

## Redoxchemie

### Ein molekularer, multifunktioneller Schalter auf der Basis des Redoxverhaltens eines Ferrocenyl-Polychlortriphenylmethyl-Radikals\*\*

Christian Sporer, Imma Ratera, Daniel Ruiz-Molina, Yuxia Zhao, José Vidal-Gancedo, Klaus Wurst, Peter Jaitner, Koen Clays, André Persoons, Concepció Rovira und Jaume Veciana\*

Molekulare Schalter könnten zu wesentlichen Komponenten im Nanometermaßstab in Geräten zur digitalen Datenverarbeitung und Kommunikation werden.<sup>[1]</sup> Besonderes Interesse finden dabei molekulare Schalter mit einem optischen Aus-

[\*] Dr. C. Sporer, Dr. I. Ratera, Dr. D. Ruiz-Molina, Dr. J. Vidal-Gancedo, Prof. C. Rovira, Prof. J. Veciana  
Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC)  
Campus Universitari de Bellaterra 08193, Cerdanyola (Spanien)  
Fax: (+34) 93-580-5729  
E-mail: vecianaj@icmab.es

Dr. Y. Zhao, Prof. K. Clays, Prof. A. Persoons  
Laboratorium voor Chemische en Biologische Dynamica  
Katholieke Universiteit Leuven

Celestijnenlaan 200D, 3001 Leuven (Belgien)

Dr. K. Wurst, Prof. P. Jaitner  
Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie  
Universität Innsbruck  
Innrain 52a, 6020 Innsbruck (Österreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde unterstützt von DGI (Spanien; MAT2003-04699), DGR (Katalonien; 2001SGR00362), Catalan Network CeRMAE, FWO-Vlaanderen (Belgien; FWO-VG.0297.04), COST Chemistry D14 Action „Functional Materials“ und Acción Integrada Hispano-Austríaca (HU2002-0046). C.S. dankt dem FWF Wien für ein Erwin-Schrödinger-Auslandsstipendium (J2103).



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

gangssignal in dem für Telekommunikationszwecke wichtigen nahen Infrarotbereich (NIR). Die bekannten molekularen Schalter weisen eine Änderung einer physikalischen Eigenschaft auf, z. B. der Farbe,<sup>[2]</sup> der Lumineszenz,<sup>[3]</sup> der optischen Nichtlinearität,<sup>[4]</sup> magnetischer Eigenschaften<sup>[5]</sup> etc. Erst vor kurzer Zeit gelang es, die Zahl der simultan modulierten nützlichen Eigenschaften in einem Material, das auf einem bistabilen Molekül basierte, auf drei (elektrische, optische und magnetische) Eigenschaften zu erweitern; die Änderung ist in diesem Fall allerdings intermolekularen Ursprungs.<sup>[6]</sup>

Hier berichten wir über einen neuen multifunktionellen, redoxaktiven molekularen Schalter, bei dem gleichzeitig drei unterschiedliche Ausgangssignale – lineare optische, nichtlineare optische und magnetische Eigenschaften – manipuliert werden können. Dieser Schalter basiert auf dem vielseitigen elektrochemischen Verhalten des Radikals **1** (Schema 1).

**1** besteht aus zwei durch eine CH=CH-Brücke verbundenen, elektroaktiven Gruppen: einem Acceptor – einer polychlorierten Triphenylmethyl(PTM)-Radikal-Einheit – und einem Donor – einer Nonamethylferrocen-Einheit. Durch die Reduktion zum diamagnetischen Anion **1**<sup>–</sup> oder die Oxidation zum Ferroceniumradikal-Derivat **1**<sup>+</sup> sind drei stabile Oxidationszustände mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften zugänglich. So weisen PTM-Radikale nicht nur die magnetischen Eigenschaften von Verbindungen mit ungepaarten Elektronen auf, sondern zeigen wegen ihrer oktupolaren Natur auch eine nichtlineare optische Aktivität.<sup>[7]</sup> Zusätzlich unterscheidet sich ihre Farbe stark von der Farbe der entsprechenden Carbanionen. Methylferrocen-Derivate wiederum können zu stabilen paramagnetischen Verbindungen oxidiert werden. Da Donor-Acceptor-Moleküle bei geeigneter Verbrückung oftmals nichtlineare optische Eigenschaften aufweisen, erscheint **1** ideal geeignet als multifunktioneller molekularer Schalter, der durch elektrische oder chemische Eingangssignale gesteuert wird.

Das Radikal **1** wird durch eine mehrstufige Synthese erhalten (Schema S1, siehe Hintergrundinformationen): Eine Wittig-Horner-Emmons-Reaktion von Nonamethylferrocencarbaldehyd<sup>[8]</sup> mit dem entsprechenden Phosphonat<sup>[9]</sup> ergibt das *trans*-Isomer von **1**-H, aus dem durch Deprotonierung das Carbanion **1**<sup>–</sup> hergestellt und in 89% Ausbeute als

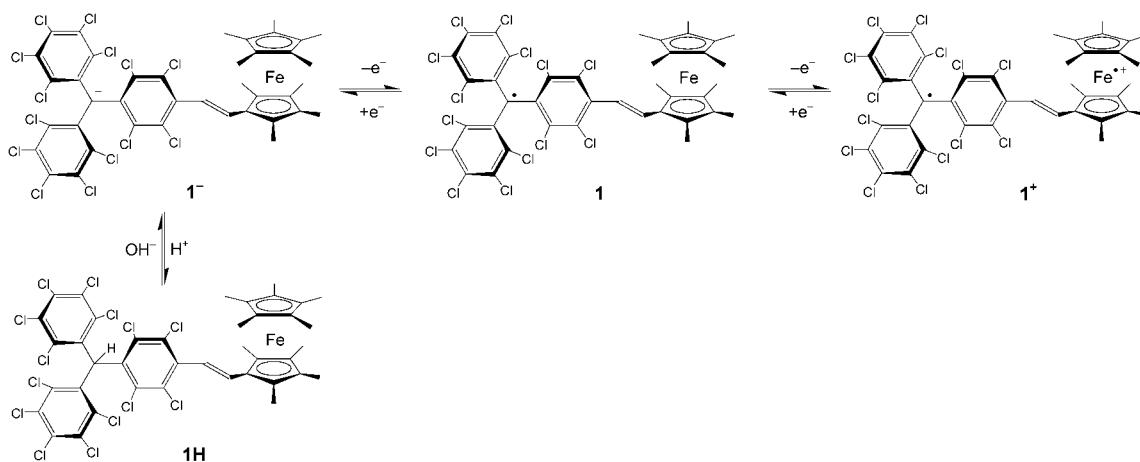
[K([18]Krone-6)]<sup>+</sup>-Salz isoliert werden kann. Anschließende Oxidation ergibt das Radikal **1** in guter Ausbeute (57%). Nochmalige Oxidation von **1** mit AgBF<sub>4</sub> führt zum Ferroceniumradikal-Derivat **1**<sup>+</sup>, das als **1**<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>–</sup>-Salz in 79% Ausbeute isoliert werden kann.

Die Röntgenstrukturanalyse von **1** (Abbildung S1, siehe Hintergrundinformationen) zeigt, dass im Kristall die drei Phenylringe in jeder Radikal-Einheit gleichartig verdreht sind und eine propellerartige Konformation mit entweder  $\Delta$ - oder  $\Lambda$ -Helicität einnehmen.<sup>[10]</sup> Die *trans*-Konfiguration der Doppelbindung ermöglicht kleine Diederwinkel zwischen der Ebene der CH=CH-Brücke und denen der benachbarten Phenyl- und Tetramethylcyclopentadienylringe (31(2) $^\circ$  und 35(3) $^\circ$ ); dies weist auf einen hohen Grad an Konjugation zwischen den elektroaktiven Gruppen hin.

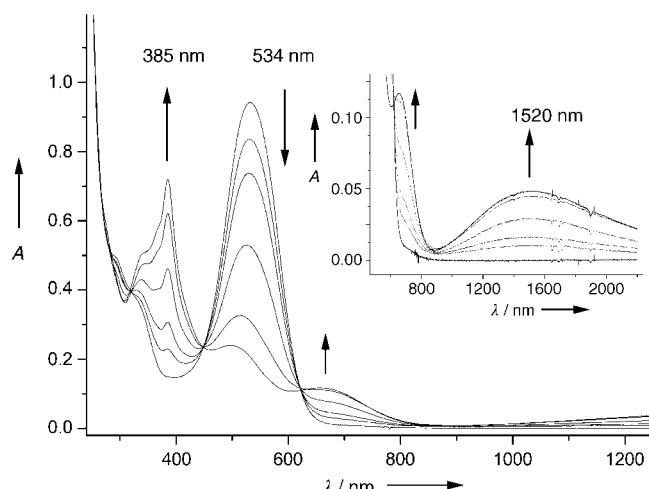
Wie in Abbildung 1 gezeigt, sind die Farben der untersuchten Verbindungen in Dichlormethan-Lösung sehr unterschiedlich: So ist das [K([18]Krone-6)]<sup>+</sup>**1**<sup>–</sup>-Salz intensiv violett, das Radikal **1** braun, das **1**<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>–</sup>-Salz gelb und **1**-H blossrosa. In Übereinstimmung mit den unterschiedlichen Farben zeigen die Absorptionsspektren von **1**, **1**<sup>+</sup> und **1**<sup>–</sup> auffallende Unterschiede (Abbildungen 2 und S2, siehe Hintergrundinformationen): **1** weist neben charakteristischen



Abbildung 1. Farben der synthetisierten Verbindungen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; von links nach rechts: **1**-H, [K([18]Krone-6)]<sup>+</sup>**1**<sup>–</sup>, **1** und **1**<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>–</sup>.



Schema 1. Die drei Zustände **1**<sup>–</sup>, **1** und **1**<sup>+</sup> des hier beschriebenen molekularen Schalters.



**Abbildung 2.** Veränderung des UV/Vis/NIR-Spektrums während der Oxidation von  $\mathbf{1}^-$  zum Radikal  $\mathbf{1}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in einem spektroelektrochemischen Experiment. Die Tendenz der Intensitätsänderungen ausgewählter Banden wird durch Pfeile angezeigt.

Absorptionsbanden für konjugierte PTM-Radikale<sup>[9]</sup> bei 385, 497 und 656 nm eine breite Intervalenz-Charge-Transfer(IVCT)-Bande im NIR-Bereich mit einem Maximum bei ca. 1520 nm auf, die einem intramolekularen Elektronentransfer vom Ferrocen-Donor zur Radikal-Acceptor (der PTM-Gruppe) zugeordnet werden kann. Interessanterweise verschiebt sich das Absorptionsmaximum von 1360 nm in *n*-Hexan nach 1540 nm in Tetrahydrofuran, gleichbedeutend mit einer positiven Solvatochromie bei stärkerer Polarität des Lösungsmittels. Ein solches Verhalten entspricht einer positiven Änderung des Dipolmoments zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand im Molekül und ist charakteristisch für Systeme mit moderater elektronischer Kopplung zwischen Donor- und Acceptorgruppen.<sup>[11]</sup> Das Ferroceniumradikal-Derivat  $\mathbf{1}^+$  zeigt die typischen Ferroceniumabsorptionen bei ca. 280, 300 und 805 nm sowie eine Intensivierung der Radikalbande bei 385 nm, was die gelbe Farbe dieser Verbindung erklärt. Die IVCT-Bande fehlt jedoch, in Übereinstimmung mit dem verringerten Elektronendonator-Charakter der oxidierten organometallischen Gruppe. Das Carbanion  $\mathbf{1}^-$  zeigt keine typischen Radikalabsorptionen, aber eine intensive Bande bei 534 nm, charakteristisch für PTM-Anionen.<sup>[12]</sup> Wie bei  $\mathbf{1}^+$  fehlt hier wegen der nicht vorhandenen Elektronenacceptor-Fähigkeit der reduzierten Triphenylmethyl-Einheit die breite IVCT-Absorptionsbande im NIR-Bereich.

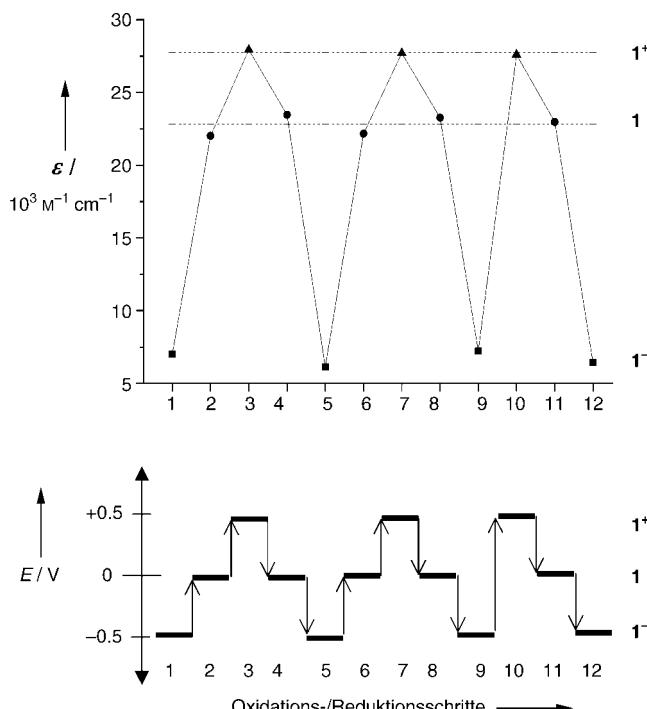
Die dynamische Hyperpolarisierbarkeit dieser drei Spezies wurde in Hyper-Rayleigh-Streuungs(HRS)-Experimenten bei einer Laserwellenlänge von 800 nm bestimmt.<sup>[13]</sup> Wie wegen der intensiven IVCT-Bande erwartet, zeigt  $\mathbf{1}$  einen großen nichtlinearen optischen Effekt mit einer dynamischen Hyperpolarisierbarkeit  $\beta(800) = 545(\pm 30) \times 10^{-30}$  esu. Dieser Wert ist fast neunmal kleiner bei  $\mathbf{1}^+$  [ $66(\pm 7) \times 10^{-30}$  esu] und sogar noch kleiner bei  $\mathbf{1}^-$  [ $30(\pm 3) \times 10^{-30}$  esu].<sup>[14]</sup>

Die magnetischen Eigenschaften der drei Verbindungen sind ebenfalls unterschiedlich: Während  $[\text{K}(18\text{Krone}-6)]^+ \mathbf{1}^-$  diamagnetisch ist, zeigen die paramagnetischen Sus-

zeptibilitäten von  $\mathbf{1}$  und  $\mathbf{1}^+ \text{BF}_4^-$  im festen Zustand zwischen 4 und 300 K ein quasi-ideales paramagnetisches Verhalten; die effektiven magnetischen Momente betragen 1.72 bzw. 2.50  $\mu_{\text{B}}$  bei 300 K, wie erwartet für Systeme mit  $S = 1/2$ - bzw.  $S = 2 \times 1/2$ -Einheiten. Tatsächlich bedeutet der Wert von 2.50  $\mu_{\text{B}}$ , dass die magnetischen Wechselwirkungen zwischen der offensichtlichen Ferrocenium-Einheit und der Triphenylmethylradikal-Einheit sehr schwach sind und beide Spins oberhalb von 4 K offenbar ungekoppelt sind.

Analoge Ergebnisse wurden durch EPR-Spektroskopie in Lösung erhalten (siehe Hintergrundinformationen):  $\mathbf{1}^-$  ist EPR-inaktiv, wohingegen  $\mathbf{1}$  und  $\mathbf{1}^+$  unterschiedliche Signale mit einem komplexen Verhalten bei Kühlung zeigen. Der Ursprung dieses Verhaltens ist noch nicht vollends geklärt, doch könnte es in Zusammenhang mit einer Rückverteilung der Spindichte durch konformativ Änderungen oder einer Valenztautomerie stehen.<sup>[15]</sup>

Die Reduktion und die Oxidation von  $\mathbf{1}^{[16]}$  zu  $\mathbf{1}^-$  bzw.  $\mathbf{1}^+$  sind vollständig reversibel, wie durch isosbestische Punkte im UV/Vis/NIR-Bereich in spektroelektrochemischen Experimenten belegt wurde (Abbildungen 2 und S2, siehe Hintergrundinformationen). Um die vollständige Reversibilität der Redoxreaktionen von  $\mathbf{1}$  zweifelsfrei zu bestätigen, wurden mehrfache Oxidations- und Reduktionszyklen ausgeführt. Wie in den Abbildungen 3 und S3 dargestellt, wurde nach jedem Schritt das Absorptionspektrum aufgezeichnet und



**Abbildung 3.** Zykliche schrittweise Oxidation und Reduktion in THF mittels Chronoamperometrie. Änderungen im sichtbaren Spektrum wurden spektroskopisch verfolgt. Oben: Absorptionsänderungen bei einer Wellenlänge von 385 nm, bei der  $\mathbf{1}$  (●) und  $\mathbf{1}^+$  (▲) am stärksten absorbieren, während  $\mathbf{1}^-$  (■) nur schwach absorbiert. Unten: Die in den unterschiedlichen Schritten des zyklischen Redoxexperiments verwendeten, fixierten Potentiale  $E$ .

jeweils unverändert vorgefunden. Dieses Schaltverhalten konnte auch EPR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Die drei Spezies dieses molekularen Systems können auch durch eine Vielzahl chemischer Reagenzien ineinander überführt werden. Solche chemischen Transformationen wie auch die Umwandlung durch elektrische Stimuli liefern viele Möglichkeiten zur Signaltransduktion bei Anwendung dieses Schaltsystems als molekulares logisches Gatter. Entsprechende Untersuchungen führen wir zurzeit durch.

Wir haben somit gezeigt, dass die neue, offenschalige Donor-Acceptor-Dyade **1** in drei stabilen Oxidationszuständen mit unterschiedlichen linearen und nichtlinearen optischen wie auch magnetischen Eigenschaften existieren kann. Wegen der vollständig reversiblen Redoxchemie kann dieses Radikal als redoxaktiver, aus drei Zuständen bestehender molekularer Schalter agieren, bei dem magnetische, nichtlineare optische und Farb-Ausgangssignale durch dasselbe Molekül übertragen werden können. Besonders erwähnenswert ist, dass das optische Ausgangssignal im NIR-Bereich dieses elektrochromen molekularen Schaltsystems liegt.

Ein eingegangen am 1. März 2004,  
veränderte Fassung am 11. Juni 2004 [Z54150]

**Stichwörter:** Hyper-Rayleigh-Streuung · Magnetische Eigenschaften · Nichtlineare Optik · Radikale · Sandwichkomplexe

- [1] a) B. L. Feringa, *Molecular Switches*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001; b) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995; c) A. P. de Silva, N. D. McClenaghan, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 574–586; d) R. L. Carroll, C. B. Gorman, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4556–4579; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4378–4400; .
- [2] a) *Photochromism, Molecules and Systems* (Hrsg.: H. Dürr, H. Bouas-Laurent), 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, 2003; M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1683–1890.
- [3] A. P. de Silva, H. Q. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515–1566.
- [4] a) B. J. Coe, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2464–2471; b) M. Malaun, Z. R. Reeves, R. L. Paul, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, I. Asselberghs, K. Clays, A. Persoons, *Chem. Commun.* **2001**, 49–50; c) F. Paul, K. Costas, I. Ledoux, S. Deveau, J. Zysse, J.-F. Halet, C. Lapinte, *Organometallics* **2002**, *21*, 5229–5235.
- [5] a) F. Renz, H. Oshio, V. Ksenofontov, M. Waldeck, H. Spiering, P. Gütlich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3832–3834; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3699–3700; b) P. Gütlich, Y. García, T. Woike, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*, 839–879; c) O. Sato, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 692–700.
- [6] a) M. E. Itkis, X. Chi, A. W. Cordes, R. C. Haddon, *Science* **2002**, *296*, 1443–1445; b) J. S. Miller, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 27–29; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 27–29.
- [7] I. Ratera, J.-F. Létard, S. Marcén, D. Ruiz-Molina, E. Freysz, C. Rovira, J. Veciana, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *363*, 245–251.
- [8] C. Zou, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7578–7584.
- [9] C. Rovira, D. Ruiz-Molina, O. Elsner, J. Vidal-Gancedo, J. Bonvoisin, J.-P. Launay, J. Veciana, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 240–250.
- [10] CCDC-191558 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44)1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] a) C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3988–3989; b) R. W. Callahan, G. M. Brown, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7827–7839.
- [12] J. Veciana, J. Riera, J. Castañer, N. Ferrer, *J. Organometallic Chem.* **1985**, *297*, 131–141.
- [13] Der verwendete experimentelle HRS-Aufbau wurde bereits beschrieben: G. Olbrechts, R. Strobbe, K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, *69*, 2233–2241.
- [14] Mehr Details zu den HRS-Studien werden in den Hintergrundinformationen beschrieben.
- [15] Das nicht methylierte Analogon zu **1** zeigt eine Valenztautomerie im festen Zustand. Siehe: I. Ratera, D. Ruiz-Molina, F. Renz, J. Ensling, K. Wurst, C. Rovira, P. Gütlich, J. Veciana, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1462–1463.
- [16] Cyclovoltammetrische Messungen von **1** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zeigen zwei reversible Prozesse bei Potentialen von  $E_{1/2} = -238$  bzw.  $+86$  mV gegen Ag/AgCl, entsprechend der Reduktion zu **1**<sup>−</sup> bzw. der Oxidation zu **1**<sup>+</sup>.