

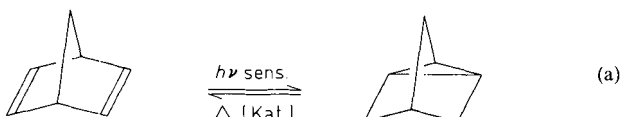
Energetische und konstitutionelle Hysterese in bistabilen Molekülen

Von Ulrich Kölle*

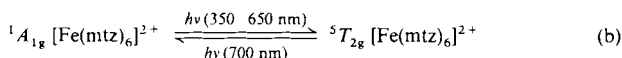
Bistabile oder multistabile Systeme, sogenannte Flipflops, die einen Zustand Z_1 solange halten, bis sie durch ein Triggersignal in einen zweiten Zustand Z_2 überführt werden, sind Schlüsselbausteine jeder Digitalelektronik. Auf molekularer Ebene ist ein solches System vor kurzem von Taube und Sano^[1] in eleganter Weise in einem zweikernigen Komplex mit Ru-S- und Ru-SO-Einheiten realisiert worden.

Im Prinzip ist jedes chemische Isomerenpaar, dessen Isomere durch eine genügend hohe Aktivierungsbarriere voneinander getrennt sind, ein solches bistabiles System. Allerdings kann die Überführung der Isomere ineinander mit umständlichen chemischen Operationen bis hin zum chemischen Abbau und Aufbau unter Bruch und Neuknüpfung von Bindungen verbunden sein und ist dann einer elektrischen Triggerung nicht mehr gleichzusetzen.

Dem Ideal eines triggerbaren multistabilen molekularen Systems entsprechen eher Moleküle, die photochemisch isomerisieren und thermisch zurückreagieren. Zu diesen zählt das Norbornadien/Quadricyclen-System [Gl. (a)], das, zusammen mit ähnlichen Verbindungen, intensiv als Energieumwandler von Licht in speicherbare thermische Energie untersucht worden ist^[2]. Als Trigger für die thermische Rückreaktion kann ein Umwandlungskatalysator, etwa ein geeigneter Übergangsmetallkomplex, eingesetzt werden.



Bereits einen höheren Grad an Reversibilität weisen Systeme auf, bei denen die Umwandlung in beiden Richtungen photochemisch ausgelöst wird. Bei einer Reihe von Fe^{II} -Komplexen^[3] mit relativ schwachen Liganden, die von Gülich et al. untersucht wurden, ist durch den erheblich größeren Ionenradius eines High-spin- Fe^{II} -Ions gegenüber der Low-spin-Form die thermische Umwandlungsbarriere zwischen einem 1A_1 - und einem 5T_2 -Term in beiden Richtungen, zumindest bei Temperaturen $< 60 \text{ K}$, groß genug, um eine spontane Umwandlung zu unterbinden. Dagegen lassen sich High-spin- und Low-spin-Form durch selektive Lichtanregung gezielt ineinander überführen [Gl. (b)].

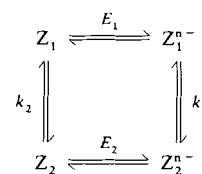


mtz = 1-Methyl-1H-tetrazol

Die meisten Beispiele für triggerbare Isomerisierungen sind derzeit Übergangsmetallkomplexe, bei denen das Triggern durch eine elektrochemische Oxidation oder Reduktion an der Elektrode hervorgerufen wird. Bei entsprechendem chemischen Verhalten ist der Vorgang nicht nur vollständig

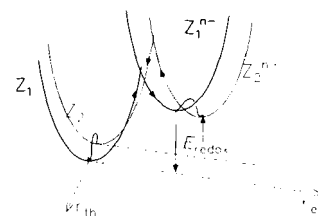
reversibel, sondern auch durch Anlegen des geeigneten Potentials gezielt und spezifisch auslösbar.

Für ein bistabiles System im obigen Sinne ist allerdings nicht nur die vergleichsweise triviale Umladung eines Moleküls (Veränderung der Ladung ohne Änderung der Koordinationssphäre), sondern auch eine gleichzeitig ablaufende, chemische Reaktion, oft eine Isomerisierung, erforderlich. Ein solches System (Schema 1) ist durch (mindestens) zwei Redoxpotentiale E_1 und E_2 und je zwei chemische Reaktionen mit den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 charakterisiert. Zwar sind die Redoxpaare $Z_{1(2)}/Z_{1(2)}^{\text{n}}$ im Prinzip reversibel ineinander überführbar, ist jedoch die nachfolgende chemische Reaktion ausreichend schnell, so erscheint der Elektronentransfer irreversibel. Weil Z_1 und Z_2^{n} verschiedene chemische Konstitutionen haben, können sich E_1 und E_2 unterscheiden. Die elektroanalytische Terminologie spricht von einem ECEC-Schema. Im Cyclovoltammogramm erkennt man ein solches System an einer mehr oder weniger starken Versetzung des Reduktions- gegenüber dem Oxidationspeak.



Schema 1.

Bistabil im obigen Sinne werden diese Systeme dann, wenn die chemische Reaktion vom Elektronenübergang separiert werden kann; d. h. die Energieminima Z_1^{n} und Z_2 , die nach dem Elektronentransfer erreicht werden, müssen durch einen eventuell kleinen Aktivierungsberg von der für die jeweilige Ladungsstufe stabilen Konfiguration Z_2^{n} bzw. Z_1 getrennt sein (siehe Schema 2). Bei Organoübergangsmetall-



Schema 2. r_{el} = elektrochemische Reaktionskoordinate, r_{th} = thermische Reaktionskoordinate.

komplexen, die der 18-Elektronen-Regel folgen, ändert sich die Konstitution oftmals bei Variation der Komplexladung. Sofern dieser Prozeß reproduzierbar und reversibel ist, kann ein chemisch bistabiles System entstehen.

Viele Verbindungen, in denen im Zuge einer Umladung reversible Bindungsumordnungen stattfinden, sind seit langem bekannt, und über Redoxisomerisierungen ist vor einiger Zeit zusammenfassend berichtet worden^[4]. Allerdings scheint die Möglichkeit zur Isomerisierung keine hin-

[*] Prof. Dr. U. Kölle

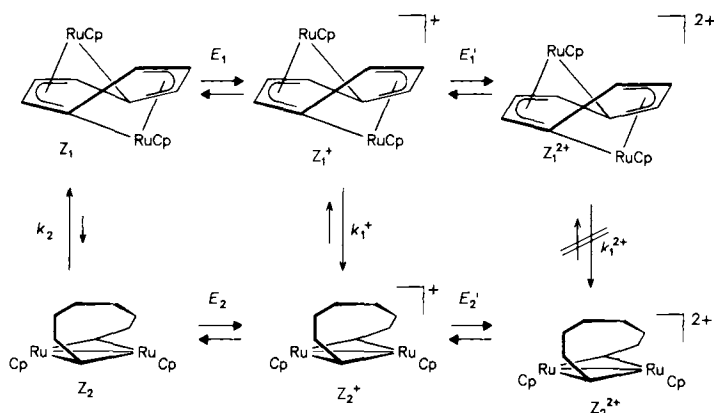
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Templergraben 55, W-5100 Aachen

reichende Bedingung für separierte Redoxpotentiale bei Reduktion und Oxidation zu sein, vielmehr sind Beispiele bekannt, bei denen der Redoxübergang trotz tiefgreifender Änderung im Molekülgerüst elektrochemisch reversibel stattfindet^[5].

Verbindungen mit stark unterschiedlichem Reduktions- und Oxidationspotential, bei denen es im Zuge der Umladung zum reversiblen Bindungsbruch und Bindungsknüpfung kommt, sind beispielsweise zweikernige Carbonylderivate mit Metall-Metall-Bindung ($[\{Mn(CO)_5\}_2]$, $[\{Co(CO)_4\}_2]$, $[\{CpFe(CO)_2\}_2]$ etc.^[6]), für die die reduktive Spaltung und oxidative Knüpfung der Metall-Metall-Bindung charakteristische Reaktionen sind. Geschlossene Cyclen im ECEC-Schema ergeben sich insbesondere dann, wenn die Metallzentren durch geeignete Substituenten (z. B. Fulvalene) verknüpft sind^[7]. Bei Sandwichkomplexen ist die Knüpfung und Lösung peripherer C-C-Bindungen, eventuell unter Isomerisierung des cyclischen π -Liganden bei der Umladung, eine häufig beobachtete Reaktion^[8]. Doch auch über rein intramolekulare Redoxisomerisierungen mit geschlossenen Cyclen ist viel bekannt. Dazu zählen die *cis-trans*- und *fac-mer*-Isomerisierungen oktaedrischer Carbonylkomplexe $[ML_4(CO)_2]$ bzw. $[ML_2L_2(CO)_2]$ der Chrom- und Mangangruppe, der Bruch einer Metall-Metall-Bindung in zweikernigen anionisch verbrückten Übergangsmetallkomplexen bei einer Zweielektronenreduktion sowie die Öffnung von Clustern durch Elektronenaufnahme.

Bei manchen Sandwichkomplexen, die ihre Oxidationsstufe in Zweielektronenschritten ändern können, tritt gemäß der Äquivalenz einer Doppelbindung zu zwei Komplexelektronen in der Valenzelektronenbilanz eine Änderung der Haptizität und damit eine Isomerisierung ein^[9], etwa durch Abknicken eines η^6 -Aren- zu einem η^4 -Cyclohexatrien-Liganden. Sogenannte Pseudotripeldeckerkomplexe ändern bei der Umladung die Konformation des cyclischen π -Brückenliganden^[4].

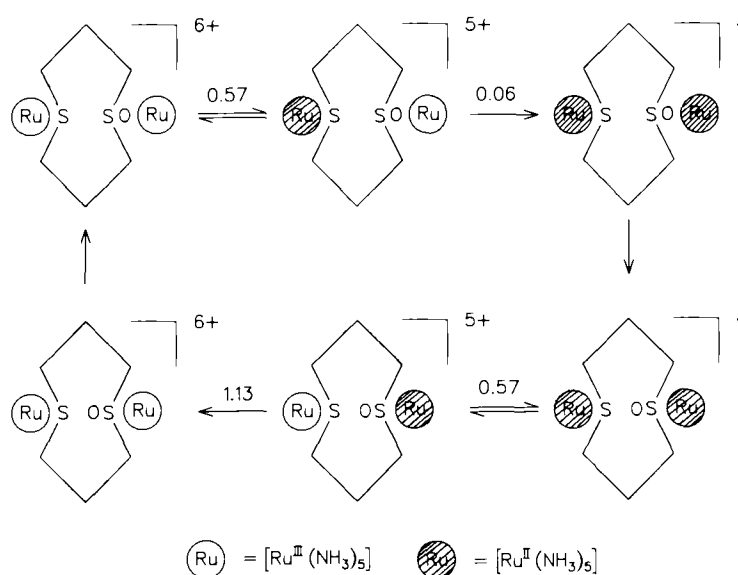
Ausführlich untersucht ist beispielsweise die reversible Umordnung von Bindungen bei der Redoxisomerisierung des Dirutheniumkomplexes $[(CpRu)_2(cot)]$ (Schema 3)^[10]. Als Neutalmolekül liegen zwei $[CpRu]$ -Einheiten über ein



Schema 3.

Cyclooctatetraen verknüpft vor, wobei zwei C-Atome fünf-fach koordiniert sind. Bei der Oxidation zum Dikation wird eine C-C-Bindung geöffnet, und es entsteht ein sogenannter Flyover-Komplex. Die Cyclovoltammetrie lieferte in diesem

Falle detaillierte Einblicke in das Reaktionsgeschehen. Zunächst ist das System durch eine jeweils chemisch irreversible Zweielektronen-Oxidation und -Reduktion mit Peakpotentialen von 0.02 bzw. -0.26 V (Glaskohlenstoffelektrode) charakterisiert, die dadurch zustandekommen, daß $E'_2 < E_1$ und $E_2 \approx E'_2$ ist. Unterhalb Raumtemperatur wird die Isomerisierung $Z_1^+ \rightarrow Z_2^+$ langsam. Die Oxidation von Z_1 geht zunehmend in eine reversible Einelektronen-Oxidation über und eine zweite Oxidationsstufe kann bei 0.4 V entsprechend $Z_1^{+/2+}$ beobachtet werden. Dies stellt klar, daß bei Raumtemperatur die Isomerisierung auf der Stufe des Monokations erfolgt (tatsächlich führt die Erzeugung von $Z_1^{+/2+}$ bei tiefer Temperatur zu einem anderen Produkt). Für die Reduktion des stabilen und ebenfalls strukturell charakterisierten Dikations Z_2^{2+} gilt eine ähnliche Sequenz mit dem Unterschied, daß hier zunächst bis zum Flyover-Neutralkomplex Z_2 reduziert werden muß, um die Isomerisierung nach Z_1 zu triggern.



Schema 4.

Schließlich kann Redoxisomerisierung im Bereich der klassischen Komplexchemie dort erwartet werden, wo ein ambidenter Ligand mit dem Wechsel der Oxidationsstufe des Zentralmetalls seine Koordinationsstelle ändert. Die wenigen bekannten Beispiele stammen nicht zufällig aus der Koordinationschemie von Ru, da sowohl Ru^{II} als auch Ru^{III} fast ausschließlich oktaedrisch koordiniert, und zudem beide Oxidationsstufen substitutionsinert sind.

Der Übergang $Ru^{II} \rightarrow Ru^{III}$ kann in Sulfoxidkomplexen zur Bindungsisomerisierung von Ru-SO nach Ru-OS führen. Diese Tatsache ist von Taube et al.^[11] ausgenutzt worden. Die Autoren haben eine S- und eine SO-Funktion in einen Makrocyclen eingebunden und beide Gruppen an ein $[Ru(NH_3)_5]$ -Fragment komplexiert (Schema 4). Ausgehend vom Komplex, in dem beide Ru-Atome die Oxidationsstufe + II haben, wird zuerst die Ru-S-Gruppe, dann bei positivem Potential die Ru-SO-Funktion oxidiert. Bei dem zweiten Oxidationsschritt erfolgt die Isomerisierung zum Ru-OS-Isomer. Das $Ru^{3+/2+}$ -Potential der Ru-OS-Gruppe liegt nun bei einem negativeren Wert als das der Ru-S-Funktion,

so daß bei der Rückreduktion $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-S}$ vor $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OS}$ reduziert wird. Somit lassen sich durch gezieltes Redoxtriggern sowohl das Ru-OS- als auch das Ru-SO-Isomer erzeugen, und zwar je nachdem ob vom vollständig oxidierten oder reduzierten Komplex ausgegangen wird, mit Ru-S als $\text{Ru}^{\text{II-}}$ oder $\text{Ru}^{\text{III-}}$ Zentrum. Wie die Autoren bemerken, sollten sich ähnliche Fälle im Bereich der Koordinationschemie mit zur Bindungsisomerie befähigten Liganden (NO_2^- , NCS^- , CN^- , R_2SO) finden lassen.

Für Moleküle, die gezielt zwischen unterschiedlichen Zuständen getriggert werden können, läßt sich ein breites Anwendungsspektrum denken: von mikro- und makroskopischen Displays bis zu molekularen Informationsspeichern. Insbesondere zeigen die Ergebnisse von Taube et al. eine Strategie für die gezielte Suche nach neuen Systemen mit molekularer Hysterese auf, die einmal praktischen Anforderungen Genüge leisten könnten.

- [1] M. Sano, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 2327.
- [2] P. S. Mariano, T. L. Rose, A. A. Leone, L. Fisher in R. R. Hautala, R. B. King, C. Kotal (Hrsg.): *Solar Energy*, Clifton, New Jersey 1979, S. 299 ff.
- [3] P. Poganiuch, S. Decurtins, P. Gütlich, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3270; P. Gütlich, P. Poganiuch, *Angew. Chem.* 103 (1991) 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) Nr. 9.
- [4] W. E. Geiger, (Structural Consequences of Electron Transfer), *Prog. Inorg. Chem.* 33 (1985) 275.
- [5] Siehe beispielsweise $\{[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_2\}$: N. G. Connelly, A. R. Lucy, J. D. Payne, A. M. R. Galas, W. E. Geiger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 1879.
- [6] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Adv. Organomet. Chem.* 23 (1983) 18.
- [7] R. Moulton, T. W. Weidman, K. P. C. Vollhardt, A. J. Bard, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1846.
- [8] N. El Murr, J. E. Sheats, W. E. Geiger, J. D. L. Holloway, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 1443; U. Kölle, T.-Z. Ding, H. Keller, B. L. Ramakrishna, E. Raabe, C. Krüger, G. Raabe, J. Fleischhauer, *Chem. Ber.* 123 (1990) 227, zit. Lit.
- [9] R. G. Finke, R. H. Voegeli, E. D. Laganis, V. Boekelheide, *Organometallics* 2 (1983) 347; W. J. Bowyer, W. E. Geiger in [4], S. 321; U. Kölle, B. Fuss, *Chem. Ber.* 119 (1986) 116.
- [10] W. E. Geiger, A. Salzer, J. Edwin, W. von Philipsborn, U. Piantini, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7113.

Farbstoffe zur visuellen Unterscheidung von Enantiomeren: Kronenether als optische Sensoren für chirale Verbindungen

Von Fritz Vögtle* und Peter Knops

Die Entdeckung der Kronenether durch Pedersen und die Untersuchung ihrer Komplexeigenschaften führte zum Aufblühen des Teilbereichs der supramolekularen Chemie, der sich mit den Wirt/Gast-Wechselwirkungen beschäftigt^[1]. Mit Kronenverbindungen ist nicht nur die selektive Komplexierung von Kationen und organischen Neutralmolekülen möglich, mit chiralen Kronenethern als Wirtverbindungen ist auch die (enantio)selektive Komplexierung optisch aktiver Gäste erreichbar^[2].

Durch Kombination eines Kronenethers mit Chromophorbausteinen gelangt man zu „Chromoionophoren“. Mit diesen Farbstoff-Kronenverbindungen kann man die selektive Kationenkomplexierung durch einen im gleichen Molekül ausgelösten Farbeffekt sichtbar machen^[3]. Abbildung 1 gibt einen Eindruck von den mit einem Chinonimin gekoppelten neutralen Kronenether erzielbaren signifikanten Effekten.

Eine reizvolle Herausforderung bestand nun darin, die enantioselektive Komplexierung chiraler Gäste durch einen Farbeffekt sichtbar, d. h. die Enantiomerendifferenzierung chiraler Gäste durch optisch aktive Wirtmoleküle visuell erkennbar zu machen und damit eventuell auch Rückschlüsse auf die absolute Konfiguration des Gastmoleküls ziehen zu können. Abbildung 2 verdeutlicht diese Vorstellung: Durch die Komplexierung des chiralen Gastes 1 mit dem enantiomerenreinen Chromoionophor 2 werden in Abhängigkeit von der absoluten Konfiguration des Gastes 1 unterschiedliche Verschiebungen des Absorptionsmaximums des resultierenden Komplexes erzeugt, die im Idealfall mit bloßem Auge erkennbar sind.

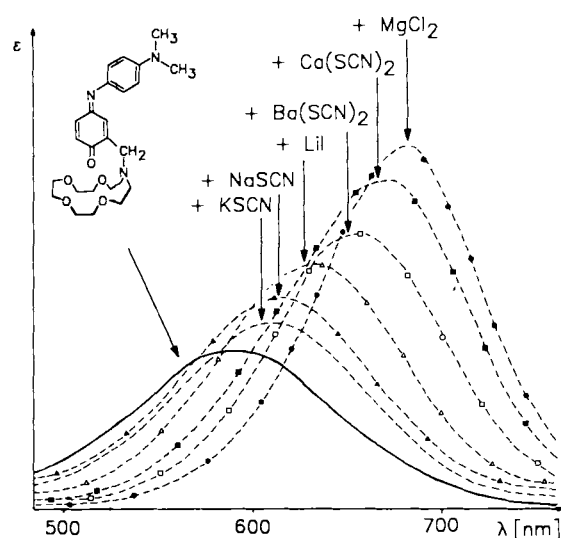


Abb. 1. Selektiver Ionennachweis mit einem Chromoionophor vom neutralen Chinonimin-Typ durch kationenselektive Lichtabsorption.

Erste Versuche, mit dem chiralen Farbstoff-Kronenether 3 auf Weinsäurebasis den Strukturunterschied zwischen den Enantiomeren optisch aktiver Ammonium-Ionen durch Farbeffekte („chiroselektive Halochromie“) visuell erkennbar zu machen, führten jedoch nicht zum Erfolg^[4-5]. Weder die $^1\text{H-NMR}$ - noch die CD- und UV/VIS-Spektren von Lösungen von 3 zeigten bei Zugabe chiraler Gäste die erwarteten Veränderungen, und auch Extraktionsversuche verliefen erfolglos.

Als störend erwiesen sich bei diesen Untersuchungen die farbgebenden Azamerocyanin-Einheiten, die bei Zugabe von Ammonium-Ionen RNH_3^+ protoniert werden, außer-

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dr. P. Knops
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1