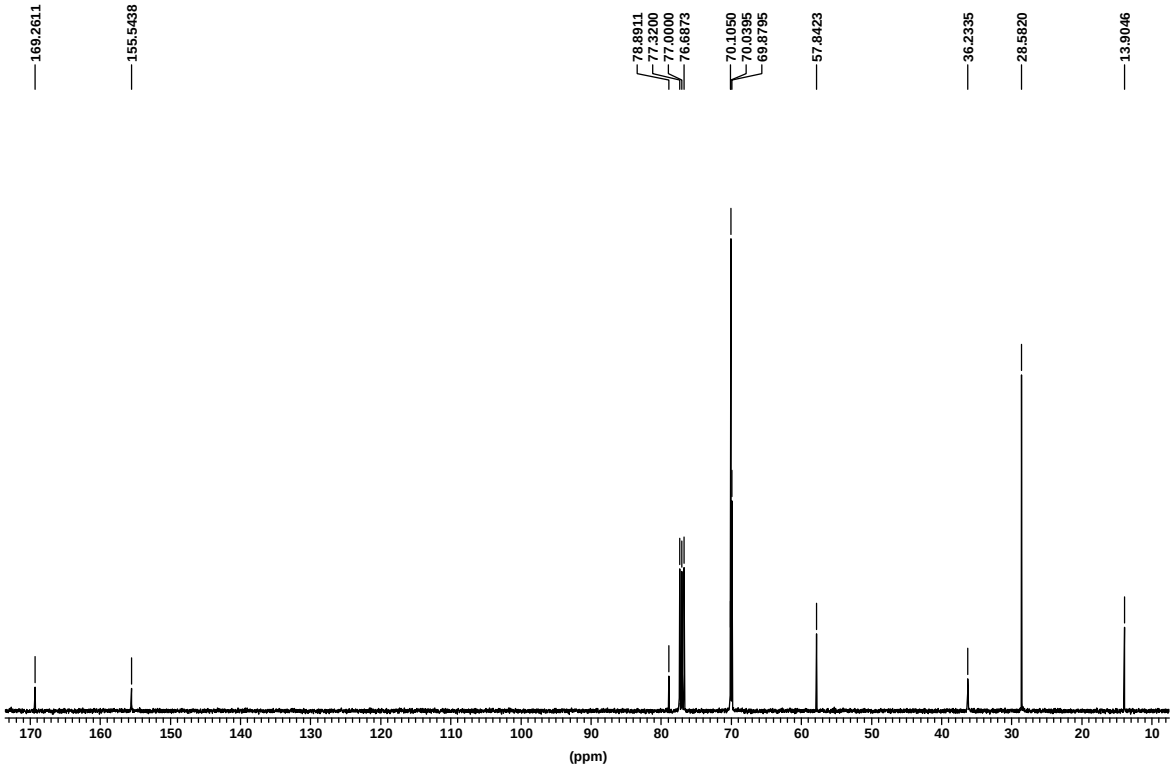


Fig. 35: ^{13}C-Kernresonanzspektrum des N-tert-Butyl-N´-ethyl-N-ferrocenoylharnstoffes **18**.

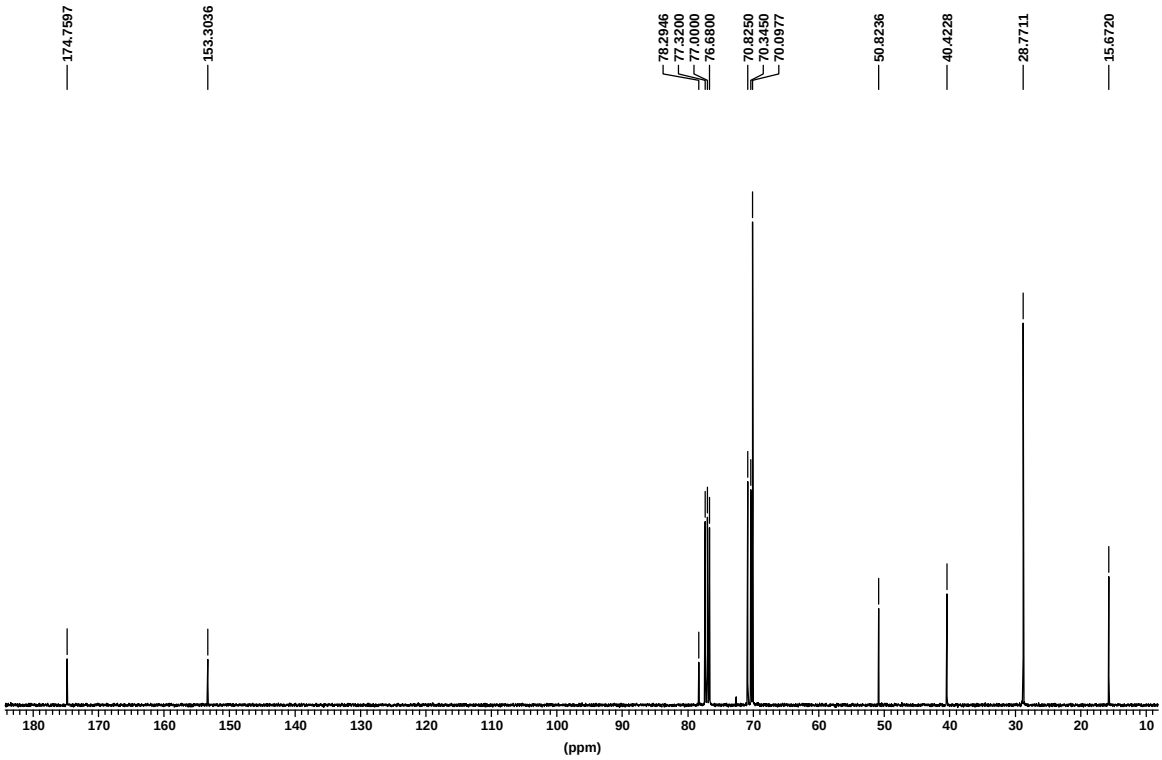


Fig. 36: ^{13}C-Kernresonanzspektrum des N´-tert-Butyl-N-ethyl-N-ferrocenoylharnstoffes **19**.

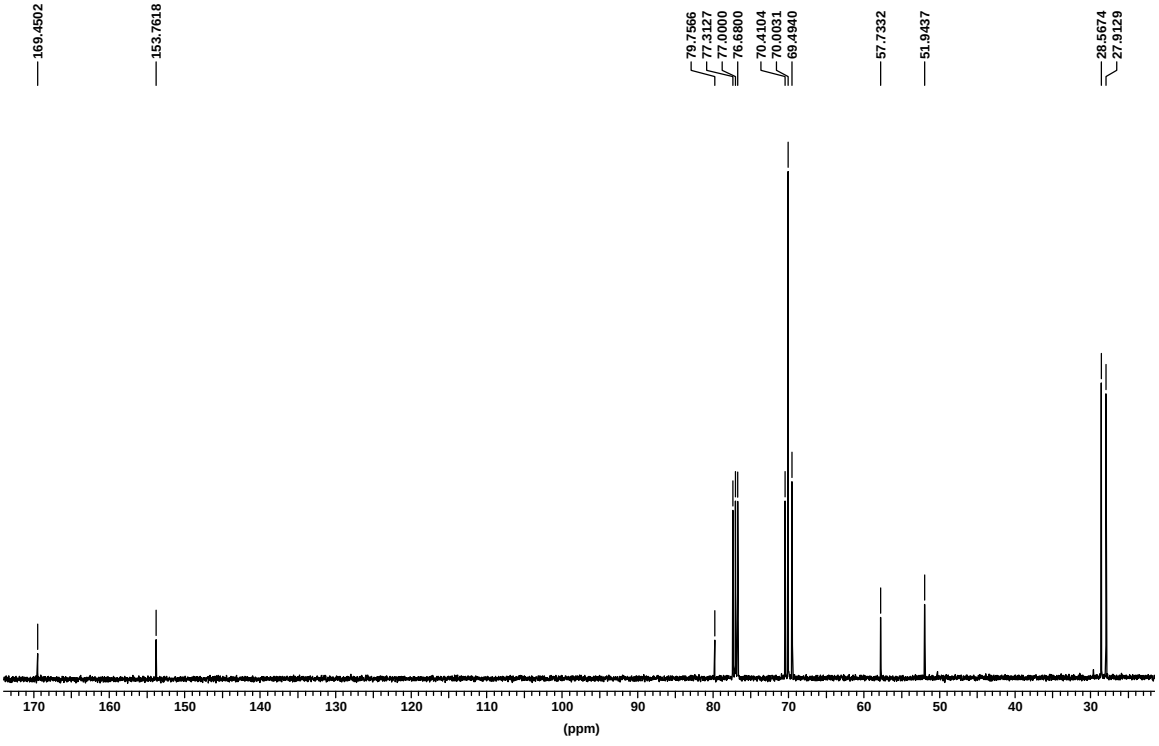


Fig. 37: ^{13}C-Kernresonanzspektrum des N,N´-Di-tert-butyl-N-ferrocenoylharnstoffes **17**.

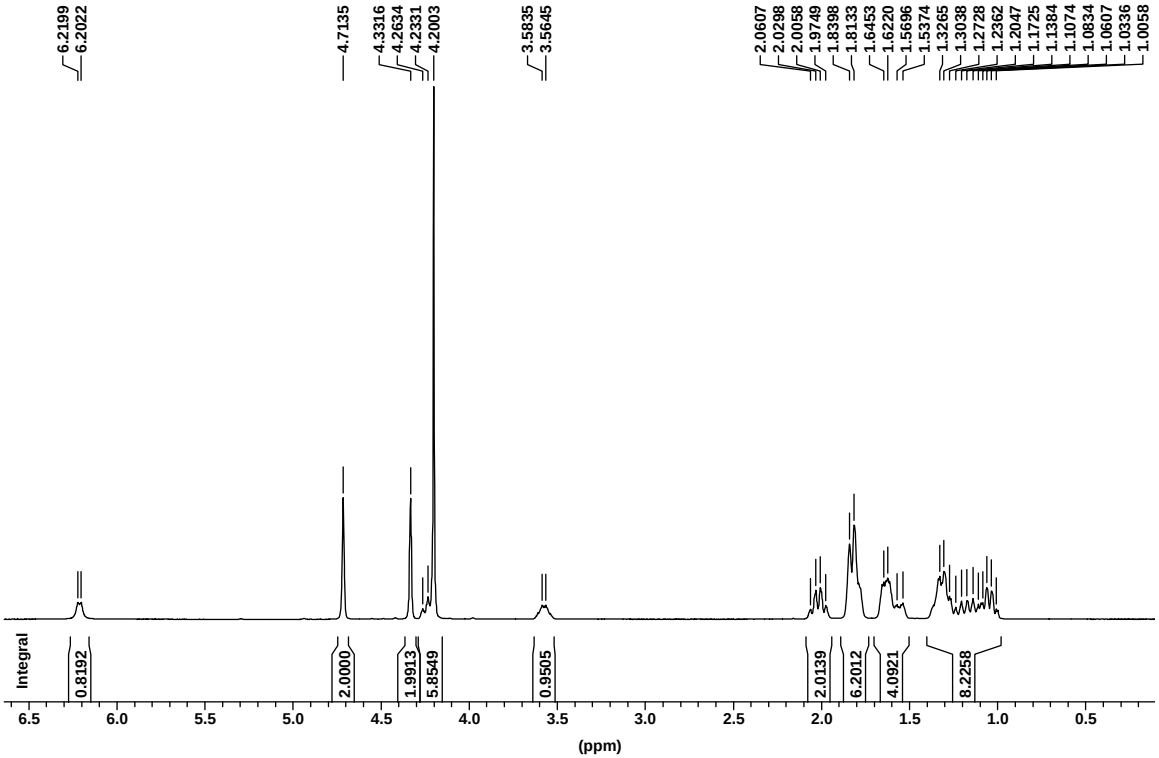


Fig. 38: [1]H-Kernresonanzspektrum des N,N´-Dicyclohexyl-N-ferrocenoylharnstoffes **15**.

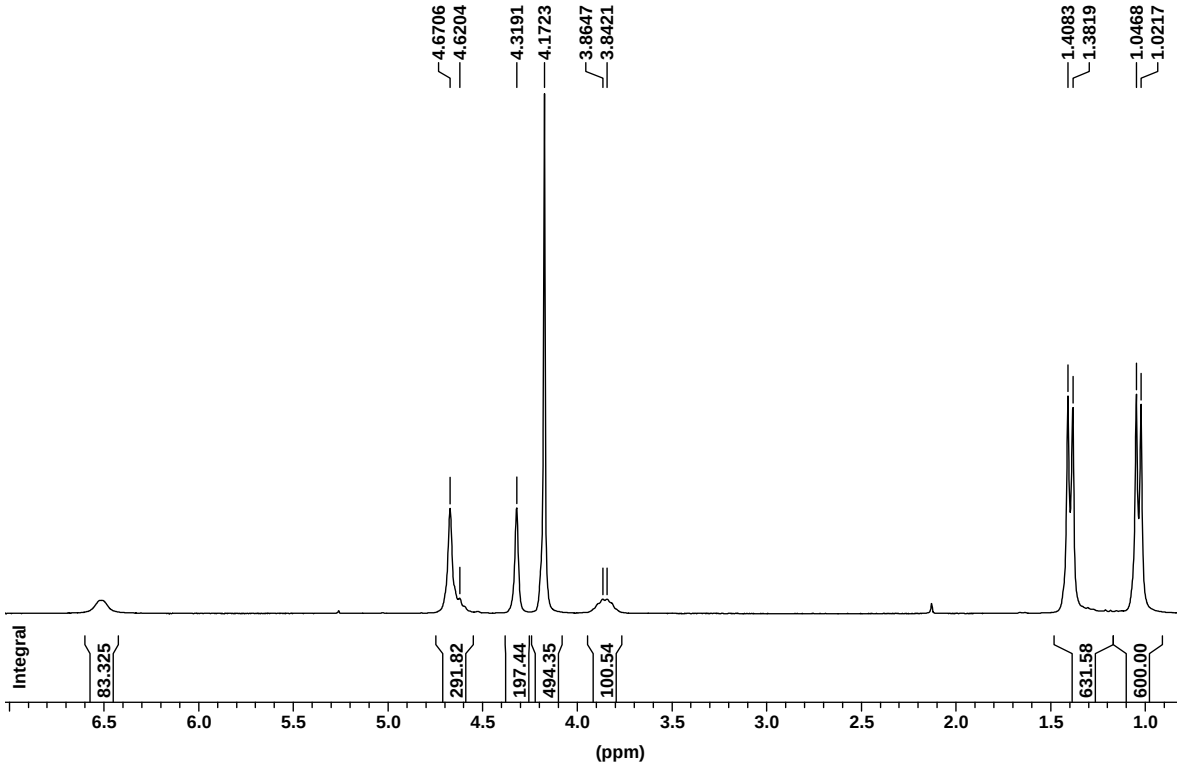


Fig. 39: [1]H-Kernresonanzspektrum des N,N´-Diisopropyl-N-ferrocenoylharnstoffes **16**.

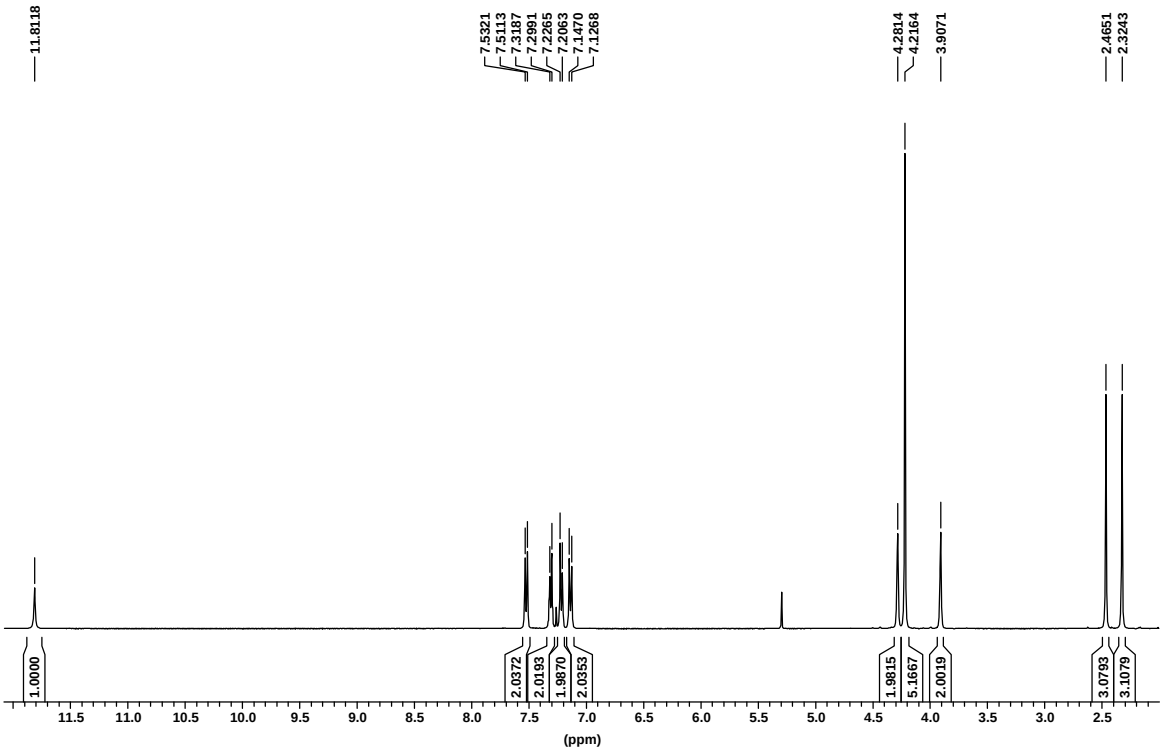


Fig. 40: [1]H-Kernresonanzspektrum des N,N´-Di-p-tolyl-N-ferrocenoylharnstoffes **20**.

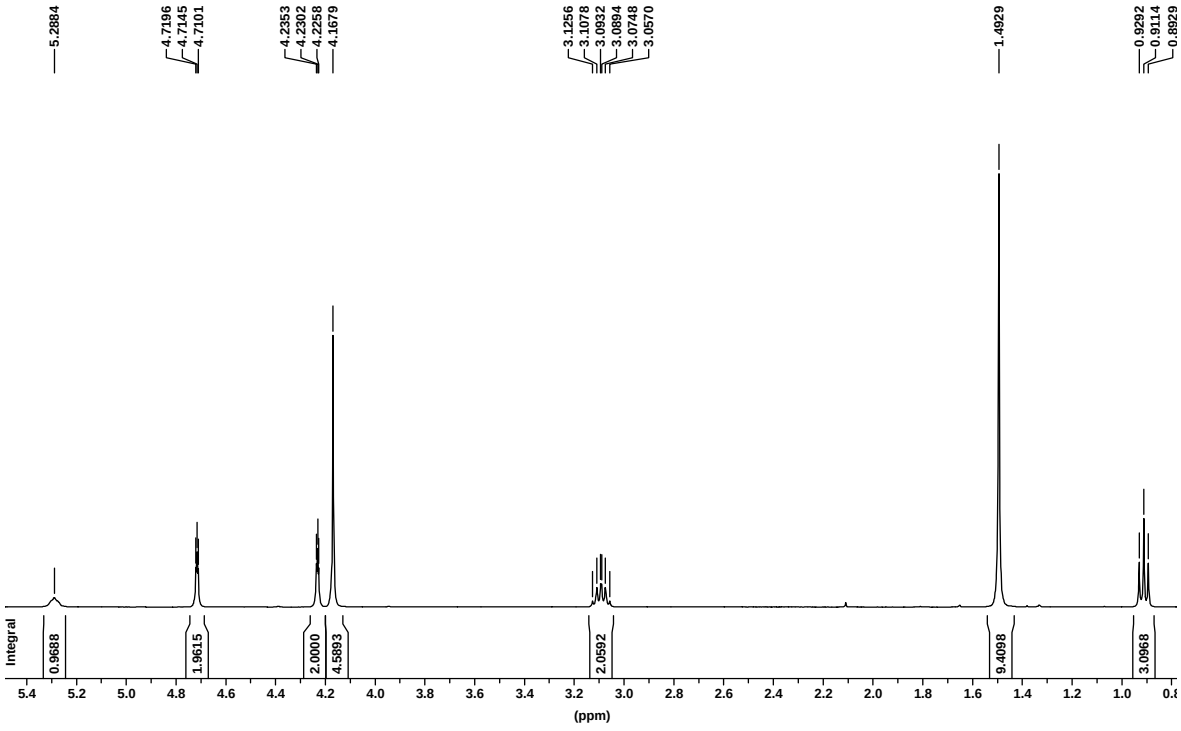


Fig. 41: [1]H-Kernresonanzspektrum des N-tert-Butyl-N´-ethyl-N-ferrocenoylharnstoffes **18**.

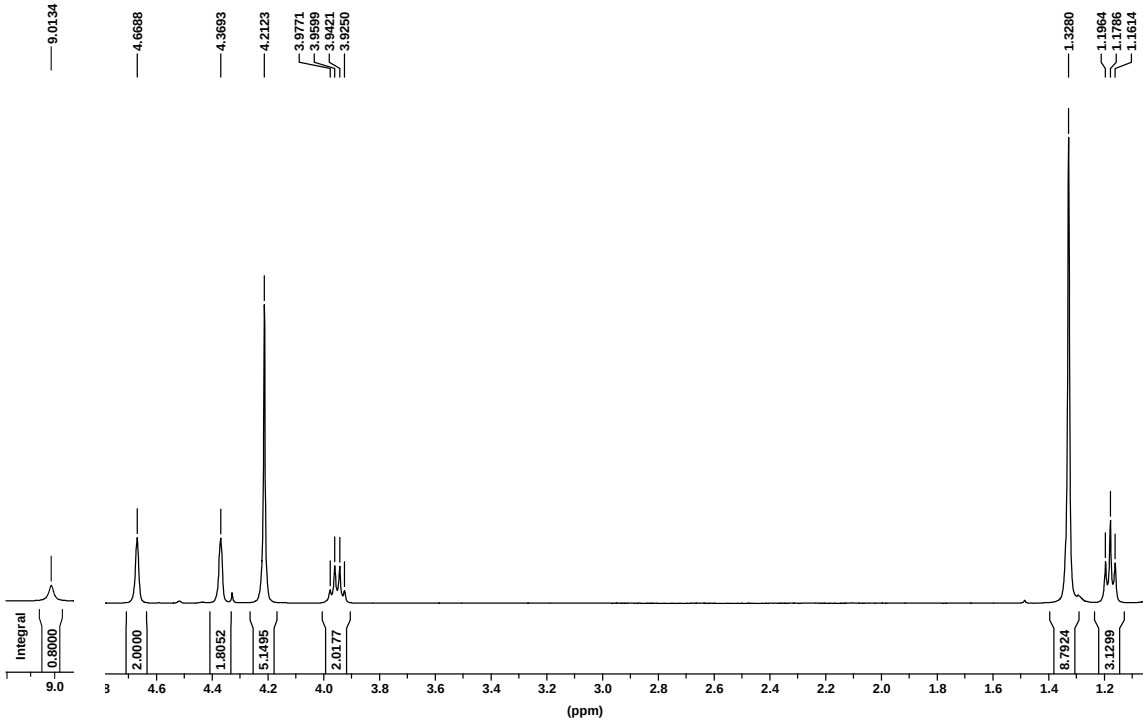


Fig. 42: [1]H-Kernresonanzspektrum des N´-tert-Butyl-N-ethyl-N-ferrocenoylharnstoffes **19**.

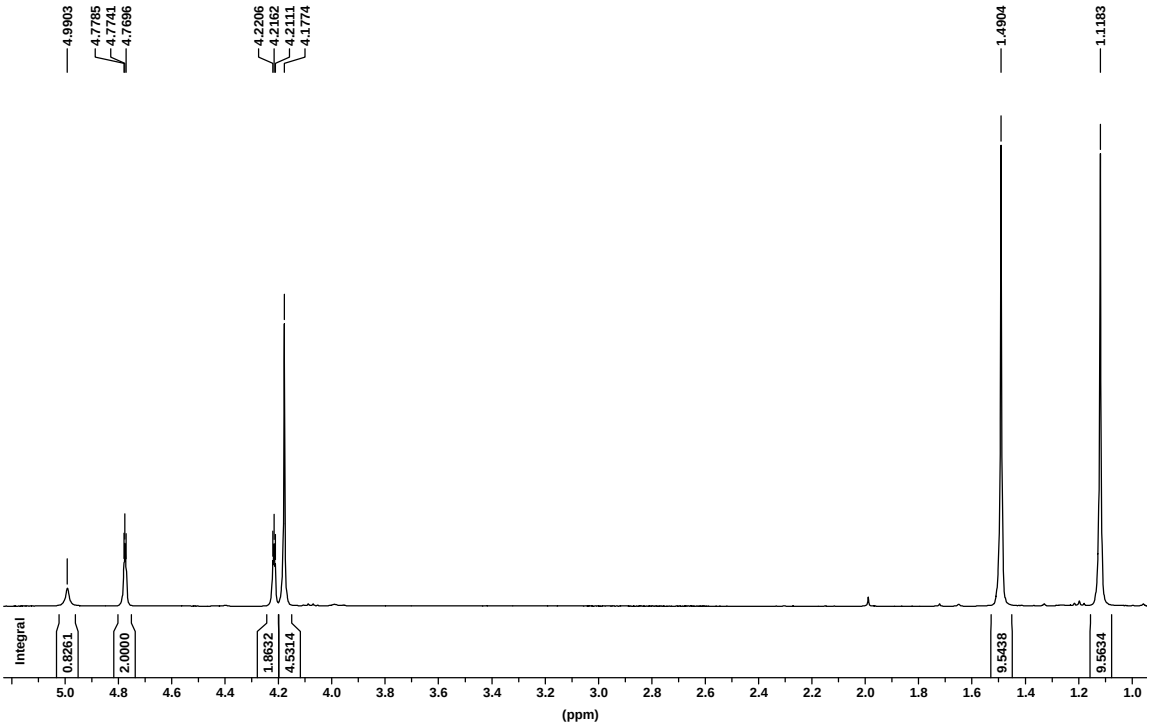


Fig. 43: [1]H-Kernresonanzspektrum des N,N´-Di-tert-butyl-N-ferrocenoylharnstoffes **17**.

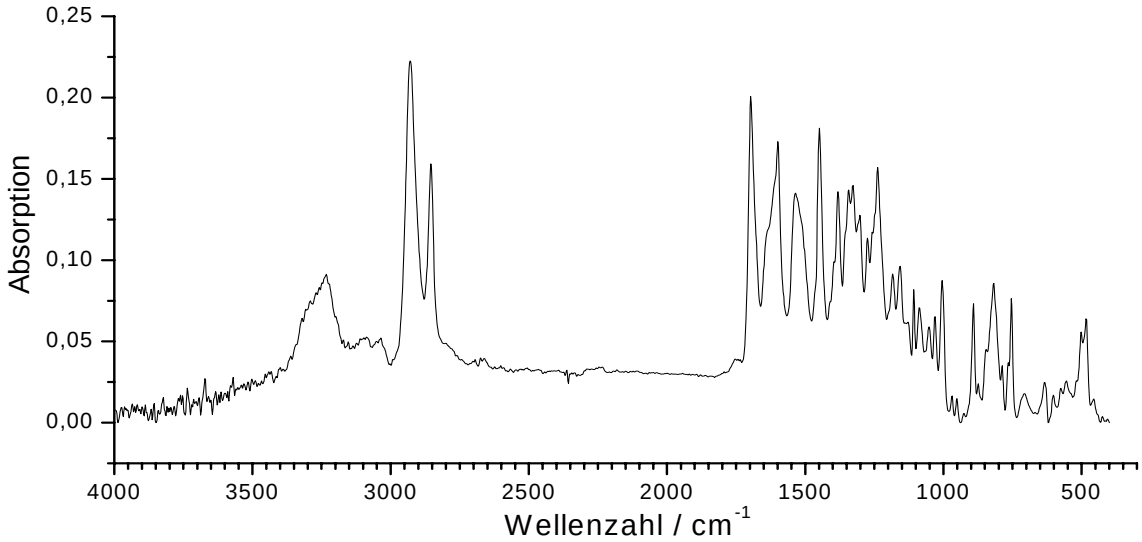


Fig. 44: ATR-IR-Spektrum von N,N´-Dicyclohexyl-N-ferrocenoylharnstoff **15**.

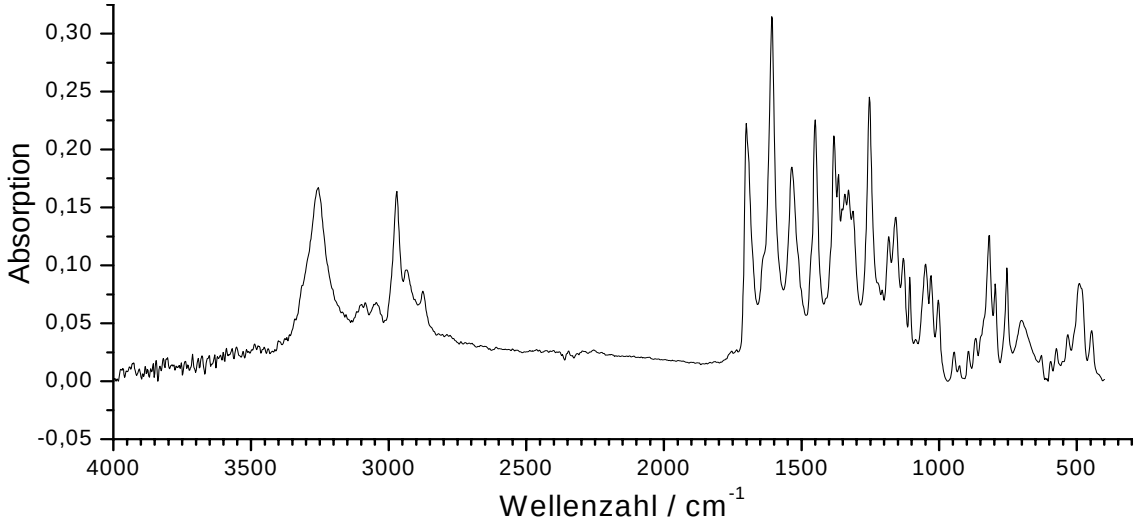


Fig. 45: ATR-IR-Spektrum von N,N´-Diisopropyl-N-ferrocenoylharnstoff **16**.

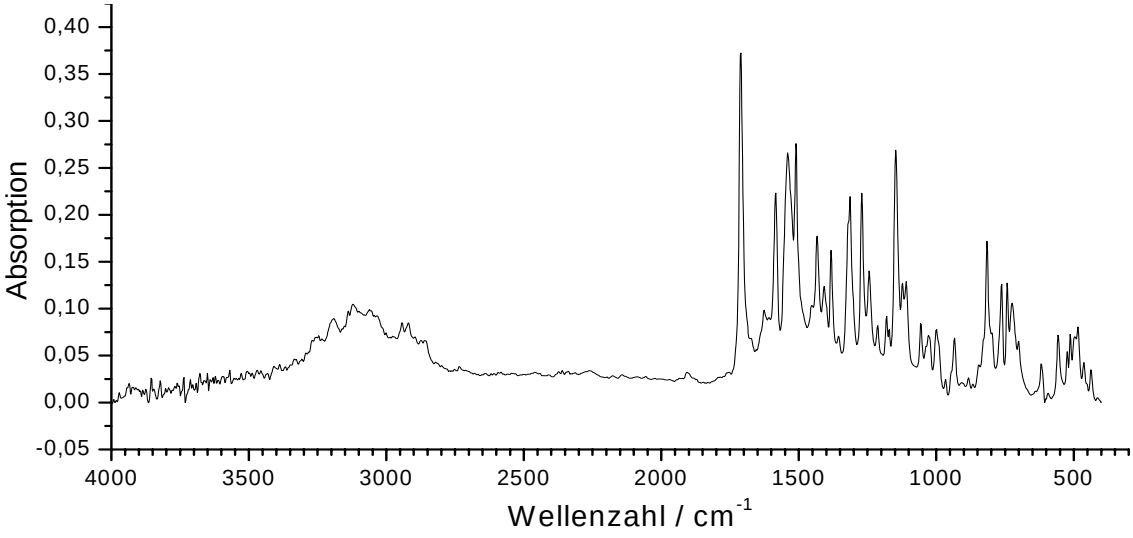


Fig. 46: ATR-IR-Spektrum von N,N´-Di-p-tolyl-N-ferrocenoylharnstoff **20**.

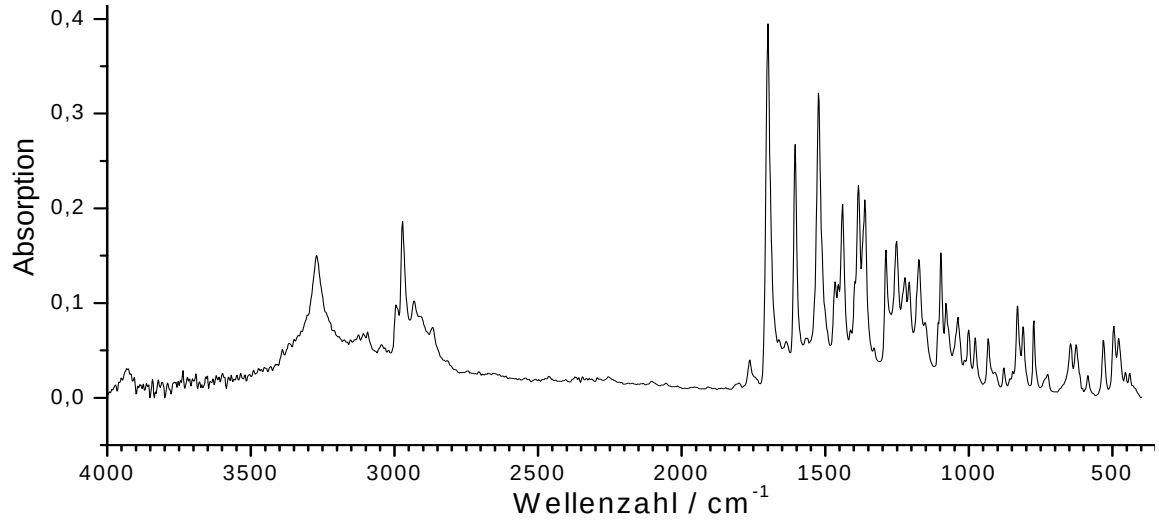


Fig. 47: ATR-IR-Spektrum von N´-tert-Butyl-N-ethyl-N-ferrocenoylharnstoff **19**.

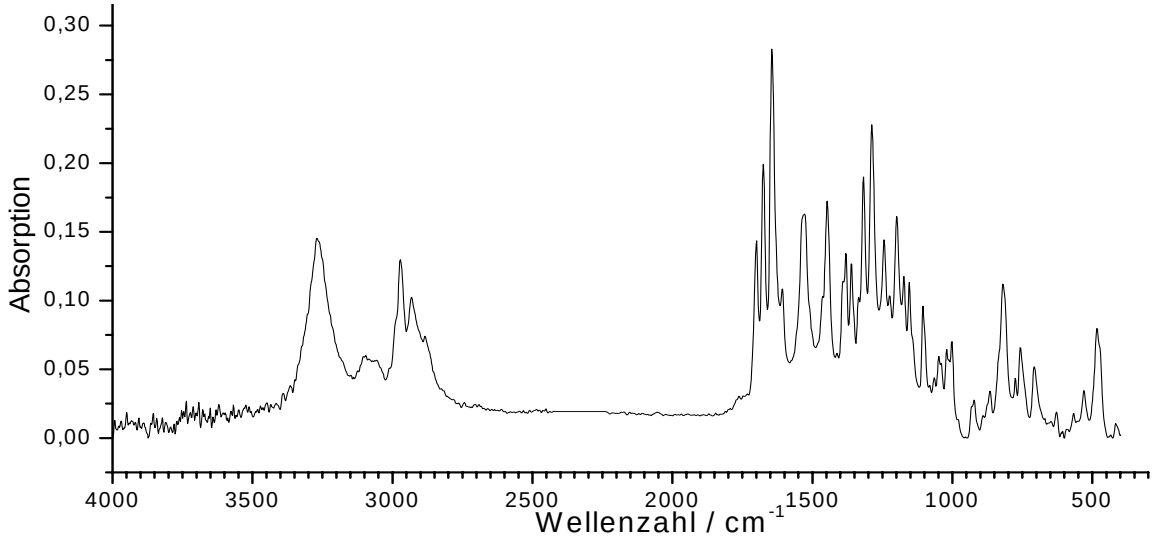


Fig. 48: ATR-IR-Spektrum von N-tert-Butyl-N´-ethyl-N-ferrocenoylharnstoff **18**.

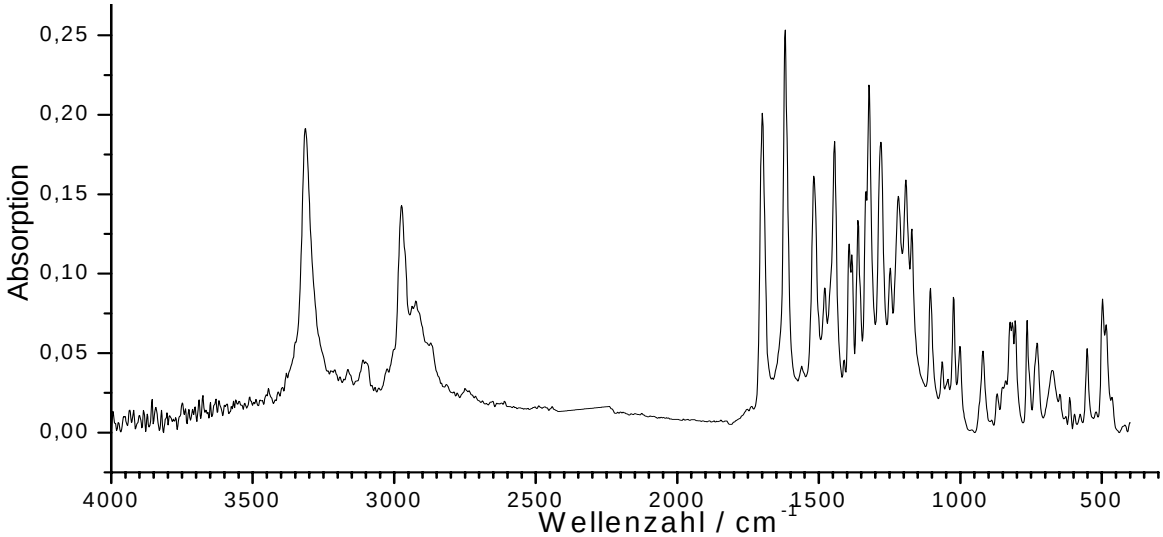


Fig. 49: ATR-IR-Spektrum von N,N´-Di-tert-butyl-N-ferrocenoylharnstoff **17**.

4.6 Linienverbreiterung und deren Vermeidung bei der ^{1}H-NMR-Spektroskopie von Ferrocenderivaten.

Sehr negativ macht sich bei der ^{1}H-NMR-Spektroskopie die Verbreiterung der Signale, vermutlich hervorgerufen durch Oxidation des Ferrocens zum paramagnetischen Ferriciniumion bemerkbar, woraus zum einen ein schlechtes Signal/Rauschverhältnis, zum anderen ein Verlust der Auflösung der Signalaufspaltung durch Kopplung resultiert. Dies

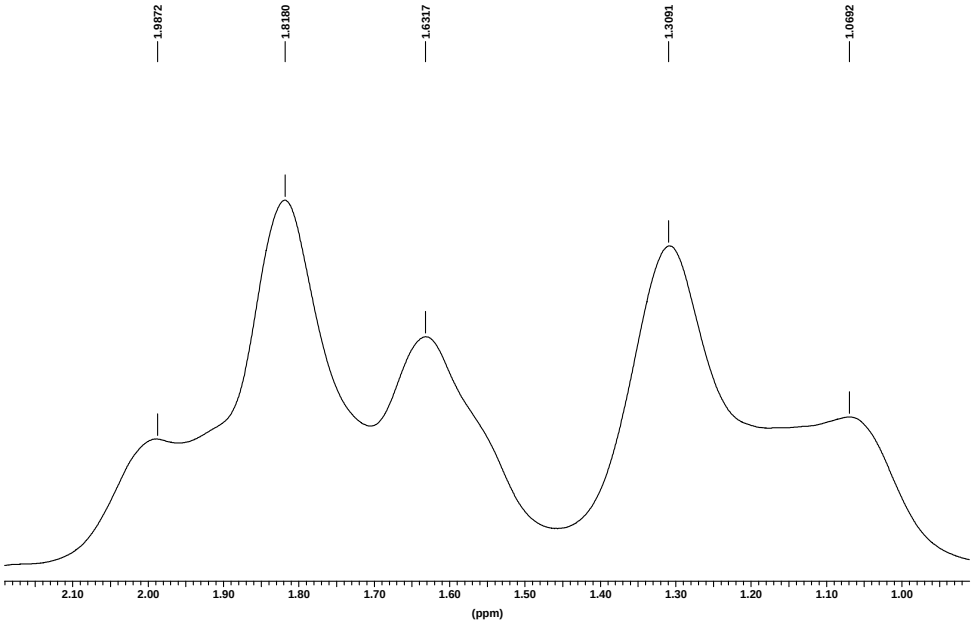


Fig. 50: Signalgruppe der 20 Protonen der Cyclohexylringe in N,N´-Dicyclohexyl-N-ferrocenoylharnstoff **15**. *Verbreiterte Linien nach Luftkontakt.*

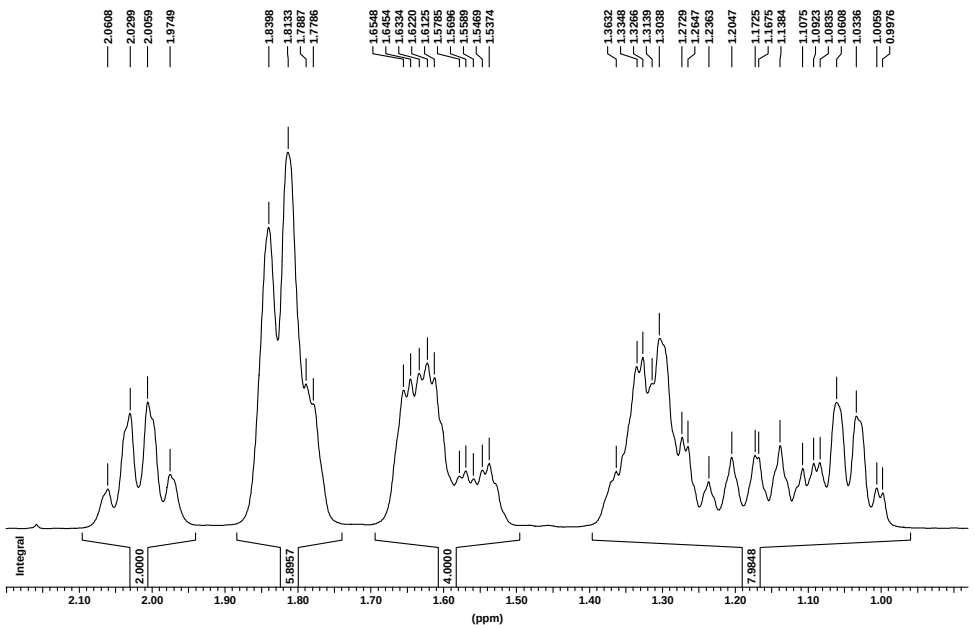


Fig. 51: Signalgruppe der 20 Protonen der Cyclohexylringe in N,N´-Dicyclohexyl-N-ferrocenoylharnstoff **15**. *Verbesserte Signalform durch Luftausschluß.*

kann leicht zu Fehlinterpretationen der Spektren führen, zumal bei breiten Signalen die Integration der Signalflächen unsicher wird. Fig. 50 zeigt einen Ausschnitt aus einem ^{1}H-NMR-Spektrum von N,N´-Dicyclohexyl-N-ferrocenoylharnstoff **15**, welcher als Lösung nur kurze Zeit der Luft ausgesetzt war. Durch konsequentes Arbeiten unter Argonatmosphäre, Verwendung von entlüftetem Kieselgel als stationärer Phase bei der Säulenchromatographie und entlüfteten Lösungsmitteln konnte die Linienverbreiterung so weit verringert werden, daß die Multiplettaufspaltung der Signale erkennbar wird (Fig. 51).

5 Experimenteller Teil

5.1 Chemikalien und Geräte

5.1.1 Cemikalien und Verbrauchsmaterial

3-Aminopropyltriethoxysilan (E. Merck, Darmstadt)

Tetraethoxysilan (Aldrich Chem. Co. Milw. USA)

Ferrocencarbonsäure (Avocado Research Chemicals Ldt., Heysham, England)

1,1´-Ferrocendicarbonsäure Avocado Research Chemicals Ldt., Heysham, England)

Ammoniakwasser (Aldrich Chem. Co. Milw. USA)

Dicycohexylcabodiimid (Avocado Research Chemicals Ldt., Heysham, England)

Diisopropylcarbodiimid (Fluka Chemie GmbH, Buchs, Schweiz)

Di-*p*-tolylcarbodiimid (Aldrich Chem. Co. Milw. USA)

N-*tert*-Butyl-N´-ethylcarbodiimid (Aldrich Chem. Co. Milw. USA)

Di-*tert*-butylcarbodiimid (Aldrich Chem. Co. Milw. USA)

N-(3-Dimethylaminopropyl)-N´-ethylcarbodiimid (Fluka Chemie GmbH, Buchs, Schweiz)

Tusche (Rotring)

Entellan (E. Merck, Darmstadt)

Neutol, Atomal FF, Agefix, Agepon, Rodinal (Agfa-Gevaert AG, Leverkusen)

Filmmaterial Agfapan APX 100, Agfaortho 25 (Agfa-Gevaert AG, Leverkusen)

Kieselgel und DC-Platten von Macherey-Nagel, Düren

5.1.2 Geräte

BAS 100 W Electrochemical Workstation, Bioanalytical Systems, West Lafayette, USA.

Kamera K2 der Asahi-Pentax AG, Japan

Mikroskop Cn-hf der Hertel & Reuss GmbH für Optik und Feinmechanik, Kassel.

Auflichtphotomikroskop der Carl Zeiss AG, Oberkochen/Württemberg.

Elektronenmikroskop

ATR-Infrarotspektrometer Vektor 22, Bruker.

Kernresonanzspektrometer Bruker 300/400 MHz.

Festkörper-Kernresonanzspekktrometer Bruker ASXD300

UV/VIS-Spektrometer Perkin-Elmer Lambda 15

Pulverdiffraktometer Stoe STADI-P, $\vartheta / 2\vartheta$-Geometrie, Cu - K_α-Strahlung, Ge - Monochromator

Mikrowelle Smithcreator 300 W, PersonalChemistry.

Einkristalldiffraktometer Stoe IPDS 1

5.2 Synthesen und präparative Arbeiten

5.2.1 Sphärische unporöse Kieselgelpartikel

In einer PE-Flasche mit Schraubverschluß wurden 45,2 ml Ammoniakwasser (ρ=0,900 g/cm^3), 800 ml Isopropanol und 55,8 ml Aqua bidest. unter Rühren mit einem 5 cm-Magnetrührprisma mit einer Umdrehungszahl von mindestens 8 Umdrehungen pro Sekunde bei geschlossenem Deckel auf 40,0 °C erwärmt. Sobald die Temperatur erreicht war wurden schnell 120 ml (0,54 mol) Tetraethoxysilan mit einer Temperatur von 10 °C bei fortgesetztem Rühren zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei 40 °C noch eine weitere Stunde gerührt. Danach wurde die milchig-trübe Suspension bei 4000 U/min zentrifugiert; das so erhaltene Kieselgel wurde je 2 mal mit Aqua bidest. und Isopropanol unter Anwendung von Ultraschall gewaschen und danach am Vakuum getrocknet. Nach dem Trocknen wurde das Kieselgel offen 4 Tage lang bei 600 °C geglüht, danach vorsichtig (ohne Reiben) gemörsert und unter Anwendung von Ultraschall zwei mal mit 10%iger Salzsäure und drei mal mit Aqua bidest. gewaschen. Es wurden auf diese Weise 14,4 g (= 44,7% d. Th.) röntgenamorphes unporöses Kieselgel mit sphärischer Gestalt und monodisperser Größenverteilung und einer Partikelgröße zwischen 800 und 500 nm erhalten.

5.2.2 Lichtmikroskopischer Schnelltest zur Größenbestimmung der Kieselgelpartikel

Auf einen Objektträger wurde ein Tropfen Tusche gegeben und darin eine Spur Kieselgel verrieben. Die so erhaltene Suspension wurde nach Art der Herstellung von Blutausstrichen mit einem zweiten Objektträger ausgestrichen. Nach dem Trocknen des Ausstriches wurde ein Tropfen Entellan auf den Objektträger gegeben und mit einem Deckglas eingedeckt. Das so erhaltene Dauerpräparat wurde nach halbstündigem Trocknen bei stärkster Vergrößerung im Hellfeld bei vollständiger Ausnutzung der numerischen Apertur des optischen Systems betrachtet. Die Kieselgelpartikel erscheinen hell auf dunklem Grund.

5.2.3 Aminopropylkieselgel

2 g Kieselgel mit einer Partikelgröße von 500 nm (28,8 µmol Silanolgruppen an der Oberfläche) wurde nach vierstündiger Aktivierung bei 200 °C am Vakuum unter Anwendung von Ultraschall in 15 ml trockenem Toluol suspendiert. Dann wurde der dreifache Überschuß

(123 µmol, 40 µl) 3-Aminopropyltriethoxysilan hinzugefügt und das Gemisch unter Argon 20 h rückflussen gelassen. Danach wurde abzentrifugiert und je zwei mal mit Toluol und frisch destilliertem *n*-Hexan gewaschen. Das Produkt zeigte einen positiven Nachweis mit Kaisers Farbtest auf Aminogruppen.

5.2.4 N-(3-Triethoxysilyl)-propylferrocencarboxamid 4

1 mmol (230 mg) Ferrocencarbonsäure und 1,1 mmol (210 mg) N-(3-Dimethylaminopropyl)-N´-ethylcarbodiimid wurden in 10 ml trockenem, entlüftetem Dichlormethan unter Argon unter Anwendung von Ultraschall suspendiert, 1,23 mmol (400µl) 3-(Triethoxysilyl)-propylamin hinzugefügt und für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde die klare, braune Lösung am Vakuum auf etwa 4 ml eingeengt und unter Argon mit entlüftetem Kieselgel als stationärer und Aceton/Dichlormethan 1/8 als mobiler Phase gesäult. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Vakuum konnten 80 mg (= 18% d. Th.) gelboranges Produkt erhalten werden. Fp.: 80 °C, darüber langsam beginnende Zersetzung.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} 3300 (NH), 3130-3050 (CH, Ferrocen), 3000-2850 (CH), 1625 (C=O), 1520, 1050.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ0,65-0,68 (t, 2H, Si-C*H*$_2$), 1,18-1,25 (t, 9H, C*H*$_3$), 1,67-1,70 (quint., 2H, CH_2-C*H*$_2$-CH_2), 3,35-3,36 (q, 2H, NC*H*$_2$), 3,78-3,83 (q, 6H, O-C*H*$_2$-CH_3), 4,16 (s, 5H, c-C_5*H*$_5$), 4,28 (s, 2H, c-(C-CH-C*H*-C*H*-CH)), 4,65 (s, 2H, c-(C-C*H*-CH-CH-C*H*)), 6,0 (t, 1H, N*H*).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ7,7 (Si-*C*H_2), 18,2 (*C*H_3), 23,1 (CH_2-*C*H_2-CH_2), 41,7 (N*C*H_2), 58,3 (CH_3-*C*H_2-O), 68,0, 69,6, 70,1, (c-*C*$_5$H$_5$, c-(C-*C*H-*C*H-*C*H-*C*H)), 76,4 (c-(*C*-$(CH)_4$)), 169,9 (*C*=O).

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* 433,1, 388,1, 322,0, 280,0, 229,0, 213,0, 185,0.

5.2.5Kieselgel mit redoxaktiven Liganden

5.2.5.1 Anbinden des komplett in Lösung synthetisierten Liganden

2 g Kieselgel wurden im Schlenkrohr in 20 ml trockenem Toluol unter Anwendung von Ultraschall suspendiert und danach unter Rühren mit einer Lösung 80 mg (180 mmol) N-(3-Triethoxysilyl)-propylferrocencarboxamid in 5 ml trockenem Toluol versetzt. Das Gemisch wurde 2 h gerührt und dann 24 h am Rückfluß gekocht. Danach wurde abzentrifugiert und das Produkt zwei mal mit Toluol und fünf mal mit Dichlormethan gewaschen.

^{13}C-MAS/CP-NMR: 7,9 (Si-*C*H_2-CH_2-CH_2-NH-CO-$C_{10}H_9$Fe), 21,9 (Si-CH_2-*C*H_2-CH_2-NH-CO-$C_{10}H_9$Fe), 43,4 (Si-CH_2-CH_2-*C*H_2-NH-CO-$C_{10}H_9$Fe), 69,8 (Si-*C*H_2-CH_2-CH_2-NH-CO-*C*$_{10}H_9$Fe).

5.2.5.2 Umsetzung von Aminopropylkieselgel mit Ferrocencarbonsäure

In 10 ml Toluol wurden 86 µmol (21 mg) Ferrocencarbonsäure und 100 µmol N-(3-Dimethylaminopropyl)-N´-ethylcarbodiimid (19 mg) gelöst. Daraufhin wurde 1 g Aminopropylkieselgel hinzugefügt und 72 h gerührt. Anschließend wurde abzentrifugiert und das Produkt zwei mal mit Toluol und fünf mal mit Dichlormethan gewaschen. Eine Charakterisierung war nicht möglich, die Reaktion verläuft nicht wie beabsichtigt.

5.2.5.3 Umsetzung von Aminopropylkieselgel mit 1,1´-Ferrocendicarbonsäure

In 10 ml Toluol wurden 86 µmol (21 mg) 1,1´-Ferrocendicarbonsäure und 200 µmol N-(3-Dimethylaminopropyl)-N´-ethylcarbodiimid (38 mg) gelöst. Daraufhin wurde 1 g Aminopropylkieselgel hinzugefügt und 72 h gerührt. Anschließend wurde abzentrifugiert und das Produkt zweimal mit Toluol und fünf mal mit Dichlormethan gewaschen. Eine Charakterisierung war nicht möglich, die Reaktion verläuft auch hier nicht wie beabsichtigt.

5.2.6 N,N´-Dicyclohexyl-N-ferrocenoylharnstoff 15

a) 0,5 mmol (115 mg) Ferrocencarbonsäure und 0,626 mmol (129 mg) Dicyclohexylcarbodiimid wurden in 10 ml trockenem, entlüftetem Dichlormethan unter Argon unter Anwendung von Ultraschall suspendiert und für 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde die klare, braune Lösung am Vakuum auf etwa 4 ml eingeengt und unter Argon mit entlüftetem Kieselgel als stationärer und Aceton/Dichlormethan 1/30 als mobiler Phase gesäult. Die erste farbige Fraktion konnte als Ferrocencarbonsäureanhydrid identifiziert werden, bei der zweiten handelte es sich um N,N´-Dicyclohexyl-N-ferrocenoylharnstoff. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt und der erhaltene dunkelorange Feststoff 2 Tage bei 50 °C am Vakuum gelassen, um letzte Spuren von Carbodiimid zu entfernen. Erhalten wurden 122 mg Produkt (= 58% d. Th.).

b) Nach Wang und Huang [36]. 0,32 g (140 mmol) Ferrocencarbonsäure und 0,43 g Dicyclohexylcarbodiimid wurden in 15 ml trockenem Tetrahydrofuran (THF) gelöst und für 9 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der feste Rückstand mit Petrolether (60-90 °C)/Ethylacetat 5/1 aufgenommen und mit Petrolether (60-90 °C)/Ethylacetat 7/1 gesäult. Die erste farbige Fraktion konnte als Ferrocencarbonsäureanhydrid identifiziert werden, bei der zweiten handelte es sich um N,N´-Dicyclohexyl-N-ferrocenoylharnstoff; die

Trennung war aber nicht so vollkommen wie bei a). Nach der Aufnahme der NMR-Spektren wurde aus Petrolether (60-90 °C)/Ethylacetat 7/1 umkristallisiert.

Fp.: 170 °C, langsam beginnende Zeretzung.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} 3240 (NH), 3150-3000 (CH, Ferrocen), 3000-2830 (CH, c-C_6H_{11}), 1700 (C=O).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ1,00-1,33 (m, 8H, c- $C_6\mathit{H}_{11}$), 1,54-1,65 (m, 4H, c-$C_6\mathit{H}_{11}$), 1,75-1,83 (m, 6H, $C_6\mathit{H}_{11}$), 1,97-2,06 (q, 2H, $C_6\mathit{H}_{11}$), 3,5-3,65 (q, 1H, NH-C*H*), 4,20 (s, 5H, c-$C_5\mathit{H}_5$), 4,20-4,26 (m, 1H, $(C=O)_2NC\mathit{H}$), 4,33 (s, 2H, c-C-CH-C*H*-C*H*-CH), 4,71 (s, 2H, c-C-C*H*-CH-CH-C*H*), 6,20-6,21 (d, 1H, N*H*).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ24,6, 25,4, 25,5 26,2 (c-(CH-CH_2-*C*H_2-*C*H_2-*C*H_2-CH_2)), 31,0 ((NH)-c-(CH-*C*H_2-CH_2-CH_2-CH_2-*C*H_2)), 32,5 (N-c-(CH-*C*H_2-CH_2-CH_2-CH_2-*C*H_2)), 49,8 (C*H*(NH)) 56,6 (C*H*(N)), 70,2, 70,3, 70,4 (c-C_5H_5, c-(C-*C*H-*C*H-*C*H-*C*H)), 77,8 (c-*C*-$(CH)_5$), 154,8 (N-(*C*=O)-N), 171,6 (C-(*C*=O)-N).

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* 436,2, 311,1, 229,0, 213,0, 185,0.

5.2.7 N,N´-Diisopropyl-N-ferrocenoylharnstoff 16

0,5 mmol (115 mg) Ferrocencarbonsäure und 0,626 mmol (78 mg) Diisopropylcarbodiimid (DIC) wurden in 10 ml trockenem, entlüftetem Dichlormethan unter Argon unter Anwendung von Ultraschall suspendiert und für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde die klare, braune Lösung am Vakuum auf etwa 4 ml eingeengt und unter Argon mit entlüftetem Kieselgel als stationärer und Aceton/Dichlormethan 1/30 als mobiler Phase gesäult. Die erste farbige Fraktion konnte als Ferrocencarbonsäureanhydrid identifiziert werden, bei der zweiten handelte es sich um N,N´-Diisopropyl-N-ferrocenoylharnstoff. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt und der erhaltene dunkelorange Feststoff 20 h bei 30 °C am Vakuum gelassen, um letzte Spuren von Carbodiimid zu entfernen. Fp.: 123,1 °C. Erhalten wurden 94 mg Produkt (= 55% d. Th.).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} 3230 (NH), 3150-3000 (CH, Ferrocen), 3000-2850 (CH, CH_3CHCH_3), 1700 (C=O).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ1,02-1,05 (d, 6H, NHCH(CH_3)$_2$), 1,38-1,41 (d, 6H, $(C=O)_2NCH(C\mathit{H}_3)_2$), 3,83-3,87 (m, 1H, NH-C*H*-(CH_3)$_2$), 4,17 (s, 5H, c-$C_5\mathit{H}_5$), 4,32 (s, 2H, c-(C-CH-C*H*-C*H*-CH)), 4,62 (m, 1H, $(C=O)_2NC\mathit{H}$-(CH_3)$_2$), 4,67 (s, 2H, c-(C-C*H*-CH-CH-C*H*)), 6,5 (b, 1H, N*H*).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ 21,1 (NH-CH-(*C*H_3)$_2$), 22,3 ($(C=O)_2NCH$-(*C*H_3)$_2$), 42,7 (NH-*C*H-$(CH_3)_2$), 48,9 ($(C=O)_2NC$H-$(CH_3)_2$), 70,1 70,2, 70,3, (c-C_5H_5, c-(C-*C*H-*C*H-*C*H-*C*H)), 77,8 (c-*C*-$(CH)_4$), 154,6 (N-(*C*=O)-N), 172,4 (C-(*C*=O)-N).

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* 356,1, 271,1, 229,1, 213,0, 185,0.

5.2.8 N,N´-Di-*tert*-butyl-N-ferrocenoylharnstoff 17

1 mmol (230 mg) Ferrocencarbonsäure und 1 mmol (222 mg) Di-*tert*-butylcarbodiimid wurden in 10 ml trockenem, entlüftetem Dichlormethan unter Argon unter Anwendung von Ultraschall suspendiert und für 5 min bei 110 °C in der Mikrowelle gerührt. Dann wurde die klare, braune Lösung am Vakuum auf etwa 4 ml eingeengt und unter Argon mit entlüftetem Kieselgel als stationärer und *n*-Hexan/Ethylacetat 1/6 als mobiler Phase gesäult. bei der zweiten farbigen Fraktion handelte es sich um ein Gemisch aus N,N´-Di-*tert*-butyl-N-ferrocenoylharnstoff und N-*tert*-Butylferrocencarboxamid; dabei ist ersteres im schneller wandernden Teil der Bande angereichert, letzteres im langsameren; eine vollständige Trennung beider Banden war unmöglich. Daher wurde nach dem Vorbild der fraktionierten Kristallisation eine fraktionierte Säulenchromatographie durchgeführt; es wurde bei jeder Chromatographie nur etwa das erste und das letzte Viertel der Bande dem nächsten chromatographischen Schritt zugeführt, der mittlere Teil, gut die Hälfte der Bande, wurde rückgeführt und behandelt wie zuvor beschrieben, d. h. der gerade durchgeführte Schritt wurde wiederholt. Fig. 52 illustriert die Vorgehensweise graphisch. Nach drei Schritten war die Trennung erreicht. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt und der erhaltene dunkelorange Feststoff 5 h bei 40 °C am Vakuum gelassen, um letzte Spuren von Carbodiimid zu entfernen. Fp.: 145 °C. Erhalten wurden 64 mg Produkt(= 17,2% d. Th.).

Reaktionsmischung

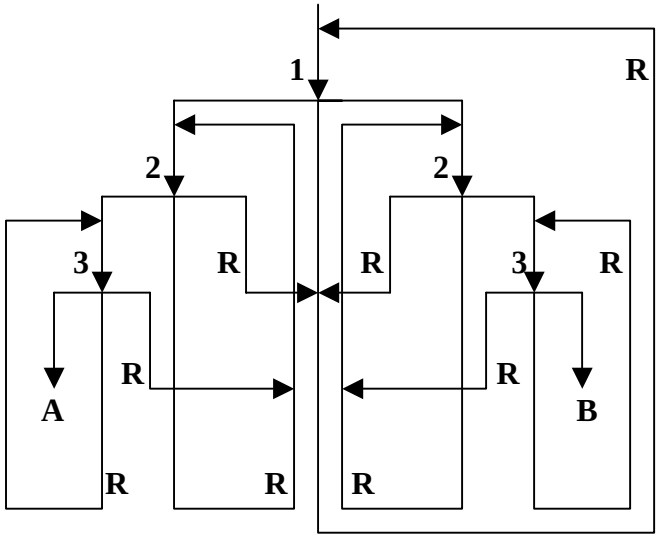


Fig. 52: Fraktionierte Chromatographie. **1***: erster säulenchromatographischer Schritt,* **2**, **3***: zweiter, dritter Schritt.* **R***: Rückführung,* **A***: N,N´-Di-tert-Butyl-N-ferrocenoylharnstoff,* **B***: Ferrocencarboxamid-tert-butylamid*

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} 3314 (NH), 3150-3000 (CH, Ferrocen), 3000-2850 (CH, CH_3), 1699 (C=O).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ1,12 (s, 9H, (s, 9H, NHC(CH_3)$_3$), 1,49 (C=O)$_2$N-C(CH_3)$_3$), 4,18 (s, 5H, c-C$_5$*H$_5$*), 4,21-4,22 (t, 2H, c-(C-CH-C*H*-C*H*-CH)), 4,77-4,78 (t, 2H, c-(C-C*H*-CH-CH-C*H*)), 4,99 (s, 1H, N*H*).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ27,9 (NHC(*C*H$_3$)$_3$), 28,6 ((C=O)$_2$N-C(*C*H$_3$)$_3$), 51,9 (NH*C*(CH$_3$)$_3$), 57,7 ((C=O)$_2$N-*C*(CH$_3$)$_3$), 69,5, 70,0, 70,4, (c-*C*$_5$H$_5$, c-(C-*C*H-*C*H-*C*H-*C*H)), 79,7 (c-(*C*-(CH)$_4$)), 153,8 (N-(*C*=O)-N), 169,5 (C-(*C*=O)-N).

MS (FAB): *m*/*z* 384,1, 329,1, 285,1, 255,0, 230,1, 213,1, 185,1, 154,1, 136,1.

5.2.9 N,N´-Di-*p*-tolyl-N-ferrocenoylharnstoff **20**

1 mmol (230 mg) Ferrocencarbonsäure und 1 mmol (220 mg) N,N´-Di-*p*-tolylcarbodiimid wurden in 10 ml trockenem, entlüftetem Dichlormethan unter Argon unter Anwendung von Ultraschall suspendiert und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde die klare, braune Lösung am Vakuum auf etwa 4 ml eingeengt und unter Argon mit entlüftetem Kieselgel als stationärer und Aceton/Dichlormethan 1/60 als mobiler Phase gesäult. Bei der ersten, karminroten Fraktion handelte es sich um N,N´-Di-*p*-tolyl-N-ferrocenoylharnstoff. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt und der erhaltene ziegelrote Feststoff 20 h bei 30 °C am Vakuum gelassen, um letzte Spuren von durch die Substanz energisch festgehaltenem Dichlormethan zu entfernen. Fp.: 149 °C, dabei rasche Zersetzung. Erhalten wurden 280 mg Produkt (= 64% d. Th.).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} 3230-3190 (NH), 3150-3000 (CH, Ferrocen, Tolylrest), 3000-2850 (CH, CH_3), 1712 (C=O).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ2,33 (s, 3H, NHC$_6$H$_4$C*H*$_3$), 2,47 (s, 3H, (C=O)$_2$NC$_6$H$_4$C*H*$_3$), 4,22 (s, 5H, c-C$_5$*H$_5$*), 3,92, 4,28 (s, je 2H, c-(C-C*H*-C*H*-C*H*-C*H*)), 7,13-7,15 (d, 2H, (C=O)$_2$N-(c-(C-CH-C*H*-C(CH$_3$))-C*H*-CH), 7,21-7,23 (d, 2H, HN-(c-(C-CH-C*H*-C(CH$_3$))-C*H*-CH), 7,31-7,33 (d, 2H, HN-(c-(C-C*H*-CH-C(CH$_3$))-CH-C*H*), 7,52-7,54 (d, 2H, (C=O)$_2$N-(c-(C-C*H*-CH-C(CH$_3$))-CH-C*H*), 11,82 (b, 1H, N*H*).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ20,8, 21,3 (CH_3), 70,2, 71,8, 72,4, (c-*C*$_5$H$_5$, c-(C-*C*H-*C*H-*C*H-*C*H)), 74,2 (*c*-*C*-(CH)$_4$), 120,0, 129,4, 129,8, 130,0 (*c*-C-(C*H*)$_2$-C-(C*H*)$_2$), 133,3, 135,4, 135,5, 139,1 (*c*-(*C*-(CH)$_2$-*C*-(CH)$_2$)), 152,5 (N-(*C*=O)-N), 175,0 (C-(*C*=O)-N).

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* 319,1, 213,1, 185,1, 129,2, 91,2, 77,2, 66,2.

MS (FAB): *m*/*z*, 453,1, 375,1, 319,1, 213,0, 185,0.

5.2.10 N´-*tert*-Butyl-N-ethyl-N-ferrocenoylharnstoff **19** und N-*tert*-Butyl-N´-ethyl-N-ferrocenoylharnstoff **18**

1 mmol (230 mg) Ferrocencarbonsäure und 1 mmol (126 mg) N-*tert*-Butyl-N´-ethylcarbodiimid wurden in 10 ml trockenem, entlüftetem Dichlormethan unter Argon unter Anwendung von Ultraschall suspendiert und für 7 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde die klare, braune Lösung am Vakuum auf etwa 4 ml eingeengt und unter Argon mit entlüftetem Kieselgel als stationärer und Aceton/Dichlormethan 1/30 als mobiler Phase gesäult. Die erste farbige Fraktion konnte als Ferrocencarbonsäureanhydrid identifiziert werden, bei der zweiten handelte es sich um N´-*tert*-Butyl-N-ethyl-N-ferrocenoylharnstoff **19**, bei der dritten um N-*tert*-Butyl-N´-ethyl-N-ferrocenoylharnstoff **18**. Die dritte Fraktion wurde erneut gesäult, um noch enthaltene Spuren von N´-*tert*-Butyl-N-ethyl-N-ferrocenoylharnstoff **19** zu entfernen. Das Lösungsmittel wurde jeweils am Vakuum entfernt und der erhaltene dunkelorange Feststoff 20 h bei 30 °C am Vakuum gelassen, um letzte Spuren von Carbodiimid zu entfernen. Erhalten wurden 123 mg N´-*tert*-Butyl-N-ethyl-N-ferrocenoylharnstoff **19** und 104 mg N-*tert*-Butyl-N´-ethyl-N-ferrocenoylharnstoff **18**.

N´-*tert*-Butyl-N-ethyl-N-ferrocenoylharnstoff **19**. Fp.: 101 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} 3271 (NH), 3150-3000 (CH, Ferrocen), 3000-2850 (CH), 1699 (C=O).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ1,20-1,24 (t, 3H, $(C=O)_2N$-$CH_2C\mathit{H_3}$), 1,37 (s, 9H, $NHC(C\mathit{H_3})_3$), 3,94-4,00 (q, 2H, $(C=O)_2N$-$C\mathit{H_2}CH_3$), 4,23 (s, 5H, c-$C_5\mathit{H_5}$), 4,38 (s, 2H, c-C-CH-C*H*-C*H*-CH), 4,69 (s, 2H, c-C-C*H*-CH-CH-C*H*), 9,00 (s, 1H, N*H*).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ15,7 ($(C=O)_2N$-$CH_2\mathit{C}H_3$), 28,8 ($NHC(\mathit{C}H_3)_3$), 40,4 ($(C=O)_2N$-$\mathit{C}H_2CH_3$), 50,8 ($NHC(CH_3)_3$), 70,1 70,3, 70,8, (c-$\mathit{C_5}H_5$, c-C-*C*H-*C*H-*C*H-*C*H), 78,3 (c-*C*-$(CH)_4$), 153,3 (C-(*C*=O)-N), 174,8 (C-(*C*=O)-N).

MS (FAB): *m*/*z* 356,0, 301,0, 257,0, 213,0, 185,1, 136,1, 121,1.

N-*tert*-Butyl-N´-ethyl-N-ferrocenoylharnstoff **18**. Fp.: 173 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} 3270 (NH), 3150-3000 (CH, Ferrocen), 3000-2850 (CH), 1645 (C=O).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ0,93-0,97 (t, 3H, $NHCH_2C\mathit{H_3}$), 1,52 (s, 9H, $(C=O)_2NC(C\mathit{H_3})_3$), 3,08-3,15 (quint., 2H, $NHC\mathit{H_2}CH_3$), 4,19 (s, 5H, c-$C_5\mathit{H_5}$), 4,25-4,26 (t, 2H, c-(C-CH-C*H*-C*H*-CH)), 4,73-4,74 (t, 2H, c-(C-C*H*-CH-CH-C*H*)), 5,30 (t, 1H, N*H*).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ13,9 (NH-CH_2-$\mathit{C}H_3$), 28,6 ($(C=O)_2NC$-$(\mathit{C}H_3)_3$), 36,2 ($NH\mathit{C}H_2$-CH_3), 48,9 (N-*C*-$(CH_3)_3$), 69,9, 70,0, 70,1, (c-$\mathit{C_5}H_5$, c-(C-*C*H-*C*H-*C*H-*C*H)), 77,9 (c-*C*-$(CH)_4$), 155,5 (C-(*C*=O)-N), 169,2 (N-(*C*=O)-N).

MS (FAB): *m*/*z* 356,1, 301,1, 285,1, 255,0, 230,1, 213,0, 185,1, 154,1, 136,1.

5.2.11 Einristallzucht zur Röntgenstrukturanalyse

Von den Ferrocenoylharnstoffderivaten **15**, **16** und **20** wurden jeweils etwa 5 ml einer heiß gesättigten Lösung in Chloroform/*n*-Hexan 1/1 hergestellt, dieselbe heiß in eine flammpolierte Glasampulle pipettiert, der Gasraum über der Lösung mit Argon gefüllt und die Ampulle zugeschmolzen. Die Ampulle wurde in ein Dewargefäß mit 70 °C heißem Wasser gelegt, das Gefäß mit Styropor abgedeckt und drei Tage zum Abkühlen stehengelassen. Dabei bildeten sich an der Glaswand einzelne, zum Teil auch verzwillingte Kristalle bis zu einer Größe von 2 mm mit trikliner bzw. monokliner Kristallform und fragiler bis tendiler Tenazität.

5.2.12 Entlüftung des Kieselgeles zur Säulenchromatographie

Ein Rundkolben mit 2 l Inhalt wurde zur hälfte mit handelsüblichem Kieselgel zur Säulenchromatographie gefüllt. Der Kolben wurde über ein Luftfilter mit einer Drehschiebervakuumpumpe (0,1 mbar) verbunden und bei 50 °C (Wasserbad) so lange evakuiert, bis keine Fontänen mehr aus dem Kieselgel aufstiegen. Dann wurde der Kolben mit Argon gefüllt. Dieser Prozeß wurde noch zweimal wiederholt. Das so erhaltene Kieselgel wurde mit der nötigen Menge Dichlormethan, welches zuvor ebenfalls entgast wurde, bis zur dünnflüssigen Konsistenz aufgeschlämmt.

5.2.13 Lösungsmittel

5.2.13.1 Dichlormethan für die Cyclovoltammetrie

Das für die Messung der Cyclovoltammogramme werwendete Dichlormethan wurde mit Cyclohexen als Stabilisator von bezogen. Vor der Messung wurde das Dichlormethan durch fraktionierte Destillation entfernt. Anschließend wurde der Sauerstoff, welcher als Biradikal leicht reduzierbar ist, durch die sog. freeze-pump-thaw-Technik entfernt, d. h. der Kolben mit dem Dichlormethan wurde durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff abgekühlt, bis alles Dichlormethan erstarrt war, worauf für zehn Minuten ein Vakuum von etwa 0,1 mbar angelegt wurde. Danach wurde der Kolbeninhalt wieder auftauen gelassen, wobei vorher gelöste Gase aus dem Dichlormethan entwichen. Diese Prozedur wurde noch zwei mal wiederholt. Das so gereinigte Dichlormethan wurde in einem mit braunem Glas überfangenen Stickstoffkolben vor Licht geschützt unter Argon aufbewahrt. Die Haltbarkeit des so hergestellten Lösungsmittels beträgt im allgemeinen wenige Tage.

5.2.13.2 Dichlormethan für die Synthese

Das Dichlormethan, welches als Lösungsmittel für die Synthese Verwendung fand, wurde bereitet, indem handelsübliches, mit Amylen stabilisiertes Dichlormethan mit Calciumchlorid 2 Stunden am Rückfluß sieden gelassen und anschließend destilliert wurde. Dann wurde nach der freeze-pump-thaw-Technik der Sauerstoff entfernt. Das so getrocknete Dichlormethan wurde unter Argon über einem Molsieb 4Å aufbewahrt.

5.2.13.3 Acetonitril

Das Acetonitril wurde mit Calciumclorid vorgetrocknet und anschließend drei mal destilliert. Das so behandelte Acetonitril wurde dann mit Aluminiumoxid getrocknet und in einem mit braunem Glas überfangenen Stickstoffkolben unter Argon aufbewahrt.

5.2.13.4 Toluol

Toluol wurde mit Natrium und Benzophenon als Feuchtigkeitsindikator bis zur Blaufärbung rückflussen gelassen, dann abdestilliert und über einem Molsieb 3 Å unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

5.2.13.5 Tetrahydrofuran (THF)

Das THF wurde mit Benzophenon als Indikator mit Natrium bis zur Blaufärbung am Rückfluß gekocht und dann unter Argonatmosphäre abdestilliert.

5.2.14 Cyclovoltammetrie

Es wurde eine Meßzelle mit konventioneller Dreielektrodenanordnung wie auf S. 36 beschrieben vorbereitet. In die Meßzelle wurde nach Füllen mit Argon im Argongegenstrom 0,1 M Lösung von Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat (Leitsalz) in Dichlormethan pipettiert. Als Arbeitselektrode wurde eine Platinelektrode verwendet; diese besteht aus einer in eine Halterung aus Teflon eingepreßter Platinscheibe (Fig. 25). Diese wurde vor der Messung mit „-Aluminiumoxid der Körnung 0,3 µm poliert. Als Gegenelektrode diente ein wendelförmig gebogener Platindraht mit 1 mm Durchmesser. Als Referenzelektrode wurde eine Ag/Ag^{+}-Elektrode (Doppelreferenzelektrode) verwendet, wie in Abb. 26 gezeigt. Zuerst wurden für eine spätere Korrektur der Grundströme für verschiedene Potentialbereiche (0-600 mV bei Durchfahren eines Zyklus und 100-600 mV bei Multizyklenexperimenten) und Vorschubgeschwindigkeiten ($v = dE/dt$ 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s, 500 mV/s, 1000 mV/s, 2000 mV/s und 5000 mV/s) aufgezeichnet und so die Grundströme ermittelt. Anschließend wurde die Platin-Arbeitselektrode gegen die mit Nanopartikeln modifizierte

Platinelektrode ausgetauscht und für die gleichen Potentialbereiche und mit den gleichen Vorschubgeschwindigkeiten Cyclovoltammogramme aufgezeichnet. Anschließend wurde die modifizierte Elektrode ausgebaut, durch Polieren die Modifizierung von der Elektrode entfernt und die Elektrode wieder eingesetzt; dann wurden abermals für die gewählten Potentialbereiche und mit den gleichen Vorschubgeschwindigkeiten Cyclovoltammogramme aufgezeichnet.

5.2.15 Modifizierung der Platinelektrode

In einem 100 ml Rundkolben wurde eine Spatelspitze des mit redoxaktiven Liganden beschichteten Kieselgels suspendiert. Eine frisch polierte Platin-Arbeitselektrode wurde für fünf Stunden in die gerührte Suspension getaucht und anschließend mit Dichlormethan gespült. Die zuvor blanke Platinoberfläche der Elektrode war nun matt und zeigte im Sonnenlicht Interferenzfarben.

6 Zusammenfassung

Redoxaktive Kieselgelpartikel mit sphärischer Gestalt und monodisperser Größe wurden durch kovalente Anbindung von Ferrocen über Spacer an Kieselgel hergestellt. Hierzu wurde die bisher unbekannte Verbindung N-(3-Triethoxysilyl)-propylferrocencarboxamid synthetisiert und an der Oberfläche des Kieselgels durch kovalente Si-O-Si-Bindungen angebunden. Das hierzu verwendete Kieselgel wurde nach dem Stöber-Prozess hergestellt. Für diesen Prozeß und die erforderliche Partikelgröße wurde ein lichtmikroskopischer Schnelltest zur Prüfung der Partikelgröße und deren Monodispersität entwickelt. Beim Sol-Gel-Prozeß wurde ein Einbau des Lösungsmittels Isopropanol in die Kieselgelpartikel festgestellt. Die dadurch verursachten Signale im ^{13}C-CP/MAS-Spektrum lassen sich durch Glühen des Kieselgels vollständig entfernen. Die redoxaktiven Partikel wurden mit spektroskopischen Methoden (UV- und ^{13}C-CP/MAS-Spektroskopie) sowie mit Hilfe der Cyclovoltammetrie untersucht. Weiter wurde das Verhalten verschiedener Carbodiimide als Kupplungsreagenz zur Herstellung von Ferrocencarboxamiden direkt aus der Ferrocencarbonsäure und einem primären Amin untersucht und festgestellt, daß sich alleine N-(3-Drimethylaminopropyl)-N´-ethylcarbodiimid als Kupplungsreagenz eignet. Alle anderen Carbodiimide geben mit Ferrocencarbonsäure die unreaktiven N,N´-disubstituierten N-Ferrocenoylharnstoffe. Auf diese Weise wurden die bisher unbekannten Substanzen N,N´-Diisopropyl-N-ferrocenoylharnstoff, N,N´-Di-*tert*-butyl-N-ferrocenoylharnstoff, N´-*tert*-Butyl-N-ethyl-N-ferrocenoylharnstoff, N-*tert*-Butyl-N´-ethyl-N-ferrocenoylharnstoff und N,N´-Di-*p*-tolyl-N-ferrocenoylharnstoff und der bereits bekannte, aber unzureichend oder falsch charakterisierte N,N´-Dicyclohexyl-N-ferrocenoylharnstoff erhalten und durch ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert.

7 Literatur

1. L. C. Sander, K. E. Sharpless, N. E. Craft, S. A. Wise, *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 1667-1674.
2. L. C. Sander, S. A. Wise, *Anal. Chem.*, **1984**, *56*, 504.
3. M. J. Wirth, H. O. Fatunmbi, *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, 822-826.
4. K. Albert, A. Ellwanger, M. Dachtler, T. Lacker, S. Strohschein, J. Wegmann, M. Pursch, M. Raitza, „*Fundamentals And Applied Aspects of Chemically Modified Surfaces*“, Hrsg.: J. Blitz, C. Little, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**, *Vol. 7*, 111.
5. A. K. Kolosov, V. A. Shrets, V. B. Kazanskii, *Kinetika I Kataliz*, **1975**, *16(1)*, 197-201.
6. N. Suzuki, J. Yu, N. Shioda, H. Asami, T. Nakamura, T. Huhn, A. Fukuoka, M. Ichikawa, M. Saburi, Y. Wakatsuki, *Appl. Cat.*, **2002**, *224(1-2)*, 63-75.
7. J. M. Thomas, B. F. G. Johnson R. Raja, G. Sankar, P. A. Midgley, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *26*, 20-30.
8. J. Asshauer, I. Halasz, *Liebigs Ann. Chem.*, **1972**, *758*, 202-208.
9. M. Le Page, R. Beau, J. Duchene (Produits Chimiques Pechiney-SaintGobain), **1967**, *Patentschrift*.
10. K. Migabe, G. Giochon, *Anal. Chem.*, **2000**, *72 (21)*, 5162-5171.
11. D. R. Worrall, I. Kirkpatrick, S. L. Williams, *Photochem. Photoanal. Sci.*, **2002**, *1(11)*, 896-901.
12. C. H. Hamann, W. Vielstich, „*Elektrochemie*“, 3. Aufl., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1998.**
13. W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid. Interface Sci.* **1968**, *26*, 62.
14. M. Pursch, A. Jäger, T. Schneller, R. Brindle, K. Albert, E. Lindner, *Chem. Mater*. **1996**, *8*, 1245-1249.
15. A. P. Leite, E. F. de Souza, F. Galembeck, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2001**, *4(12)*, 519-525.
16. S. Bachmann, J. Wegmann, K. Albert, *GIT Lab. J.* **2000** Separation 1/2000, 24.
17. H. Günther, „*NMR-Spektroskopie*“, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1999**.
18. M. Hesse H. Meier, B. Zeeh, „*Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*“, 5. Aufl., Georg Thieme Verlag Stuttgart,**1995**.
19. E. R. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades, *Nature*, **1959**, *183*, 1802.
20. J. Schaefer, E. O. Stejskal, *J. Am. Chem. Soc*, **1976**, *98*, 1031-1032.
21. S. R. Hartmann, E. L. Hahn, *Phys. Rev.*, **1962**, *128*, 2042.
22. B. Speiser, in „*Encyclopedia of Elektrochemistry*“, Hrsg. A. J. Bard, M. Stratmann, P. R. Unwin, Vol. 3, 81-104, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2003**.

23. C. Amatore, Y. Bouret, E. Maisonhaute, J. I. Goldsmith, H. D. Abruña, *ChemPhysChem*, **2001**, *2(2)*, 130-134.
24. B. Speiser, *Chemie in unserer Zeit*, **1981**, *15*, 62-67.
25. R. W. Murray, P. R. Moses, L. Wier, *Anal. Chem.*, **1975**, *7(12)*, 1882-1888.
26. J. R. Lenhard, R. W. Murray, J. Electroanal. Chem., **1977**, *78*, 195-201.
27. P. D. Beer, P. A. Gale, *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 502-530.
28. E. Laviron, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Chemistry* **1979**, *100*, 263-270.
29. H. D. Abruña, J. L. Walsh, T. J. Meyer, R. W. Murray, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1481-1486.
30. F. Scholz, *Naturwissenschaften* **1989**, *76*, 167-168.
31. A. M. Bond, F. Scholz, *J. Geochem. Explor.*, **1992**, *42(2-3)*, 227-235.
32. J. D. Wadhawan et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, *533*, 71-84.
33. C. M. Casado, I. Cuadrado, M. Morán, B. Alonso, B. García, B. González, J. Losada, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *185-186*, 53-79.
34. Bergmann, Schaefer, „*Lehrbuch der Experimentalphysik*“, Bd. 3, (Optik), Walter deGruyter-Verlag, **1987**.
35. P. Nuhn, „*Naturstoffchemie*“, S. Hirtzel Verlag Stuttgart, 3. Aufl., **1997**, 157-158.
36. Mündliche Mitteilung von Gerd Fischer
37. K. M. R. Kallury, P. M. Macdonald, M. Thompson, *Langmuir*, **1994**, *10*, 492-499.
38. E. Kaiser, R. L. Colescott, C. D. Bossinger, P. I. Cook, *Anal. Biochem.*, **1970**, *34*, 595-598.
39. Q. M. Wang, R. Q. Huang, *J. Chem. Res., Synop.*, **2001**, 246-247.
40. T. Tenforde, R. A. Rawwaz, N. K. Freeman, *J. Org. Chem.*, **1972**, *21(37)*, 3372-3374.
41. I. Yavari, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.*, **1978**, *25(43)*, 4689-4692.
42. C. F. Bohren, D. R. Huffman, „*Absorption and Scattering of Light by Small Particles*“, Wiley, New York, **1983**.
43. H. C. van Hulst, „*Light Scattering of Small Particles*“, Wiley, New York, **1969**.
44. R. S. Nicolson, I. Shain, *Anal. Chem.*, **1964**, *36*, 706-723.
45. Mündliche Mitteilung von Filip Novak.
46. A. Federman Neto, J. Miller, V. FariadeAndrade, S. Y. Fujimoto, A. M. M. D. F. Alfonso, V. A. Darin, M. L. Andrade Silva, A. D. L. Borges, G. Del Ponte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* ***2002***, *628*, 209-216.
47. Q. M. Wang, R. Q. Huang, *J. Chem. Res., Synop.*, **2001**, 246-247.

48. H. H. Lau, H. Hart, *J. Org. Chem.,* **1959**, *24*, 280.

49. E. M. Acton, R. M. Silverstein, *J. Org. Chem*., **1959**, *24*, 1487.

8 Anhang

8.1 *R*-Werte und Auslenkungsparameter in der Kristallstrukturanalyse

Die *R*-Werte beschreiben das Ausmaß der Übereinstimmung der gemessenen Strukturamplituden F_O mit den aus den Daten der Kristallstrukturanalyse berechneten F_C und können somit eine Quantifizierung der Zuverlässigkeit und Richtigkeit der erhaltenen Kristallstruktur sein. Es gilt:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_O(hkl)| - |F_C(hkl)| \right|}{\sum_{hkl} |F_O(hkl)|}$$

und

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w_{hkl} \left(|F_O^2(hkl)| - |F_C^2(hkl)| \right)^2}{\sum_{hkl} w_{hkl} \left(F_O^2(hkl) \right)^2}} \qquad \text{mit} \qquad w_{hkl} = \frac{1}{F_O^2(hkl) + (aP)^2 + bP}$$

a und *b* werden so variiert, daß über die verschiedenen Beugungswinkel und Intensitätsbereiche die gewichteten Fehlerquadrate gleichmäßig verteilt sind. Der Goodnes-of-fit (Goof) ergibt sich als

$$\text{Goof} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w_{hkl} \left(|F_O^2(hkl)| - |F_C^2(hkl)| \right)^2}{N_{obs} - N_{parameter}}}$$

8.2 Daten der Kristallstrukturanalysen

Datentabellen für die Srukturverfeinerung von N,N´-Di-*p*-tolyl—N-ferrocenoylharnstoff

Formel	$C_{26}\,H_{24}\,Fe\,N_2\,O_2$	
Formelgewicht in g/mol	452,32	
Meßtemperatur	25 °C	
Wellenlänge	71,073 pm	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\,\bar{1}$	
Gitterparameter und Winkel	a = 1030,97(11) pm	α= 69,083(11)°.
	b = 1062,04(11) pm	β= 79,927(12)°.
	c = 1150,18(11) pm	γ = 65,890(11)°.
Volumen	1,07313(19) nm^3	
Z	4	
Röntgenographische Dichte	2,800 g/cm^3	
Absorptionkoeffizient	1,457 mm^{-1}	

F(000)	944
Kristallgröße	0,2 x 0,2 x 0,4 mm^3
Meßbereich	3.34 bis 24.71°.
Indexbereich	-12<=h<=12, -12<=k<=12, -13<=l<=12
Gemessene Reflexe	7025
Symmetrieunabhängige Reflexe	3443 [R(int) = 0,0500]
Vollständigkeit des Datensatzes bis Θ = 24.71°	93,7 %
Verfeinerungsmethode	Minimieren von $\Sigma w(F_0^2 - F_c^2)$
Anzahl der Daten/Parameter	3443 / 0 / 376
Goodness-of-fit	1,074
R-Werte [I>2σ(I)]	R_1 = 0,0400, wR_2 = 0,0997
R-Werte (alle Daten)	R_1 = 0,0460, wR_2 = 0,1028
Höchste Restelektronendichte	0,707 e.$Å^{-3}$

Table 2. Atomic coordinates (x 10^4) and equivalent isotropic displacement parameters (pm^2x 10^{-1}). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	-1784(1)	-2958(1)	-3703(1)	41(1)
C(1)	-3892(3)	-2158(4)	-4037(4)	80(1)
C(2)	-3246(3)	-3474(4)	-4235(4)	78(1)
C(3)	-2659(4)	-4503(4)	-3180(5)	89(1)
C(4)	-2894(4)	-3903(7)	-2260(4)	100(2)
C(5)	-3689(5)	-2362(8)	-2788(8)	115(3)
C(6)	-644(3)	-1868(3)	-3518(3)	49(1)
C(7)	151(3)	-3370(3)	-3078(3)	51(1)
C(8)	363(2)	-3949(3)	-4057(3)	51(1)
C(9)	-302(2)	-2801(3)	-5132(3)	46(1)
C(10)	-941(2)	-1476(2)	-4810(2)	42(1)
C(11)	-1807(2)	77(3)	4528(2)	44(1)
C(12)	-1546(2)	-454(3)	2539(2)	43(1)
C(13)	-229(3)	-758(3)	1920(2)	51(1)
C(14)	161(3)	-1646(3)	1191(3)	56(1)
C(15)	-742(3)	-2257(3)	1054(2)	51(1)
C(16)	-2045(3)	-1974(3)	1703(3)	55(1)
C(17)	-2460(3)	-1070(3)	2432(2)	50(1)

C(18)	-356(6)	-3150(4)	196(4)	79(1)
C(19)	-2679(2)	2054(3)	2481(2)	45(1)
C(20)	-3896(2)	4568(2)	2573(2)	41(1)
C(21)	-4276(3)	5299(3)	1331(3)	52(1)
C(22)	-5076(3)	6784(3)	973(3)	57(1)
C(23)	-5510(2)	7580(3)	1783(3)	52(1)
C(24)	-5104(3)	6836(3)	3017(3)	51(1)
C(25)	-4291(3)	5354(3)	3395(2)	47(1)
C(26)	-6369(4)	9205(4)	1373(4)	75(1)
N(1)	-2005(2)	545(2)	3248(2)	43(1)
O(2)	-2755(2)	2307(2)	1377(2)	70(1)
O(1)	-2295(2)	929(2)	5132(2)	61(1)
N(2)	-3149(2)	3042(2)	3074(2)	45(1)

Table 3. Bond lengths [pm] and angles [°].

Fe(1)-C(5)	202.6(4)	C(11)-N(1)	139.8(3)
Fe(1)-C(6)	203.6(3)	C(11)-C(10)#2	149.5(3)
Fe(1)-C(1)	203.6(3)	C(12)-C(13)	138.7(4)
Fe(1)-C(10)	203.7(2)	C(12)-C(17)	139.0(3)
Fe(1)-C(4)	203.9(3)	C(12)-N(1)	144.5(3)
Fe(1)-C(2)	204.4(3)	C(13)-C(14)	137.6(4)
Fe(1)-C(3)	204.5(3)	C(14)-C(15)	138.8(4)
Fe(1)-C(9)	204.9(2)	C(15)-C(16)	139.0(4)
Fe(1)-C(7)	206.2(2)	C(15)-C(18)	150.2(5)
Fe(1)-C(8)	206.4(2)	C(16)-C(17)	138.6(4)
C(1)-C(2)	136.4(6)	C(19)-O(2)	121.1(3)
C(1)-C(5)	141.5(9)	C(19)-N(2)	133.4(3)
C(2)-C(3)	134.2(6)	C(19)-N(1)	145.8(3)
C(3)-C(4)	136.0(7)	C(20)-C(25)	138.1(4)
C(4)-C(5)	144.5(8)	C(20)-C(21)	139.8(4)
C(6)-C(7)	140.5(4)	C(20)-N(2)	142.1(3)
C(6)-C(10)	144.4(4)	C(21)-C(22)	138.9(4)
C(7)-C(8)	141.1(4)	C(22)-C(23)	137.5(4)
C(8)-C(9)	142.2(4)	C(23)-C(24)	139.6(4)
C(9)-C(10)	144.3(4)	C(23)-C(26)	151.7(4)
C(10)-C(11)#1	149.5(3)	C(24)-C(25)	138.9(4)
C(11)-O(1)	122.8(3)		

C(5)-Fe(1)-C(6)	109.10(19)	C(10)-Fe(1)-C(8)	68.68(10)
C(5)-Fe(1)-C(1)	40.8(2)	C(4)-Fe(1)-C(8)	123.47(16)
C(6)-Fe(1)-C(1)	127.58(15)	C(2)-Fe(1)-C(8)	121.08(15)
C(5)-Fe(1)-C(10)	122.0(2)	C(3)-Fe(1)-C(8)	107.96(14)
C(6)-Fe(1)-C(10)	41.54(10)	C(9)-Fe(1)-C(8)	40.46(10)
C(1)-Fe(1)-C(10)	108.77(12)	C(7)-Fe(1)-C(8)	40.01(12)
C(5)-Fe(1)-C(4)	41.7(2)	C(2)-C(1)-C(5)	108.2(4)
C(6)-Fe(1)-C(4)	123.1(2)	C(2)-C(1)-Fe(1)	70.81(18)
C(1)-Fe(1)-C(4)	67.66(16)	C(5)-C(1)-Fe(1)	69.2(2)
C(10)-Fe(1)-C(4)	159.2(2)	C(3)-C(2)-C(1)	109.6(4)
C(5)-Fe(1)-C(2)	67.2(2)	C(3)-C(2)-Fe(1)	70.9(2)
C(6)-Fe(1)-C(2)	163.36(14)	C(1)-C(2)-Fe(1)	70.1(2)
C(1)-Fe(1)-C(2)	39.07(16)	C(2)-C(3)-C(4)	110.2(4)
C(10)-Fe(1)-C(2)	125.33(14)	C(2)-C(3)-Fe(1)	70.82(18)
C(4)-Fe(1)-C(2)	65.74(19)	C(4)-C(3)-Fe(1)	70.3(2)
C(5)-Fe(1)-C(3)	67.3(2)	C(3)-C(4)-C(5)	107.1(4)
C(6)-Fe(1)-C(3)	157.03(18)	C(3)-C(4)-Fe(1)	70.80(19)
C(1)-Fe(1)-C(3)	65.61(15)	C(5)-C(4)-Fe(1)	68.7(2)
C(10)-Fe(1)-C(3)	160.12(19)	C(1)-C(5)-C(4)	104.9(5)
C(4)-Fe(1)-C(3)	38.9(2)	C(1)-C(5)-Fe(1)	70.0(2)
C(2)-Fe(1)-C(3)	38.32(17)	C(4)-C(5)-Fe(1)	69.7(2)
C(5)-Fe(1)-C(9)	157.3(3)	C(7)-C(6)-C(10)	108.6(3)
C(6)-Fe(1)-C(9)	69.00(11)	C(7)-C(6)-Fe(1)	70.97(15)
C(1)-Fe(1)-C(9)	121.28(15)	C(10)-C(6)-Fe(1)	69.30(13)
C(10)-Fe(1)-C(9)	41.36(10)	C(6)-C(7)-C(8)	108.5(2)
C(4)-Fe(1)-C(9)	158.6(2)	C(6)-C(7)-Fe(1)	68.93(14)
C(2)-Fe(1)-C(9)	107.78(14)	C(8)-C(7)-Fe(1)	70.07(14)
C(3)-Fe(1)-C(9)	123.43(18)	C(7)-C(8)-C(9)	108.7(2)
C(5)-Fe(1)-C(7)	125.9(2)	C(7)-C(8)-Fe(1)	69.92(14)
C(6)-Fe(1)-C(7)	40.09(11)	C(9)-C(8)-Fe(1)	69.19(14)
C(1)-Fe(1)-C(7)	163.85(17)	C(8)-C(9)-C(10)	107.7(2)
C(10)-Fe(1)-C(7)	68.72(10)	C(8)-C(9)-Fe(1)	70.35(14)
C(4)-Fe(1)-C(7)	108.65(14)	C(10)-C(9)-Fe(1)	68.91(13)
C(2)-Fe(1)-C(7)	155.33(14)	C(9)-C(10)-C(6)	106.5(2)
C(3)-Fe(1)-C(7)	122.14(15)	C(9)-C(10)-C(11)#1	135.4(2)
C(9)-Fe(1)-C(7)	68.12(11)	C(6)-C(10)-C(11)#1	118.1(2)
C(5)-Fe(1)-C(8)	161.5(3)	C(9)-C(10)-Fe(1)	69.74(12)
C(6)-Fe(1)-C(8)	67.77(12)	C(6)-C(10)-Fe(1)	69.16(12)
C(1)-Fe(1)-C(8)	155.38(17)	C(11)#1-C(10)-Fe(1)	124.07(15)

O(1)-C(11)-N(1)	121.4(2)	N(2)-C(19)-N(1)	116.0(2)
O(1)-C(11)-C(10)#2	118.1(2)	C(25)-C(20)-C(21)	118.9(2)
N(1)-C(11)-C(10)#2	120.5(2)	C(25)-C(20)-N(2)	116.6(2)
C(13)-C(12)-C(17)	119.5(3)	C(21)-C(20)-N(2)	124.5(2)
C(13)-C(12)-N(1)	120.8(2)	C(22)-C(21)-C(20)	118.8(3)
C(17)-C(12)-N(1)	119.6(2)	C(23)-C(22)-C(21)	123.2(3)
C(14)-C(13)-C(12)	120.2(2)	C(22)-C(23)-C(24)	117.2(2)
C(13)-C(14)-C(15)	121.3(2)	C(22)-C(23)-C(26)	122.5(3)
C(14)-C(15)-C(16)	118.0(3)	C(24)-C(23)-C(26)	120.3(3)
C(14)-C(15)-C(18)	121.4(3)	C(25)-C(24)-C(23)	120.7(3)
C(16)-C(15)-C(18)	120.6(3)	C(20)-C(25)-C(24)	121.1(2)
C(17)-C(16)-C(15)	121.3(2)	C(11)-N(1)-C(12)	122.39(19)
C(16)-C(17)-C(12)	119.6(2)	C(11)-N(1)-C(19)	125.2(2)
O(2)-C(19)-N(2)	125.8(2)	C(12)-N(1)-C(19)	112.46(18)
O(2)-C(19)-N(1)	118.1(2)	C(19)-N(2)-C(20)	127.9(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x,y,z-1 #2 x,y,z+1

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($pm^2 x\ 10^{-1}$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[\ h^2 a^{*2} U^{11} + ... + 2\ h\ k\ a^*\ b^*\ U^{12}\ ]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Fe(1)	34(1)	45(1)	45(1)	-15(1)	-1(1)	-14(1)
C(1)	38(1)	75(2)	102(3)	-6(2)	-7(2)	-15(1)
C(2)	54(2)	103(3)	100(3)	-45(2)	-2(2)	-42(2)
C(3)	65(2)	67(2)	133(4)	-18(2)	11(2)	-40(2)
C(4)	62(2)	147(4)	65(2)	14(3)	3(2)	-56(3)
C(5)	66(2)	171(6)	168(7)	-131(6)	72(4)	-69(3)
C(6)	51(1)	57(1)	52(1)	-26(1)	-2(1)	-26(1)
C(7)	43(1)	58(2)	53(2)	-15(1)	-9(1)	-17(1)
C(8)	37(1)	52(1)	60(2)	-21(1)	2(1)	-12(1)
C(9)	41(1)	52(1)	46(1)	-22(1)	7(1)	-17(1)
C(10)	44(1)	47(1)	43(1)	-18(1)	3(1)	-23(1)
C(11)	51(1)	48(1)	42(1)	-21(1)	6(1)	-23(1)
C(12)	48(1)	45(1)	39(1)	-16(1)	0(1)	-17(1)
C(13)	56(1)	55(1)	51(1)	-25(1)	11(1)	-27(1)

C(14)	63(2)	53(2)	47(1)	-21(1)	15(1)	-21(1)
C(15)	76(2)	39(1)	34(1)	-12(1)	-7(1)	-13(1)
C(16)	66(2)	54(1)	54(2)	-20(1)	-14(1)	-24(1)
C(17)	47(1)	57(2)	50(1)	-23(1)	-2(1)	-19(1)
C(18)	120(3)	61(2)	60(2)	-35(2)	-2(2)	-25(2)
C(19)	43(1)	50(1)	44(1)	-20(1)	2(1)	-18(1)
C(20)	37(1)	46(1)	43(1)	-15(1)	0(1)	-18(1)
C(21)	57(1)	56(2)	44(1)	-20(1)	-1(1)	-18(1)
C(22)	59(2)	60(2)	43(1)	-8(1)	-12(1)	-18(1)
C(23)	42(1)	49(1)	59(2)	-12(1)	-5(1)	-16(1)
C(24)	54(1)	51(1)	52(2)	-26(1)	4(1)	-18(1)
C(25)	51(1)	50(1)	40(1)	-15(1)	-2(1)	-18(1)
C(26)	63(2)	55(2)	87(3)	-12(2)	-8(2)	-11(2)
N(1)	49(1)	45(1)	40(1)	-22(1)	3(1)	-17(1)
O(2)	95(2)	56(1)	44(1)	-23(1)	-9(1)	-6(1)
O(1)	94(1)	46(1)	42(1)	-22(1)	1(1)	-19(1)
N(2)	50(1)	46(1)	39(1)	-17(1)	-1(1)	-16(1)

Table 5. Hydrogen coordinates (x 10^4) and isotropic displacement parameters (pm^2x 10^{-1})

.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	-4250(50)	-1350(50)	-4590(40)	113(15)
H(2A)	-3230(50)	-3600(50)	-5090(50)	118(15)
H(3A)	-2240(40)	-5510(50)	-3190(40)	107(13)
H(4A)	-2580(50)	-4360(50)	-1540(50)	109(15)
H(5A)	-3790(50)	-2150(50)	-2410(40)	72(15)
H(6A)	-860(30)	-1240(30)	-3130(30)	52(8)
H(7A)	450(30)	-3950(30)	-2300(30)	53(7)
H(8A)	880(30)	-4940(30)	-4010(30)	64(8)
H(9A)	-280(30)	-2920(30)	-5890(30)	44(7)
H(13A)	350(30)	-320(30)	1950(30)	60(8)
H(14A)	960(30)	-1800(30)	760(30)	59(8)
H(16A)	-2640(30)	-2380(30)	1630(30)	67(9)
H(17)	-3360(30)	-870(30)	2880(30)	53(7)
H(18A)	-480(70)	-3920(80)	610(60)	170(20)
H(18B)	430(80)	-3380(80)	-70(60)	170(30)
H(18C)	-1140(80)	-2770(80)	-410(70)	200(30)

H(21A)	-3990(30)	4830(30)	770(30)	58(8)
H(22A)	-5310(30)	7220(30)	270(30)	61(9)
H(24A)	-5350(30)	7270(30)	3570(30)	47(7)
H(25A)	-4110(30)	4940(30)	4210(30)	55(8)
H(26A)	-5780(40)	9640(40)	1160(30)	80(11)
H(26B)	-7050(60)	9360(60)	2060(50)	132(17)
H(26C)	-6980(50)	9440(50)	810(40)	103(14)
H(2)	-3050(30)	2750(30)	3810(30)	47(8)

Datentabellen für die Strukturverfeinerung von N,N´-Dicyclohexyl-N-ferrocenoylharnstoff

Formel	$C_{25}\ H_{30}\ Fe\ N_2\ O_2$	
Formelgewicht	446,36	
Meßtemperatur	-60 °C	
Wellenlänge	71,073 pm	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\ \bar{1}$	
Gitterparameter und Winkel	a = 1015,19(9) pm	α= 104,369(9)°.
	b = 1068,50(8) pm	β= 108,628(9)°.
	c = 1177,53(9) pm	γ = 108,307(9)°.
Volumen	1,05941(15) nm^3	
Z	2	
Röntgenographische Dichte	1,399 g/cm^3	
Absorptionkoeffizient	0,736 mm^{-1}	
F(000)	472	
Kristallgröße	0,2 x 0,2 x 0,3 mm^3	
Meßbereich	3,63 to 24,71°.	
Indexbereich	-11<=h<=11, -12<=k<=12, -13<=l<=13	
Gemessene Reflexe	11954	
Symmetrieunabhängige Reflexe	3393 [R(int) = 0.0375]	
Vollständigkeit des Datensatzes bis Θ= 24.71°	93,9 %	
Verfeinerungsmethode	Minimieren von $\Sigma\ w(F_0^2 - F_c^2)$	
Anzahl der Daten/Parameter	3393 / 0 / 390	
Goodness-of-fit	1,020	
R-Werte [I>2σ(I)]	R_1 = 0,0327, wR_2 = 0,.0791	
R-Werte (alle Daten)	R_1 = 0,0399, wR_2 = 0,0814	
Höchste Restelektronendichte	0,466 $e.Å^{-3}$	

Table 2. Atomic coordinates (x 10^4) and equivalent isotropic displacement parameters (pm^2x 10^{-1}). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	5484(1)	9485(1)	7399(1)	30(1)
O(2)	9086(2)	13134(2)	8933(2)	36(1)
O(1)	8419(2)	10091(1)	10776(2)	31(1)
N(2)	10726(2)	12137(2)	8781(2)	29(1)
N(1)	9574(2)	11794(2)	10161(2)	26(1)
C(9)	7406(2)	9381(2)	7286(2)	32(1)
C(18)	9739(2)	12404(2)	9212(2)	26(1)
C(8)	6081(3)	8143(2)	6311(3)	36(1)
C(10)	7453(2)	9440(2)	8521(2)	27(1)
C(1)	5502(3)	11387(3)	8319(3)	45(1)
C(5)	5395(3)	11248(3)	7076(3)	46(1)
C(11)	8519(2)	10463(2)	9883(2)	26(1)
C(2)	4208(3)	10230(3)	8177(3)	49(1)
C(6)	6132(3)	8216(2)	8284(3)	35(1)
C(7)	5302(3)	7438(2)	6935(2)	38(1)
C(3)	3317(3)	9391(3)	6840(3)	46(1)
C(4)	4041(3)	10016(3)	6162(3)	48(1)
C(19)	11240(2)	12791(2)	7960(2)	28(1)
C(12)	10370(2)	12821(2)	11538(2)	28(1)
C(17)	11871(3)	14047(2)	11832(2)	34(1)
C(13)	9314(3)	13404(2)	11921(2)	34(1)
C(24)	12948(3)	13764(3)	8666(3)	53(1)
C(14)	10116(3)	14355(3)	13361(3)	44(1)
C(20)	10846(4)	11687(3)	6666(3)	52(1)
C(16)	12666(3)	14993(3)	13278(3)	44(1)
C(15)	11639(3)	15571(3)	13706(3)	48(1)
C(22)	13095(4)	13383(3)	6525(3)	53(1)
C(23)	13496(3)	14483(3)	7823(3)	54(1)
C(21)	11385(4)	12413(3)	5827(3)	58(1)

Table 3. Bond lengths [pm] and angles [°].

Fe(1)-C(9)	203.3(2)	C(14)-C(15)	152.3(4)
Fe(1)-C(5)	203.5(2)	C(20)-C(21)	152.9(4)
Fe(1)-C(6)	204.4(2)	C(16)-C(15)	151.9(4)
Fe(1)-C(10)	203.7(2)	C(22)-C(23)	151.4(4)
Fe(1)-C(4)	203.9(3)	C(22)-C(21)	151.7(5)
Fe(1)-C(2)	204.8(2)		
Fe(1)-C(1)	204.4(2)	C(9)-Fe(1)-C(5)	106.95(10)
Fe(1)-C(3)	204.6(2)	C(9)-Fe(1)-C(6)	68.65(10)
Fe(1)-C(8)	204.8(2)	C(5)-Fe(1)-C(6)	161.35(11)
Fe(1)-C(7)	205.0(2)	C(9)-Fe(1)-C(10)	40.96(9)
O(2)-C(18)	121.2(3)	C(5)-Fe(1)-C(10)	123.67(10)
O(1)-C(11)	123.4(3)	C(6)-Fe(1)-C(10)	41.22(8)
N(2)-C(18)	133.3(3)	C(9)-Fe(1)-C(4)	123.72(12)
N(2)-C(19)	145.7(3)	C(5)-Fe(1)-C(4)	40.56(11)
N(1)-C(11)	136.6(3)	C(6)-Fe(1)-C(4)	156.92(10)
N(1)-C(18)	145.4(3)	C(10)-Fe(1)-C(4)	160.39(10)
N(1)-C(12)	148.7(3)	C(9)-Fe(1)-C(2)	157.48(11)
C(9)-C(8)	142.1(3)	C(5)-Fe(1)-C(2)	67.86(12)
C(9)-C(10)	142.4(3)	C(6)-Fe(1)-C(2)	108.85(12)
C(8)-C(7)	141.6(4)	C(10)-Fe(1)-C(2)	122.26(11)
C(10)-C(6)	143.7(3)	C(4)-Fe(1)-C(2)	67.54(13)
C(10)-C(11)	148.9(3)	C(9)-Fe(1)-C(1)	121.29(10)
C(1)-C(5)	140.0(4)	C(5)-Fe(1)-C(1)	40.13(12)
C(1)-C(2)	142.1(4)	C(6)-Fe(1)-C(1)	125.43(11)
C(5)-C(4)	141.2(4)	C(10)-Fe(1)-C(1)	107.62(10)
C(2)-C(3)	140.8(4)	C(4)-Fe(1)-C(1)	67.75(12)
C(6)-C(7)	140.5(4)	C(2)-Fe(1)-C(1)	40.65(11)
C(3)-C(4)	139.8(4)	C(9)-Fe(1)-C(3)	160.21(11)
C(19)-C(20)	151.5(3)	C(5)-Fe(1)-C(3)	67.84(11)
C(19)-C(24)	151.6(3)	C(6)-Fe(1)-C(3)	122.38(11)
C(12)-C(17)	153.0(3)	C(10)-Fe(1)-C(3)	157.85(11)
C(12)-C(13)	152.7(3)	C(4)-Fe(1)-C(3)	40.02(12)
C(17)-C(16)	152.6(3)	C(2)-Fe(1)-C(3)	40.21(12)
C(13)-C(14)	152.1(3)	C(1)-Fe(1)-C(3)	67.91(10)
C(24)-C(23)	153.3(4)	C(9)-Fe(1)-C(8)	40.74(9)

C(5)-Fe(1)-C(8)	121.31(12)	C(4)-C(5)-C(1)	108.1(3)
C(6)-Fe(1)-C(8)	67.97(11)	C(4)-C(5)-Fe(1)	69.88(14)
C(10)-Fe(1)-C(8)	68.68(9)	C(1)-C(5)-Fe(1)	70.26(14)
C(4)-Fe(1)-C(8)	107.54(12)	O(1)-C(11)-N(1)	119.85(19)
C(2)-Fe(1)-C(8)	160.88(11)	O(1)-C(11)-C(10)	118.40(17)
C(1)-Fe(1)-C(8)	156.57(11)	N(1)-C(11)-C(10)	121.74(19)
C(3)-Fe(1)-C(8)	124.23(10)	C(3)-C(2)-C(1)	107.7(3)
C(9)-Fe(1)-C(7)	68.39(9)	C(3)-C(2)-Fe(1)	69.82(14)
C(5)-Fe(1)-C(7)	156.84(11)	C(1)-C(2)-Fe(1)	69.50(14)
C(6)-Fe(1)-C(7)	40.12(10)	C(7)-C(6)-C(10)	108.4(2)
C(10)-Fe(1)-C(7)	68.62(8)	C(7)-C(6)-Fe(1)	70.16(13)
C(4)-Fe(1)-C(7)	121.80(11)	C(10)-C(6)-Fe(1)	69.12(12)
C(2)-Fe(1)-C(7)	125.06(11)	C(6)-C(7)-C(8)	108.4(2)
C(1)-Fe(1)-C(7)	161.74(12)	C(6)-C(7)-Fe(1)	69.72(12)
C(3)-Fe(1)-C(7)	108.43(10)	C(8)-C(7)-Fe(1)	69.72(12)
C(8)-Fe(1)-C(7)	40.41(10)	C(2)-C(3)-C(4)	108.1(2)
C(18)-N(2)-C(19)	122.92(18)	C(2)-C(3)-Fe(1)	69.96(14)
C(11)-N(1)-C(18)	125.53(17)	C(4)-C(3)-Fe(1)	69.72(14)
C(11)-N(1)-C(12)	117.14(17)	C(3)-C(4)-C(5)	108.3(3)
C(18)-N(1)-C(12)	115.78(15)	C(3)-C(4)-Fe(1)	70.26(15)
C(8)-C(9)-C(10)	108.2(2)	C(5)-C(4)-Fe(1)	69.56(15)
C(8)-C(9)-Fe(1)	70.22(12)	N(2)-C(19)-C(20)	112.16(17)
C(10)-C(9)-Fe(1)	69.69(12)	N(2)-C(19)-C(24)	110.61(19)
O(2)-C(18)-N(2)	126.1(2)	C(20)-C(19)-C(24)	111.1(2)
O(2)-C(18)-N(1)	121.06(18)	N(1)-C(12)-C(17)	112.58(18)
N(2)-C(18)-N(1)	112.72(17)	N(1)-C(12)-C(13)	111.32(17)
C(9)-C(8)-C(7)	108.0(2)	C(17)-C(12)-C(13)	110.51(17)
C(9)-C(8)-Fe(1)	69.04(12)	C(16)-C(17)-C(12)	109.2(2)
C(7)-C(8)-Fe(1)	69.87(13)	C(14)-C(13)-C(12)	110.1(2)
C(9)-C(10)-C(6)	106.96(19)	C(19)-C(24)-C(23)	111.1(2)
C(9)-C(10)-C(11)	133.86(19)	C(13)-C(14)-C(15)	111.5(2)
C(6)-C(10)-C(11)	119.2(2)	C(19)-C(20)-C(21)	110.6(2)
C(9)-C(10)-Fe(1)	69.35(12)	C(15)-C(16)-C(17)	111.9(2)
C(6)-C(10)-Fe(1)	69.66(12)	C(16)-C(15)-C(14)	110.7(2)
C(11)-C(10)-Fe(1)	124.96(13)	C(23)-C(22)-C(21)	110.9(2)
C(5)-C(1)-C(2)	107.8(2)	C(22)-C(23)-C(24)	111.2(2)
C(5)-C(1)-Fe(1)	69.61(14)	C(22)-C(21)-C(20)	111.3(3)
C(2)-C(1)-Fe(1)	69.85(14)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($pm^2 x\ 10^{-1}$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[\ h^2 a^{*2} U^{11} + ... + 2\ h\ k\ a^*\ b^*\ U^{12}\ ]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Fe(1)	28(1)	28(1)	33(1)	14(1)	13(1)	12(1)
O(2)	42(1)	40(1)	44(1)	26(1)	23(1)	25(1)
O(1)	39(1)	30(1)	32(1)	19(1)	19(1)	16(1)
N(2)	33(1)	28(1)	35(1)	19(1)	18(1)	17(1)
N(1)	29(1)	25(1)	26(1)	11(1)	13(1)	11(1)
C(9)	31(1)	32(1)	35(1)	11(1)	17(1)	16(1)
C(18)	27(1)	21(1)	26(1)	9(1)	10(1)	7(1)
C(8)	39(1)	35(1)	28(2)	5(1)	11(1)	18(1)
C(10)	28(1)	24(1)	31(1)	12(1)	12(1)	13(1)
C(1)	40(1)	35(1)	56(2)	8(1)	14(1)	25(1)
C(5)	48(1)	40(1)	67(2)	33(1)	27(1)	28(1)
C(11)	27(1)	25(1)	32(1)	14(1)	16(1)	16(1)
C(2)	49(2)	63(2)	56(2)	26(1)	33(1)	37(1)
C(6)	37(1)	27(1)	41(2)	18(1)	15(1)	14(1)
C(7)	37(1)	21(1)	42(2)	9(1)	7(1)	9(1)
C(3)	27(1)	48(1)	62(2)	19(1)	15(1)	19(1)
C(4)	48(2)	58(2)	43(2)	25(1)	12(1)	33(1)
C(19)	32(1)	29(1)	33(1)	18(1)	17(1)	15(1)
C(12)	34(1)	26(1)	23(1)	12(1)	9(1)	14(1)
C(17)	32(1)	31(1)	35(1)	11(1)	11(1)	14(1)
C(13)	37(1)	34(1)	31(1)	12(1)	15(1)	17(1)
C(24)	40(1)	61(2)	39(2)	25(1)	13(1)	2(1)
C(14)	61(2)	50(1)	31(2)	16(1)	21(1)	35(1)
C(20)	72(2)	33(1)	44(2)	13(1)	32(2)	7(1)
C(16)	40(1)	37(1)	37(2)	7(1)	1(1)	15(1)
C(15)	58(2)	38(1)	27(2)	0(1)	1(1)	25(1)
C(22)	70(2)	62(2)	77(2)	50(2)	58(2)	45(2)
C(23)	37(1)	61(2)	48(2)	28(1)	15(1)	-2(1)
C(21)	91(2)	40(2)	36(2)	10(1)	39(2)	13(2)

Table 5. Hydrogen coordinates (x 10^4) and isotropic displacement parameters (pm^2x 10^{-1}).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	11060(20)	11620(20)	9000(20)	24(6)
H(9A)	8100(30)	10040(30)	7100(20)	34(6)
H(8A)	5760(30)	7850(30)	5450(30)	37(7)
H(1A)	6310(30)	12100(30)	9100(30)	50(7)
H(5A)	6090(40)	11870(30)	6870(30)	64(9)
H(2A)	3990(40)	10080(30)	8790(30)	58(9)
H(6A)	5880(30)	8010(30)	8920(30)	40(7)
H(7A)	4350(30)	6600(30)	6500(30)	46(7)
H(3A)	2370(30)	8570(30)	6410(30)	50(7)
H(4A)	3770(30)	9720(30)	5340(30)	52(9)
H(19A)	10700(20)	13310(20)	7780(20)	25(5)
H(12A)	10620(20)	12320(20)	12020(20)	14(5)
H(17A)	12500(30)	13690(20)	11610(20)	27(6)
H(17B)	11630(30)	14600(30)	11350(30)	37(6)
H(13A)	8390(30)	12640(30)	11690(20)	36(6)
H(13B)	9090(20)	13900(20)	11440(20)	25(6)
H(24A)	13410(40)	13180(40)	8890(30)	72(10)
H(24B)	13120(40)	14420(40)	9490(40)	73(10)
H(14A)	10260(30)	13760(30)	13810(30)	46(7)
H(14B)	9440(30)	14680(30)	13570(30)	61(9)
H(20A)	11340(30)	11110(30)	6870(30)	53(8)
H(20B)	9820(40)	11100(30)	6280(30)	65(9)
H(16A)	13660(40)	15770(30)	13470(30)	59(8)
H(16B)	12960(30)	14420(30)	13760(30)	46(7)
H(15A)	11420(30)	16200(30)	13250(30)	54(8)
H(15B)	12110(40)	16090(30)	14580(30)	62(9)
H(22A)	13430(30)	13860(30)	6040(30)	54(8)
H(22B)	13600(40)	12910(30)	6660(30)	65(10)
H(23A)	12930(40)	15140(30)	7620(30)	72(10)
H(23B)	14470(40)	15070(30)	8230(30)	58(8)
H(21A)	11180(40)	11850(40)	5180(40)	71(11)
H(21B)	10800(40)	13030(40)	5710(30)	78(11)

Datentabellen für die Strukturverfeinerung von N,N´-Diisopropyl-N-ferrocenoylharnstoff.

Formel	$C_{18}\ H_{24}\ Fe\ N_2\ O_2$	
Formelgewicht	356,24	
Meßtemperatur	-60 °C	
Wellenlänge	71,073 pm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P\ 2_1/c$	
Gitterparameter und Winkel	a = 1406,77(8) pm	α= 90°.
	b = 1419,02(10) pm	β= 99,990(7)°.
	c = 1828,18(12) pm	γ = 90°.
Volumen	3,5941(4) nm^3	
Z	8	
Röntgenographische Dichte	1,317 g/cm^3	
Absorptionkoeffizient	0,849 mm^{-1}	
F(000)	1504	
Kristallgröße	0,2 x 0,2 x 0,4 mm^3	
Meßbereich	2,47 to 24,71°.	
Indexbereich	-16<=h<=16, 0<=k<=16, 0<=l<=21	
Gemessene Reflexe	6115	
Symmetrieunabhängige Reflexe	6115 [R(int) = 0.0000]	
Vollständigkeit des Datensatzes bis Θ= 24.71°	99,7 %	
Verfeinerungsmethode	Minimieren von $\Sigma\ w(F_0^2 - F_c^2)$	
Anzahl der Daten/Parameter	6115 / 582	
Goodness-of-fit	0,756	
R-Werte [I>2σ(I)]	R_1 = 0,0374, wR_2 = 0,0815	
R-Werte (alle Daten)	R_1 = 0,0636, wR_2 = 0,0850	
Höchste Restelektronendichte	0,442 $e.Å^{-3}$	

Table 6. Atomic coordinates (x 10^4) and equivalent isotropic displacement parameters (pm^2x 10^{-1}). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	3140(1)	-828(1)	268(1)	40(1)
C(1)	3084(3)	611(2)	203(2)	59(1)
C(2)	3306(3)	325(3)	950(2)	57(1)
C(3)	2551(3)	-232(3)	1109(2)	57(1)
C(4)	1858(3)	-309(3)	464(3)	65(1)

C(5)	2194(3)	217(3)	-99(3)	65(1)
C(6)	2982(3)	-2232(2)	41(2)	48(1)
C(7)	3733(3)	-2093(2)	641(2)	54(1)
C(8)	4442(3)	-1511(3)	404(2)	51(1)
C(9)	4121(2)	-1283(2)	-350(2)	44(1)
C(10)	3206(2)	-1736(2)	-592(2)	40(1)
C(11)	2524(2)	-1620(2)	-1294(2)	39(1)
O(1)	1644(2)	-1730(2)	-1327(1)	51(1)
N(1)	2896(2)	-1327(2)	-1907(1)	39(1)
C(12)	2254(2)	-875(2)	-2538(2)	48(1)
C(13)	2456(4)	163(3)	-2577(4)	75(1)
C(14)	2315(4)	-1373(4)	-3266(3)	78(1)
C(15)	3884(2)	-1517(2)	-1998(2)	37(1)
O(2)	4421(2)	-878(2)	-2108(1)	53(1)
N(2)	4096(2)	-2433(2)	-1985(1)	39(1)
C(16)	5035(2)	-2788(2)	-2107(2)	49(1)
C(17)	4882(4)	-3774(4)	-2451(3)	73(1)
C(18)	5746(3)	-2815(4)	-1394(3)	76(1)
Fe(2)	-3020(1)	-644(1)	-4163(1)	45(1)
C(19)	-2441(6)	-1734(5)	-3522(5)	109(3)
C(20)	-3028(6)	-1203(3)	-3138(3)	88(2)
C(21)	-3950(4)	-1223(4)	-3545(4)	84(2)
C(22)	-3935(6)	-1746(5)	-4158(4)	103(2)
C(23)	-3014(9)	-2066(3)	-4154(5)	118(3)
C(24)	-1934(3)	68(2)	-4532(2)	47(1)
C(25)	-2645(3)	-173(3)	-5142(2)	57(1)
C(26)	-3530(3)	224(3)	-5037(2)	55(1)
C(27)	-3375(3)	731(2)	-4366(2)	46(1)
C(28)	-2376(2)	648(2)	-4042(2)	38(1)
C(29)	-1986(2)	999(2)	-3282(2)	37(1)
O(3)	-2548(2)	1225(1)	-2857(1)	45(1)
N(3)	-1016(2)	1020(2)	-3055(1)	40(1)
C(30)	-611(3)	1119(3)	-2248(2)	61(1)
C(31)	169(4)	1880(6)	-2143(4)	101(2)
C(32)	-296(4)	181(5)	-1912(3)	90(2)
C(33)	-310(2)	986(2)	-3546(2)	42(1)
O(4)	238(2)	328(2)	-3540(1)	57(1)
N(4)	-319(2)	1764(2)	-3959(2)	45(1)
C(34)	385(3)	1921(3)	-4457(2)	58(1)

C(35)	1220(7)	2514(6)	-4056(5)	95(3)
C(36)	-106(5)	1817(5)	-5249(3)	70(2)
C(35)	-9(12)	2619(12)	-5057(9)	114(6)
C(36)	760(9)	2918(8)	-4358(7)	67(3)

Table 7. Bond lengths [pm] and angles [°]

Fe(1)-C(5)	202.6(4)	C(16)-C(17)	153.4(6)
Fe(1)-C(9)	203.4(3)	Fe(2)-C(23)	201.8(5)
Fe(1)-C(4)	203.5(4)	Fe(2)-C(19)	202.4(5)
Fe(1)-C(6)	204.0(3)	Fe(2)-C(22)	202.7(5)
Fe(1)-C(2)	204.6(4)	Fe(2)-C(27)	203.2(3)
Fe(1)-C(1)	204.6(3)	Fe(2)-C(20)	203.7(5)
Fe(1)-C(7)	204.6(3)	Fe(2)-C(28)	203.9(3)
Fe(1)-C(10)	204.7(3)	Fe(2)-C(24)	204.1(3)
Fe(1)-C(8)	205.0(3)	Fe(2)-C(21)	204.3(4)
Fe(1)-C(3)	205.2(3)	Fe(2)-C(26)	204.7(4)
C(1)-C(5)	139.5(6)	Fe(2)-C(25)	206.3(4)
C(1)-C(2)	140.7(5)	C(19)-C(23)	137.2(10)
C(2)-C(3)	139.5(5)	C(19)-C(20)	139.5(9)
C(3)-C(4)	139.8(6)	C(20)-C(21)	138.0(7)
C(4)-C(5)	141.6(6)	C(21)-C(22)	134.7(8)
C(6)-C(7)	139.9(5)	C(22)-C(23)	137.2(10)
C(6)-C(10)	143.5(4)	C(24)-C(25)	140.6(5)
C(7)-C(8)	142.0(5)	C(24)-C(28)	143.4(4)
C(8)-C(9)	141.0(5)	C(25)-C(26)	141.0(5)
C(9)-C(10)	143.8(4)	C(26)-C(27)	140.6(5)
C(10)-C(11)	147.2(4)	C(27)-C(28)	143.2(4)
C(11)-O(1)	123.9(4)	C(28)-C(29)	148.9(4)
C(11)-N(1)	138.0(4)	C(29)-O(3)	124.3(3)
N(1)-C(15)	145.4(4)	C(29)-N(3)	135.6(4)
N(1)-C(12)	148.2(4)	N(3)-C(33)	144.9(4)
C(12)-C(13)	150.4(5)	N(3)-C(30)	149.4(4)
C(12)-C(14)	152.1(6)	C(30)-C(32)	150.0(7)
C(15)-O(2)	121.9(3)	C(30)-C(31)	152.8(7)
C(15)-N(2)	133.2(4)	C(33)-O(4)	121.0(4)
N(2)-C(16)	146.7(4)	C(33)-N(4)	133.7(4)
C(16)-C(18)	150.0(6)	N(4)-C(34)	147.3(4)

C(34)-C(36)	150.0(7)	C(7)-Fe(1)-C(8)	40.57(15)
C(34)-C(36)	150.8(11)	C(10)-Fe(1)-C(8)	68.67(14)
C(34)-C(35)	151.1(15)	C(5)-Fe(1)-C(3)	67.63(17)
C(34)-C(35)	152.5(8)	C(9)-Fe(1)-C(3)	161.46(15)
		C(4)-Fe(1)-C(3)	40.01(16)
C(5)-Fe(1)-C(9)	121.22(16)	C(6)-Fe(1)-C(3)	120.75(15)
C(5)-Fe(1)-C(4)	40.82(17)	C(2)-Fe(1)-C(3)	39.81(15)
C(9)-Fe(1)-C(4)	156.83(17)	C(1)-Fe(1)-C(3)	67.42(16)
C(5)-Fe(1)-C(6)	127.23(18)	C(7)-Fe(1)-C(3)	107.83(16)
C(9)-Fe(1)-C(6)	68.72(14)	C(10)-Fe(1)-C(3)	155.94(14)
C(4)-Fe(1)-C(6)	108.69(16)	C(8)-Fe(1)-C(3)	124.96(16)
C(5)-Fe(1)-C(2)	67.40(18)	C(5)-C(1)-C(2)	107.5(4)
C(9)-Fe(1)-C(2)	125.13(15)	C(5)-C(1)-Fe(1)	69.2(2)
C(4)-Fe(1)-C(2)	67.34(17)	C(2)-C(1)-Fe(1)	69.9(2)
C(6)-Fe(1)-C(2)	154.47(15)	C(3)-C(2)-C(1)	108.5(4)
C(5)-Fe(1)-C(1)	40.06(16)	C(3)-C(2)-Fe(1)	70.3(2)
C(9)-Fe(1)-C(1)	107.90(15)	C(1)-C(2)-Fe(1)	69.9(2)
C(4)-Fe(1)-C(1)	67.88(17)	C(2)-C(3)-C(4)	108.2(4)
C(6)-Fe(1)-C(1)	164.02(16)	C(2)-C(3)-Fe(1)	69.9(2)
C(2)-Fe(1)-C(1)	40.22(15)	C(4)-C(3)-Fe(1)	69.3(2)
C(5)-Fe(1)-C(7)	163.39(18)	C(3)-C(4)-C(5)	107.5(4)
C(9)-Fe(1)-C(7)	68.26(15)	C(3)-C(4)-Fe(1)	70.6(2)
C(4)-Fe(1)-C(7)	125.52(17)	C(5)-C(4)-Fe(1)	69.3(2)
C(6)-Fe(1)-C(7)	40.03(15)	C(1)-C(5)-C(4)	108.3(4)
C(2)-Fe(1)-C(7)	120.13(17)	C(1)-C(5)-Fe(1)	70.7(2)
C(1)-Fe(1)-C(7)	154.73(17)	C(4)-C(5)-Fe(1)	69.9(2)
C(5)-Fe(1)-C(10)	108.74(16)	C(7)-C(6)-C(10)	108.7(3)
C(9)-Fe(1)-C(10)	41.26(13)	C(7)-C(6)-Fe(1)	70.2(2)
C(4)-Fe(1)-C(10)	121.49(15)	C(10)-C(6)-Fe(1)	69.70(18)
C(6)-Fe(1)-C(10)	41.10(12)	C(6)-C(7)-C(8)	108.5(3)
C(2)-Fe(1)-C(10)	162.91(14)	C(6)-C(7)-Fe(1)	69.7(2)
C(1)-Fe(1)-C(10)	126.16(14)	C(8)-C(7)-Fe(1)	69.8(2)
C(7)-Fe(1)-C(10)	68.47(14)	C(9)-C(8)-C(7)	108.0(4)
C(5)-Fe(1)-C(8)	155.20(17)	C(9)-C(8)-Fe(1)	69.19(19)
C(9)-Fe(1)-C(8)	40.41(13)	C(7)-C(8)-Fe(1)	69.6(2)
C(4)-Fe(1)-C(8)	161.82(16)	C(8)-C(9)-C(10)	108.4(3)
C(6)-Fe(1)-C(8)	68.04(16)	C(8)-C(9)-Fe(1)	70.40(19)
C(2)-Fe(1)-C(8)	107.42(17)	C(10)-C(9)-Fe(1)	69.85(17)
C(1)-Fe(1)-C(8)	120.23(17)	C(6)-C(10)-C(9)	106.4(3)

C(6)-C(10)-C(11)	123.8(3)	C(27)-Fe(2)-C(24)	68.82(14)
C(9)-C(10)-C(11)	129.2(3)	C(20)-Fe(2)-C(24)	128.4(2)
C(6)-C(10)-Fe(1)	69.20(18)	C(28)-Fe(2)-C(24)	41.15(12)
C(9)-C(10)-Fe(1)	68.89(17)	C(23)-Fe(2)-C(21)	66.2(3)
C(11)-C(10)-Fe(1)	119.3(2)	C(19)-Fe(2)-C(21)	66.7(3)
O(1)-C(11)-N(1)	121.0(3)	C(22)-Fe(2)-C(21)	38.6(2)
O(1)-C(11)-C(10)	121.5(3)	C(27)-Fe(2)-C(21)	109.03(19)
N(1)-C(11)-C(10)	117.4(3)	C(20)-Fe(2)-C(21)	39.5(2)
C(11)-N(1)-C(15)	122.8(2)	C(28)-Fe(2)-C(21)	128.1(2)
C(11)-N(1)-C(12)	119.9(3)	C(24)-Fe(2)-C(21)	165.8(2)
C(15)-N(1)-C(12)	117.1(2)	C(23)-Fe(2)-C(26)	127.5(3)
N(1)-C(12)-C(13)	111.5(3)	C(19)-Fe(2)-C(26)	164.4(3)
N(1)-C(12)-C(14)	111.2(3)	C(22)-Fe(2)-C(26)	109.3(3)
C(13)-C(12)-C(14)	111.9(4)	C(27)-Fe(2)-C(26)	40.33(14)
O(2)-C(15)-N(2)	125.8(3)	C(20)-Fe(2)-C(26)	153.6(2)
O(2)-C(15)-N(1)	120.8(3)	C(28)-Fe(2)-C(26)	68.43(14)
N(2)-C(15)-N(1)	113.3(2)	C(24)-Fe(2)-C(26)	68.00(16)
C(15)-N(2)-C(16)	122.5(3)	C(21)-Fe(2)-C(26)	120.1(2)
N(2)-C(16)-C(18)	111.1(3)	C(23)-Fe(2)-C(25)	109.2(2)
N(2)-C(16)-C(17)	108.1(3)	C(19)-Fe(2)-C(25)	127.7(3)
C(18)-C(16)-C(17)	111.0(4)	C(22)-Fe(2)-C(25)	120.8(2)
C(23)-Fe(2)-C(19)	39.7(3)	C(27)-Fe(2)-C(25)	67.78(15)
C(23)-Fe(2)-C(22)	39.7(3)	C(20)-Fe(2)-C(25)	165.4(3)
C(19)-Fe(2)-C(22)	66.4(3)	C(28)-Fe(2)-C(25)	68.08(14)
C(23)-Fe(2)-C(27)	164.2(4)	C(24)-Fe(2)-C(25)	40.04(14)
C(19)-Fe(2)-C(27)	154.3(3)	C(21)-Fe(2)-C(25)	153.4(2)
C(22)-Fe(2)-C(27)	127.2(3)	C(26)-Fe(2)-C(25)	40.11(15)
C(23)-Fe(2)-C(20)	66.7(3)	C(23)-C(19)-C(20)	107.3(6)
C(19)-Fe(2)-C(20)	40.2(3)	C(23)-C(19)-Fe(2)	69.9(3)
C(22)-Fe(2)-C(20)	65.8(2)	C(20)-C(19)-Fe(2)	70.4(3)
C(27)-Fe(2)-C(20)	120.1(2)	C(21)-C(20)-C(19)	107.5(6)
C(23)-Fe(2)-C(28)	153.7(4)	C(21)-C(20)-Fe(2)	70.5(3)
C(19)-Fe(2)-C(28)	119.9(3)	C(19)-C(20)-Fe(2)	69.4(3)
C(22)-Fe(2)-C(28)	164.5(3)	C(22)-C(21)-C(20)	108.1(6)
C(27)-Fe(2)-C(28)	41.18(12)	C(22)-C(21)-Fe(2)	70.0(3)
C(20)-Fe(2)-C(28)	108.93(18)	C(20)-C(21)-Fe(2)	70.0(3)
C(23)-Fe(2)-C(24)	119.7(3)	C(21)-C(22)-C(23)	109.2(6)
C(19)-Fe(2)-C(24)	108.7(2)	C(21)-C(22)-Fe(2)	71.3(3)
C(22)-Fe(2)-C(24)	153.6(3)	C(23)-C(22)-Fe(2)	69.8(3)

C(19)-C(23)-C(22)	107.9(6)	O(3)-C(29)-C(28)	119.9(3)
C(19)-C(23)-Fe(2)	70.4(3)	N(3)-C(29)-C(28)	118.7(2)
C(22)-C(23)-Fe(2)	70.5(3)	C(29)-N(3)-C(33)	124.9(2)
C(25)-C(24)-C(28)	108.0(3)	C(29)-N(3)-C(30)	119.6(2)
C(25)-C(24)-Fe(2)	70.8(2)	C(33)-N(3)-C(30)	115.5(2)
C(28)-C(24)-Fe(2)	69.34(17)	N(3)-C(30)-C(32)	110.8(4)
C(24)-C(25)-C(26)	108.6(3)	N(3)-C(30)-C(31)	109.4(4)
C(24)-C(25)-Fe(2)	69.1(2)	C(32)-C(30)-C(31)	114.9(5)
C(26)-C(25)-Fe(2)	69.3(2)	O(4)-C(33)-N(4)	125.8(3)
C(27)-C(26)-C(25)	108.4(4)	O(4)-C(33)-N(3)	121.6(3)
C(27)-C(26)-Fe(2)	69.3(2)	N(4)-C(33)-N(3)	112.5(3)
C(25)-C(26)-Fe(2)	70.6(2)	C(33)-N(4)-C(34)	122.2(3)
C(26)-C(27)-C(28)	108.1(3)	N(4)-C(34)-C(36)	109.6(4)
C(26)-C(27)-Fe(2)	70.4(2)	N(4)-C(34)-C(36)	109.0(5)
C(28)-C(27)-Fe(2)	69.68(18)	C(36)-C(34)-C(36)	107.5(6)
C(27)-C(28)-C(24)	106.9(3)	N(4)-C(34)-C(35)	110.2(7)
C(27)-C(28)-C(29)	122.3(3)	C(36)-C(34)-C(35)	46.6(6)
C(24)-C(28)-C(29)	130.2(3)	C(36)-C(34)-C(35)	63.2(9)
C(27)-C(28)-Fe(2)	69.15(17)	N(4)-C(34)-C(35)	109.3(4)
C(24)-C(28)-Fe(2)	69.51(17)	C(36)-C(34)-C(35)	134.9(5)
C(29)-C(28)-Fe(2)	119.10(19)	C(36)-C(34)-C(35)	37.1(5)
O(3)-C(29)-N(3)	121.3(3)	C(35)-C(34)-C(35)	98.2(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 8. Anisotropic displacement parameters ($pm^2 x\ 10^{-1}$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[\ h^2 a^{*2} U^{11} + ... + 2\ h\ k\ a^*\ b^*\ U^{12}\ ]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Fe(1)	40(1)	39(1)	46(1)	2(1)	16(1)	4(1)
C(1)	69(3)	36(2)	74(3)	4(2)	24(2)	10(2)
C(2)	55(3)	55(2)	61(3)	-9(2)	9(2)	4(2)
C(3)	60(3)	56(2)	60(3)	-8(2)	26(2)	5(2)
C(4)	46(2)	66(2)	87(3)	-20(2)	25(2)	3(2)
C(5)	71(3)	66(3)	56(3)	-7(2)	2(2)	37(2)
C(6)	59(2)	33(2)	55(2)	4(2)	24(2)	1(2)
C(7)	71(3)	43(2)	52(2)	12(2)	17(2)	15(2)

C(8)	43(2)	57(2)	52(2)	0(2)	7(2)	12(2)
C(9)	39(2)	46(2)	51(2)	5(2)	19(2)	7(2)
C(10)	43(2)	31(2)	50(2)	2(1)	22(2)	4(1)
C(11)	37(2)	32(2)	52(2)	0(1)	18(2)	1(1)
O(1)	37(1)	60(1)	61(2)	-1(1)	20(1)	-7(1)
N(1)	31(1)	43(1)	46(2)	5(1)	13(1)	4(1)
C(12)	30(2)	57(2)	56(2)	7(2)	9(2)	1(2)
C(13)	56(3)	57(3)	105(4)	23(3)	-6(3)	12(2)
C(14)	84(4)	95(4)	52(3)	4(2)	1(3)	12(3)
C(15)	33(2)	41(2)	41(2)	4(1)	14(1)	0(1)
O(2)	39(1)	43(1)	82(2)	11(1)	23(1)	-1(1)
N(2)	36(2)	36(2)	49(2)	2(1)	18(1)	1(1)
C(16)	41(2)	50(2)	62(3)	13(2)	22(2)	12(2)
C(17)	61(3)	85(3)	70(3)	-26(3)	3(3)	26(3)
C(18)	46(3)	70(3)	109(4)	-24(3)	2(3)	9(2)
Fe(2)	45(1)	37(1)	53(1)	-3(1)	10(1)	-5(1)
C(19)	89(5)	66(4)	170(8)	56(5)	12(5)	9(4)
C(20)	150(6)	51(3)	58(3)	14(2)	8(4)	-25(3)
C(21)	90(4)	68(3)	106(4)	26(3)	46(4)	-4(3)
C(22)	115(5)	83(4)	106(5)	5(4)	7(5)	-63(4)
C(23)	211(10)	33(2)	134(6)	-11(3)	95(7)	-15(4)
C(24)	43(2)	49(2)	50(2)	-8(2)	14(2)	-4(2)
C(25)	66(3)	58(2)	48(2)	-7(2)	16(2)	-13(2)
C(26)	51(2)	59(2)	49(2)	2(2)	-5(2)	-9(2)
C(27)	43(2)	36(2)	58(2)	1(2)	7(2)	-2(2)
C(28)	35(2)	34(2)	45(2)	1(1)	9(1)	-5(1)
C(29)	34(2)	30(2)	48(2)	3(1)	11(2)	1(1)
O(3)	37(1)	50(1)	50(1)	-4(1)	17(1)	3(1)
N(3)	30(1)	53(2)	39(1)	-4(1)	9(1)	0(1)
C(30)	31(2)	106(3)	47(2)	-12(2)	10(2)	8(2)
C(31)	67(4)	164(7)	70(4)	-53(4)	7(3)	-32(4)
C(32)	69(3)	146(5)	55(3)	28(3)	11(3)	39(4)
C(33)	32(2)	52(2)	44(2)	-10(2)	9(1)	-1(2)
O(4)	45(1)	62(2)	66(2)	-5(1)	17(1)	17(1)
N(4)	35(2)	51(2)	55(2)	-4(1)	20(1)	4(1)
C(34)	43(2)	72(3)	65(3)	2(2)	27(2)	3(2)

Table 9. Hydrogen coordinates (x 10^4) and isotropic displacement parameters (pm^2x 10^{-1}).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3510(30)	950(30)	-80(20)	80(12)
H(2A)	3820(30)	410(20)	1233(19)	54(12)
H(3A)	2520(30)	-520(30)	1600(20)	77(12)
H(4A)	1260(30)	-700(20)	431(19)	68(11)
H(5A)	1880(30)	220(20)	-520(20)	54(11)
H(6A)	2440(20)	-2560(20)	35(17)	49(10)
H(7A)	3730(30)	-2330(30)	1070(20)	71(13)
H(8A)	4990(20)	-1270(20)	686(17)	43(9)
H(9A)	4390(20)	-850(20)	-637(17)	44(9)
H(12A)	1620(20)	-934(19)	-2471(15)	37(8)
H(13A)	1950(30)	470(30)	-2950(20)	89(13)
H(13B)	2480(30)	470(30)	-2110(20)	68(14)
H(13C)	3120(40)	250(30)	-2650(20)	92(15)
H(14A)	1850(30)	-1130(30)	-3630(20)	84(14)
H(14B)	3010(40)	-1280(30)	-3350(30)	108(17)
H(14C)	2160(30)	-2080(40)	-3200(20)	106(16)
H(2)	3660(20)	-2870(20)	-1988(16)	43(9)
H(16A)	5220(30)	-2460(20)	-2440(20)	66(12)
H(17A)	5480(30)	-3910(30)	-2560(20)	90(15)
H(17B)	4730(40)	-4270(40)	-2080(30)	120(20)
H(17C)	4430(30)	-3730(30)	-2850(30)	88(16)
H(18A)	6340(30)	-2990(30)	-1440(20)	74(13)
H(18B)	5550(30)	-3390(30)	-1120(20)	94(15)
H(18C)	5780(30)	-2230(30)	-1200(20)	101(16)
H(19A)	-1890(40)	-1720(40)	-3340(30)	120(30)
H(20A)	-2760(40)	-870(40)	-2720(30)	120(20)
H(21A)	-4490(40)	-860(40)	-3380(30)	140(20)
H(22A)	-4430(50)	-1810(40)	-4510(30)	130(30)
H(23A)	-2990(40)	-2330(40)	-4540(30)	120(20)
H(24A)	-1290(20)	-140(20)	-4440(17)	49(10)
H(25A)	-2520(30)	-580(20)	-5480(20)	67(12)
H(26A)	-4090(30)	150(20)	-5323(19)	53(10)
H(27A)	-3820(20)	1040(20)	-4197(17)	46(10)
H(30A)	-1120(20)	1323(19)	-2091(15)	34(8)
H(31A)	760(40)	1570(40)	-2350(30)	129(19)

H(31B)	-130(50)	2510(40)	-2320(30)	150(30)
H(31C)	380(40)	1910(40)	-1710(30)	110(20)
H(32A)	280(30)	-90(30)	-2110(20)	90(14)
H(32B)	-890(40)	-310(30)	-2010(30)	111(18)
H(32C)	10(30)	190(30)	-1430(30)	94(15)
H(4)	-720(20)	2200(20)	-3918(17)	47(10)
H(34A)	790(30)	1370(30)	-4420(20)	77(12)
H(35A)	1323	2373	-3529	142
H(35B)	1067	3177	-4131	142
H(35C)	1801	2369	-4252	142
H(36A)	-614	1350	-5279	105
H(36B)	361	1617	-5550	105
H(36C)	-382	2417	-5430	105
H(35D)	-458	2302	-5442	171
H(35E)	518	2882	-5270	171
H(35F)	-342	3122	-4845	171
H(36D)	1207	2968	-3892	100
H(36E)	224	3346	-4354	100
H(36F)	1089	3079	-4765	100