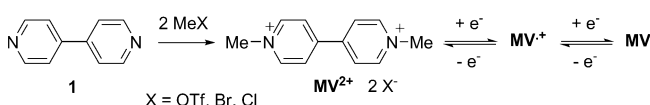


# 3,7-Diazadibenzophospholoxid – eine phosphorverbrückte Viologen-spezies mit signifikant verringertem Reduktionspotential\*\*

Stefan Durben und Thomas Baumgartner\*

4,4'-Bipyridin (**1**) und N-alkylierte Artverwandte<sup>[1]</sup> sind klassische organische Bausteine, die in einer Vielzahl von Anwendungen, z. B. in der Photochemie,<sup>[1b]</sup> Elektrochemie,<sup>[1c]</sup> Umwandlung von Solarenergie,<sup>[1d]</sup> und als verbrückender Ligand in supramolekularen Koordinationsverbindungen oder molekularen Drähten eingesetzt werden.<sup>[1e]</sup> Methylviologen **MV**<sup>2+</sup>, oder Paraquat, das durch Methylierung von 4,4'-Bipyridin einfach herstellbar ist (Schema 1), wird häufig als



Schema 1. Synthese und Reduzierung von Methylviologen (**MV**<sup>2+</sup>).

photochemische Sonde,<sup>[2a]</sup> elektrochemische Markierung<sup>[2b]</sup> oder Cosensibilisator in Studien zu Elektronenleitung oder zur oxidativen Schädigung von DNA eingesetzt.<sup>[3]</sup>

In der Praxis hat sich **MV**<sup>2+</sup> besonders durch seine ausgeprägte Elektronenakzeptorwirkung und den Wechsel zu intensiven Farben (Violett und Orange) als Folge der Bildung des Radikalkations **MV**<sup>•+</sup> und der neutralen Spezies **MV** bewährt. Diese Farbänderungen machen es einfach, die elektrochemischen Vorgänge mithilfe von optischer Spektroskopie oder gar mit dem bloßen Auge zu verfolgen.<sup>[1a]</sup>

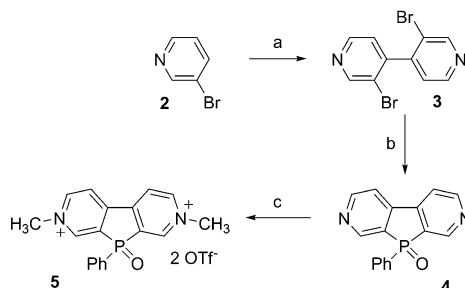
Im Zusammenhang mit systematischen Studien über phosphorhaltige  $\pi$ -konjugierte Materialien für die organische Elektronik konnten wir<sup>[4]</sup> und andere<sup>[5]</sup> die modifizierbare und vorteilhafte Elektronenakzeptorwirkung bestätigen, die durch die elektronische Struktur des Phosphors hervorgerufen wird. In letzter Zeit haben wir unsere Untersuchungen bezüglich  $\pi$ -konjugierter Phosphole unter Verwendung von Pyridinringen als Baueinheit erweitert und konnten deren

weitreichende funktionelle Eigenschaften, insbesondere die ausgeprägte Elektronenakzeptorfähigkeit der Phospholoxide, nachweisen.<sup>[6]</sup>

Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung eines 3,7-Diazadibenzophospholoxids, das als phosphorverbrückte Viologenvorstufe betrachtet werden kann, sowie dessen Umwandlung in eine dimethylierte Phosphor-**MV**<sup>2+</sup>-Spezies. Die vorliegende Arbeit zeigt, dass die Verwendung der Phosphorbrücke die Elektronenakzeptorfähigkeit drastisch erhöht, ohne **MV**<sup>2+</sup>-artige Eigenschaften wie Stabilität und Ansprechverhalten zu stören.

Um die Titelverbindung **4** analog zu der von uns etablierten Methode für die Synthese von anellierten Phospholen<sup>[7]</sup> herzustellen, musste zunächst das Startmaterial 3,3'-Dibrom-4,4'-bipyridin (**3**) in ausreichender Menge synthetisiert werden. Obwohl die Synthese von **3** in der Literatur beschrieben ist, konnte die Verbindung auf diesem beschwerlichen Weg nur in geringer Ausbeute und analytischer Menge erhalten werden.<sup>[8]</sup> Durch Anwendung einer Ullmann-Reaktion<sup>[9]</sup> konnte das Bipyridin **3**, ausgehend von 3-Brompyridin (**2**), in mäßiger Ausbeute (44 %, Schema 2) und ausreichender Menge erhalten werden. Die optimierte Route verwendet ausschließlich günstige Startmaterialien und ist skalierbar, sodass das Bipyridin **3** innerhalb von zwei Tagen im Gramm-Maßstab zugänglich ist. Multikern-NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie und Elementaranalyse bestätigten die Identität von **3**. Weiterhin konnten Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (siehe die Hintergrundinformationen).

Die optimierte Syntheseroute zu dem Phospholoxid **4** beginnt mit der Metallierung von **3** mit zwei Äquivalenten *n*BuLi bei –85 °C in THF und anschließender Zugabe von Phenyldichlorphosphan (Schema 2);<sup>[10]</sup> Diazadibenzophosphol **4** wurde in 49 % Ausbeute als farbloser Feststoff isoliert.



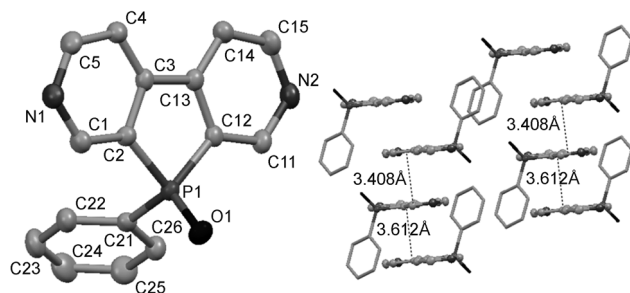
Schema 2. Synthese und Reaktivität von 3,7-Diazadibenzophospholoxid **4**: a) 1. LDA (–85 °C, THF), 2. CuCl<sub>2</sub>, 3. Luft; b) 1. 2 *n*BuLi (–85 °C, THF), 2. PhPCl<sub>2</sub>, 3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Überschuss, CHCl<sub>3</sub>); c) 2 MeOTf, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT.

[\*] Dr. S. Durben, Prof. Dr. T. Baumgartner  
Department of Chemistry, University of Calgary  
2500 University Drive NW, Calgary, AB T2N 1N4 (Kanada)  
E-Mail: thomas.baumgartner@ucalgary.ca  
Homepage: <http://www.ucalgary.ca/chem/pages/Baumgartner>

[\*\*] Wir danken NSERC Canada und der Canada Foundation for Innovation (CFI) für finanzielle Unterstützung. Außerdem sind wir Alberta Ingenuity, jetzt in Alberta Innovates – Technology Futures, zu Dank für ein Doktorandenstipendium (S.D.) und einen New Faculty Award (T.B.) verpflichtet. Weiterhin danken wir Prof. T. Sutherland für seine Hilfe bezüglich der elektrochemischen Untersuchungen und Dr. T. Linder und Prof. U. Englert (RWTH Aachen) für ihre Hilfe beim Verfeinern der Kristallstrukturen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201102453> zu finden.

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzfrequenz von **4** ( $\delta(^{31}\text{P}) = 33.6$  ppm) stimmt gut mit denen für das analoge 3-Azadibenzophospholoxid ( $\delta(^{31}\text{P}) = 34.0$  ppm)<sup>[6]</sup> und Dibenzophospholoxid ( $\delta(^{31}\text{P}) = 31.4$  ppm) überein.<sup>[11a]</sup> Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer konzentrierten Lösung von **4** in Ethanol nach Verdunsten eines Teils des Lösungsmittels erhalten werden.<sup>[12]</sup> Die Molekülstruktur im Festkörper (Abbildung 1) bestätigt ein planares Rückgrat mit geringer Varianz der C-C- und C-N-Bindungslängen. Die endo- und exocyclischen P-C-Bindungslängen sind im wesentlichen gleich und stimmen gut sowohl mit denen von 1-Aza- und 4-Azadibenzophospholoxid<sup>[6]</sup> als auch von Dibenzophospholoxid überein.<sup>[11b]</sup>



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **4** (links) und Packung (rechts) im Festkörper (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Siehe die Hintergrundinformationen für detaillierte metrische Parameter.

Die Packung von **4** im Festkörper zeigt eine Schichtstruktur mit zwei unterschiedlichen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen. Die Schichten, in denen O-Atome zueinander ausgerichtet sind, zeigen starke  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit Schichtabständen von 3.41 Å, wohingegen die Schichten mit zueinander gerichteten Phenylringen schwächere Wechselwirkungen mit einem Schichtabstand von 3.61 Å aufweisen.

Die photophysikalischen Eigenschaften von Phospholoxid **4** wurden mit UV/Vis-Spektroskopie in Dichlormethan untersucht (Tabelle 1; siehe auch die Hintergrundinfor-

**Tabelle 1:** Photophysikalische und elektrochemische Daten von **3–5** und **MV<sup>2+</sup>**.

Verbindung	$\lambda_{\text{max}}$ [a] [nm]	$\epsilon$ [L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$E_{\text{red}}$ [b] [V]	$E_{\text{ox}}$ [b] [V]
<b>3</b>	272	5340	-2.58	0.48, 0.95
<b>4</b>	276	10750	-1.85, -2.47	0.81
<b>5</b>	288	17720	-0.51, -1.00	-
<b>MV<sup>2+</sup></b> [17]			-1.09, -1.52	-

[a] Dichlormethan,  $c \approx 10^{-5}$  M. [b]  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  als Elektrolyt, referenziert gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ .

tionen). Das Spektrum zeigt ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 276$  nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{276} = 10750$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> sowie Schultern bei 305 nm und 269 nm; die Absorptionsgrenze liegt bei  $\lambda_{\text{onset}} = 330$  nm. Die photophysikalischen Eigenschaften von **4** sind vergleichbar mit denen der verwandten Azadibenzophospholoxide.<sup>[6]</sup>

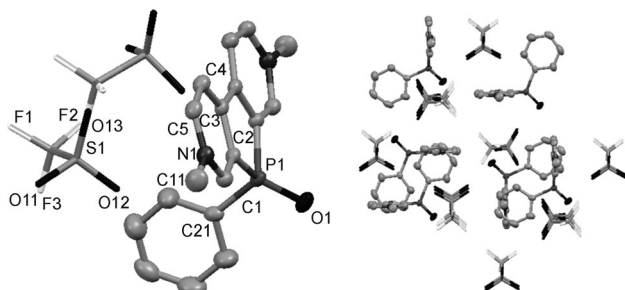
Eine cyclovoltammetrische Analyse (CV) in Acetonitril mit variabler Scangeschwindigkeit unter Verwendung von  $\text{Fc}/$

$\text{Fc}^+$  als Referenz gab Aufschluss über die elektrochemischen Eigenschaften von **4** (siehe die Hintergrundinformationen). Das Cyclovoltammogramm zeigt eine reversible Reduktion bei  $E_{\text{red1,1/2}} = -1.85$  V ( $E_{\text{LUMO}} = -2.95$  eV). Eine zweite, irreversible Reduktion beobachtet man bei  $E_{\text{red2,1/2}} = -2.47$  V; bei  $E_{\text{ox,peak}} = 0.81$  V findet eine irreversible Oxidation statt (Tabelle 1). Die erste Reduktion von **4** findet bei einem niedrigeren Potential statt als für 3-Azadibenzophospholoxid ( $\Delta E = 0.29$  V),<sup>[6]</sup> was durch die Anwesenheit eines zweiten N-Atoms im anellierten Rückgrat von **4** begründet werden kann. Anhand der Trennung der anodischen und kathodischen Peakpotentiale wurde die Einelektronenreduktion als reversibel eingeschätzt, was eine Bestimmung der Elektronentransferkonstante  $k_{\text{ET}}$  zuließ.<sup>[13]</sup> Die Elektronentransferkonstante  $k_{\text{ET}} = 2.01 \times 10^{-4}$  cm s<sup>-1</sup> von 3,7-Diazadibenzophospholoxid **4** ist kleiner als die für verwandte Azadibenzophospholoxide,<sup>[6]</sup> wahrscheinlich aufgrund der geringeren Polarität des Rückgrats, was eine niedrigere Mobilität in einem elektrischen Feld zur Folge hat. Trotzdem deutet der Wert von  $k_{\text{ET}}$  auf genügend schnelle Elektronentransferprozesse für Anwendungen in organischen elektronischen Bauteilen hin.<sup>[14]</sup> Die Elektronentransferkonstante von **4** ist vergleichbar mit denen von zuvor beschriebenen Phosphadiazoloxid-, Thiadiazol-, Thiadiazoloxid- und -dioxid-anellierten Phenanthrenen und Pyrenen.<sup>[15]</sup>

Nach der Etablierung einer Syntheseroute für das 3,7-Diazadibenzophospholoxid **4** wurden dessen Reaktionen mit Übergangsmetallkomplexen untersucht. Aufgrund der Analogie des Rückgrats von **4** zu 4,4'-Bipyridin wurde die Synthese eines supramolekularen Quadrats (siehe die Hintergrundinformationen), vergleichbar mit einer von Fujita et al. berichteten Verbindung,<sup>[16]</sup> versucht. Verbindung **4** wurde mit  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{NO}_3)_2]$  kombiniert, es konnte jedoch keine Reaktion bei Raumtemperatur beobachtet werden; beim langsamen Erhitzen wurden nicht identifizierbare Zerfallsprodukte erhalten (NMR-Spektroskopie, MALDI-TOF-Massenspektrometrie). Dieses Resultat kann durch die elektronenziehende Phosphorbrücke rationalisiert werden, welche die N-Donorkapazität von **4** soweit verringert, dass keine Koordination zu zwei  $\text{Pd}^{2+}$ -Zentren möglich ist. Weiterhin lässt die geometrische Anordnung der N-Donorzentren in **4** die Bildung eines idealen Quadrats nicht zu, sodass die hypothetische Koordinationsverbindung ein verzerrtes Quadrat mit erheblicher Ringspannung sein müsste. Alternativ wurde die Synthese eines Koordinationspolymers durch Umsetzung von **4** mit 0.9 Äquivalenten  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  untersucht. Dabei wurde ein schwerlöslicher, intensiv orangefarbener Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie, UV/Vis-Spektroskopie und MALDI-TOF-Massenspektrometrie deuten die Bildung einer oligomeren Spezies an (siehe die Hintergrundinformationen), aufgrund der geringen Löslichkeit konnte aber keine eindeutige Struktur zugewiesen werden. In diesem Zusammenhang sollte erwähnt werden, dass der verwandte einzählige N-Donorligand 3-Azadibenzophospholoxid (**L**) sehr wohl in der Lage ist, einkernige Komplexe vom Typ  $[\text{Pt}(\text{L})_2\text{Cl}_2]$  zu bilden.<sup>[6]</sup>

Das 3,7-Diazadibenzophospholoxid **4** wurde anschließend zu dem Methylviologen-Analogon **5** umgesetzt (Schema 2). Im Unterschied zur versuchten Komplexierung mit Über-

gangsmetallen resultierte die Umsetzung von **4** mit zwei Äquivalenten Methyltriflat in der Bildung des farblosen Phosphor-MV<sup>2+</sup> **5** als Feststoff in guter Ausbeute (79 %). Die erfolgreiche Synthese von **5** wurde durch Multikern-NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abbildung 2). Einkristalle konnten aus einer konzentrierten Lösung von **5** in Ethanol nach Kühlen auf 0 °C erhalten werden.<sup>[12]</sup>

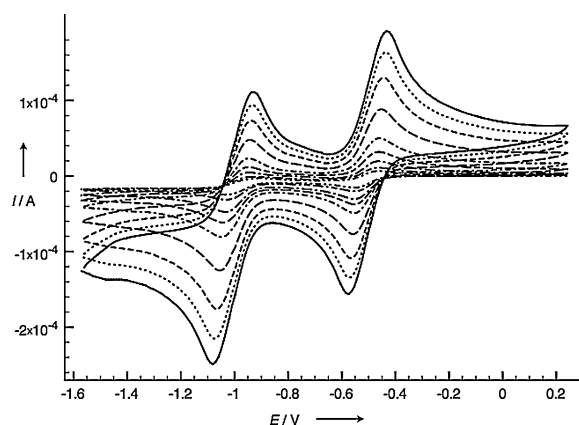


**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **5** (links) und Packung (rechts) im Festkörper (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Siehe die Hintergrundinformationen für detaillierte metrische Parameter.

Die Triflationen sind über zwei Positionen fehlgeordnet, und Abbildung 2 zeigt nur die Hauptkomponente. Aufgrund der Symmetrie sind die Pyridinringe sowie die Triflationen äquivalent. Die Triflationen sind über der Ebene des anelierten Rückgrats angeordnet, was zu einem engen Kontakt zwischen O12 und N1 führt (2.86 Å). Die Bindungslängen in **5** sind in guter Übereinstimmung mit denen im Phosphoroxid **4**. Die Position der Anionen in der Struktur von Phosphor-MV<sup>2+</sup> **5** verhindert jegliche coplanare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zugunsten von dipolaren Wechselwirkungen.

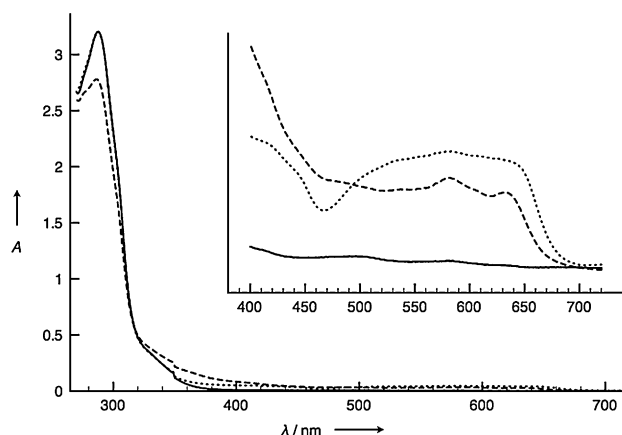
Die photophysikalischen Eigenschaften des Phosphor-MV<sup>2+</sup> **5** wurden mit UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Das Absorptionsprofil von **5** ohne Feinstruktur zeigt ein Maximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 288$  nm und einem molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{288} = 17720$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, vergleichbar mit der Absorption von **4** (Tabelle 1). Im Cyclovoltammogramm von **5** können zwei reversible Reduktionen bei  $E_{\text{red1,1/2}} = -0.51$  V ( $E_{\text{LUMO}} = -4.29$  eV) und  $E_{\text{red2,1/2}} = -1.00$  V beobachtet werden (Abbildung 3).

Die separaten elektrochemischen Reduktionen resultieren aus sequenziellen Einelektronenreduktionen der einzelnen Pyridiniumringe. Aufgrund der Methylierung, bzw. der Einfügung der Phosphorbrücke, sind die Reduktionspotentiale von **5** deutlich niedriger als die der Neutralverbindung **4** und der Stammverbindung MV<sup>2+</sup> ( $E_{\text{red1,1/2}} = -1.09$  V und  $E_{\text{red2,1/2}} = -1.52$  V gegen Fc/Fc<sup>+</sup>).<sup>[17]</sup> Beide Modifikationen senken die Energieniveaus der jeweiligen LUMOs und erleichtern somit die Reduktion. Die Elektronentransferkonstanten wurden zu  $k_{\text{ET1}} = 1.93 \times 10^{-3}$  cm s<sup>-1</sup> für die erste und  $k_{\text{ET2}} = 1.71 \times 10^{-3}$  cm s<sup>-1</sup> für die zweite Reduktion bestimmt.<sup>[14]</sup> Im Vergleich zu Verbindung **4** zeigt die methylierte Spezies **5** eine höhere Elektronentransferrate, wahrscheinlich aufgrund einer gesteigerten Mobilität im elektrischen Feld, hervorgerufen durch die Ladungen.



**Abbildung 3.** Cyclovoltammogramme von **5** in CH<sub>3</sub>CN bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten (10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 1500 und 2000 mVs<sup>-1</sup>; die Peakhöhe steigt mit steigender Scangeschwindigkeit); NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> als Elektrolyt, referenziert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>.

Wie bereits erwähnt, sind MV<sup>2+</sup> und seine Analoga nützliche redoxaktive photochemische Sonden zur Untersuchung von Elektronentransferprozessen zwischen DNA-Interkalatoren (z.B. Ethidium oder Ru-Komplexe) und MV<sup>2+</sup>.<sup>[2a,3a]</sup> Die Reduktion von MV<sup>2+</sup> führt zu einer Steigerung der Absorption im sichtbaren Spektralbereich, die mit UV/Vis-Spektroskopie beobachtet werden kann.<sup>[2a]</sup> Um die Anwendbarkeit von **5** in Studien dieser Art zu überprüfen, wurden dessen spektroelektrochemische Eigenschaften untersucht. Ohne angelegtes Potential (0.0 V) zeigt **5** keine signifikante Absorption im sichtbaren Bereich (Abbildung 4). Beim Anlegen eines Potentials von -0.6 V, ausreichend für die Einelektronenreduktion von **5** zum Radikalkation **5**<sub>red1</sub>, wird eine signifikant gesteigerte Absorption im sichtbaren Bereich beobachtet. Das Radikalkation MV<sup>•+</sup> (das analoge Reduktionsprodukt von MV<sup>2+</sup>) zeigt ebenfalls eine breite Ladungstransfer-Absorptionsbande über den kompletten sichtbaren Spektralbereich mit einem Maximum bei  $\lambda_{\text{abs}} = 605$  nm.<sup>[18]</sup> Nach der zweiten Reduktion von **5**, die zur Bildung



**Abbildung 4.** Spektroelektrochemische Analyse von **5** in Acetonitril bei  $E = 0.0$  V (—),  $-0.6$  V (•••••, **5**<sub>red1</sub>) und  $-1.1$  V (---, **5**<sub>red2</sub>) gegen Fc/Fc<sup>+</sup>. Einschub: Vergrößerung des sichtbaren Spektralbereichs.

der neutralen Spezies  $\mathbf{5}_{\text{red2}}$  führt, ist eine geringe Abnahme der Absorption zu beobachten (Abbildung 4).

Die Absorption verbleibt aber auch nach Anlegen eines höheren Potentials ( $-1.1$  V) signifikant höher als für das Dikation in  $\mathbf{5}$ . In Verbindung mit der Wasserlöslichkeit zeigen diese Ergebnisse, dass das Phosphor- $\text{MV}^{2+}$   $\mathbf{5}$  aufgrund der signifikanten Änderung des Absorptionsprofils bei Reduktion gut zur Anwendung als redoxaktive photochemische Sonde geeignet ist. Der Vorteil gegenüber der Stammverbindung  $\text{MV}^{2+}$  resultiert aus den verringerten Reduktionspotentialen ( $\mathbf{5}$ :  $E_{\text{red1},1/2} = -0.51$  V,  $E_{\text{red2},1/2} = -1.00$  V;  $\text{MV}^{2+}$ :  $E_{\text{red1},1/2} = -1.09$  V,  $E_{\text{red2},1/2} = -1.52$  V, gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ), die zu einer höheren Empfindlichkeit sowie zu einem erweiterten Repertoire von nutzbaren Elektronendonoren mit niedrigen LUMO-Energieniveaus führen.

Um ein besseres Verständnis der elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften zu erlangen, wurden für das Diazadibenzophospholoxid  $\mathbf{4}$ , die dimethylierte Spezies  $\mathbf{5}$  sowie die entsprechenden Stammverbindungen  $\mathbf{1}$  und  $\text{MV}^{2+}$  in DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31G\*)<sup>[19,20]</sup> vollständig optimierte Geometrien und Orbitalenergieniveaus bestimmt (Tabelle 2).

**Tabelle 2:** Grenzorbitalenergien [eV] und (Art) für  $\mathbf{1}$ ,  $\mathbf{4}$ ,  $\mathbf{5}$  und  $\text{MV}^{2+}$ .<sup>[19]</sup>

Orbital	$\mathbf{1}$	$\mathbf{4}$	$\mathbf{5}$ [a]	$\text{MV}^{2+}$ [a]
LUMO	$-2.02 (\pi^*)$	$-2.60 (\pi^*)$	$-4.18 (\pi^*)$	$-3.77 (\pi^*)$
HOMO	$-7.40 (n_N)$	$-7.37 (\pi)$	$-7.45 (\pi_{\text{ph}})$	$-8.96 (\pi)$
HOMO–1	$-7.45 (n_N)$	$-7.39 (n_N)$	$-7.61 (\pi_{\text{ph}})$	$-8.97 (\pi)$
HOMO–2	$-7.57 (\pi)$	$-7.50 (n_N)$	$-8.58 (\sigma_p)$	$-8.99 (\pi)$

[a] Nur das Kation wurde unter Verwendung eines PCM-Solvatationsmodells berechnet.<sup>[20]</sup>

Im Vergleich mit 4,4'-Bipyridin ( $\mathbf{1}$ ) ist das LUMO-Niveau von  $\mathbf{4}$  energetisch signifikant stabilisiert ( $\Delta E \approx 0.6$  eV), wohingegen die Energie des HOMO unverändert bleibt. In der Orbitalstruktur ist ein Wechsel von  $n_N$ - zu  $\pi$ -Charakter zu verzeichnen. Die Energiedifferenzen zwischen HOMO, HOMO–1 und HOMO–2, welche strukturell die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome oder das  $\pi$ -System darstellen (siehe die Hintergrundinformationen), sind in beiden Verbindungen gering, was auf eine ähnliche Reaktivität von  $\mathbf{1}$  und  $\mathbf{4}$  gegenüber Methylierungsreagentien schließen lässt; die Phosphorbrücke in  $\mathbf{4}$  ruft im wesentlichen eine Erhöhung des Elektronenakzeptorvermögens hervor. Die Korrelation zwischen den berechneten Ergebnissen und den experimentellen elektrochemischen Daten von  $\mathbf{4}$  ist befriedigend (experimentell aus CV:  $E_{\text{LUMO}} = -2.95$  eV; berechnet:  $E_{\text{LUMO}} = -2.60$  eV), wohingegen die berechnete LUMO-Energie des Dikations in  $\mathbf{5}$  ( $E_{\text{LUMO}} = -4.18$  eV) sehr gut mit der experimentell bestimmten übereinstimmt ( $E_{\text{LUMO}} = -4.29$  eV).<sup>[20]</sup> erwartungsgemäß ist die LUMO-Energie von  $\mathbf{5}$  im Vergleich zu  $\mathbf{4}$  ( $\Delta E \approx 1.6$  eV) und  $\text{MV}^{2+}$  ( $\Delta E \approx 0.4$  eV) signifikant gesenkt. Die chinoide Struktur des LUMO von  $\mathbf{5}$  ist denen von  $\mathbf{4}$  und  $\text{MV}^{2+}$  sehr ähnlich. Interessanterweise zeigt die Struktur von HOMO und HOMO–1 des Dikations in  $\mathbf{5}$  keinerlei Anteil des anellierten  $\pi$ -Systems; nur das  $\pi$ -System des exocyclischen Phenylrings ist reprä-

sentiert. Da  $\text{MV}^{2+}$  dieses Strukturmerkmal nicht aufweist, zeigen die, im Vergleich zu  $\mathbf{5}$  stabilisierten ( $\Delta E \approx 0.4$ – $1.5$  eV), HOMO-, HOMO–1- und HOMO–2-Niveaus  $\pi$ -Charakter mit nur geringen Energiedifferenzen.

Zusammenfassend konnten wir auf optimierte Weise 3,3'-Dibrom-4,4'-bipyridin in großer Menge herstellen, was die Synthese eines neuartigen, phosphorverbrückten Viologen-Analogons ermöglichte. Aufgrund des ausgeprägten Elektronenakzeptorvermögens, hervorgerufen durch die Phosphorbrücke, zeigt die Verbindung reversible Reduktionen, aber auch verminderte N-Donoreigenschaften als starrer zweizähniger Ligand für Übergangsmetalle. Die Methylierung der Stickstoffzentren ist jedoch auf einfachem Wege zu erreichen und resultiert in der Bildung der wasserlöslichen Phosphor- $\text{MV}^{2+}$ -Spezies  $\mathbf{5}$  mit weiter verringertem Reduktionspotential. Die Spezies kann stufenweise zweimal reversibel reduziert und der Reduktionsvorgang mit optischer Spektroskopie verfolgt werden, da in der Reaktion, analog zur Stammverbindung  $\text{MV}^{2+}$ , stark absorbierende Ladungstransferspezies gebildet werden. Von besonderem Interesse ist, dass, verglichen mit  $\text{MV}^{2+}$ , die Reduktion von  $\mathbf{5}$  bei signifikant verringertem Potential ( $\Delta E_{\text{red}} > 0.5$  V) erreicht werden kann. Dieser Effekt ist auf die Planarisierung des anellierten Rückgrats und die elektronenziehende Wirkung der Phosphorylbrücke zurückzuführen. Unsere Studien suggerieren einen beträchtlichen Nutzwert für die neue Spezies, z. B. im Zusammenhang mit Elektronentransferprozessen mit schwächeren Elektronendonoren. Zurzeit testen wir diese Hypothese anhand von Übergangsmetallkomplexen und Verbindungen mit biochemischer Relevanz.

Eingegangen am 8. April 2011,  
veränderte Fassung am 19. Mai 2011  
Online veröffentlicht am 5. Juli 2011

**Stichwörter:** 4,4'-Bipyridin · Phosphorheterocyclen · Reduktionspotentiale · Stickstoffheterocyclen · Viologen

- [1] a) P. M. S. Monk, *The Viologens: Physicochemical Properties, Synthesis and Applications of the Salts of 4,4'-Bipyridine*, Wiley, Chichester, **1998**; b) F. Ito, T. Nagamura, *J. Photochem. Photobiol. C* **2007**, 8, 174; c) B. Han, Z. Li, C. Li, I. Pobelov, G. Su, R. Aguilar-Sanchez, T. Wandlowski, *Top. Curr. Chem.* **2009**, 287, 181; d) S. Fukuzumi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1351; e) W. Sliwa, B. Bachowska, T. Girek, *Curr. Org. Chem.* **2007**, 11, 497.
- [2] a) P. Fromherz, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5361; b) S. Takenaka, T. Ihara, M. Takagi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1485.
- [3] a) P. K. Bhattacharya, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8649; b) M. Hariharan, J. Joseph, D. Ramaiah, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 24678; c) Y. Li, U. H. Yildiz, K. Müllen, F. Gröhn, *Biomacromolecules* **2009**, 10, 530; d) R. E. Holmlin, P. J. Dandliker, J. K. Barton, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2714.
- [4] a) Y. Dienes, M. Eggenstein, T. Kárpáti, T. C. Sutherland, L. Nyulász, T. Baumgartner, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 9878; b) Y. Ren, Y. Dienes, S. Hettel, M. Parvez, B. Hoge, T. Baumgartner, *Organometallics* **2009**, 28, 734; c) Y. Ren, T. Baumgartner, *Chem. Asian J.* **2010**, 5, 1918; d) Y. Ren, T. Baumgartner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1328.



- [5] a) A. Fukazawa, M. Hara, T. Son, E.-C. Okamoto, C. Xu, K. Tamao, S. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 913; b) A. Fukazawa, Y. Ichihashi, Y. Kosaka, S. Yamaguchi, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1729; c) A. Saito, T. Miyajima, M. Nakashima, T. Fukushima, H. Kaji, Y. Matano, H. Imahori, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10000; d) T. Miyajima, Y. Matano, H. Imahori, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 255; e) Y. Matano, T. Miyajima, T. Fukushima, H. Kaji, Y. Kimura, H. Imahori, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8102.
- [6] S. Durben, T. Baumgartner, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, DOI: 10.1021/ic200951x.
- [7] a) T. Baumgartner, T. Neumann, B. Wirges, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6323; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6197; b) T. Baumgartner, W. Bergmans, T. Kárpáti, T. Neumann, M. Nieger, L. Nyulászi, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4687; c) C. Romero-Nieto, S. Merino, J. Rodríguez-López, T. Baumgartner, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4135; d) Y. Dienes, U. Englert, T. Baumgartner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 238.
- [8] a) S. Kanoktanaporn, J. A. H. MacBride, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1978**, 1126; b) M. Abboud, V. Mamane, E. Aubert, C. Lecomte, Y. Fort, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3224.
- [9] M. B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 5. Aufl., Wiley, New York, **2001**.
- [10] a) P. N. W. Baxter, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2531; b) F. Trécourt, M. Mallet, O. Mongin, G. Quéguiner, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6173.
- [11] a) S. Affandi, J. H. Nelson, N. W. Allcock, O. W. Howard, E. C. Alyea, G. M. Sheldrick, *Organometallics* **1988**, *7*, 1724; b) A. Decken, persönliche Mitteilung, **2004**, siehe CCDC-254271.
- [12] Röntgenstrukturdaten für **4**: ( $C_{16}H_{11}N_2OP$ ):  $M_r = 278.24$ ,  $T = 173(2)$  K, triklin, Raumgruppe  $P1$ ,  $a = 7.6072(4)$ ,  $b = 9.5827(3)$ ,  $c = 10.0206(5)$  Å,  $\alpha = 87.971(3)$ ,  $\beta = 72.078(2)$ ,  $\gamma = 67.961(2)^\circ$ ,  $V = 641.59(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.440$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.210$  mm<sup>-1</sup>,  $\lambda = 0.71070$  Å,  $\theta_{\text{max}} = 27.56^\circ$ , 9205 Reflexe, 2867 [ $R(\text{int}) = 0.0921$ ] unabhängige Reflexe, GOF auf  $F^2 = 1.158$ ,  $R_1 = 0.0552$ ,  $wR_2 = 0.1473$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R_1 = 0.0661$ ,  $wR_2 = 0.1660$  (für alle Daten), maximale/minimale Restelektronendichte 0.351 bzw.  $-0.409$  e Å<sup>-3</sup>. Röntgenstrukturdaten für **5**: ( $C_{20}H_{17}F_6N_2O_7PS_2$ ):  $M_r = 606.45$ ,  $T = 173(2)$  K, orthorhombisch, Raumgruppe  $Pnma$ ,  $a = 13.0018(4)$ ,  $b = 16.7820(6)$ ,  $c = 11.5768(4)$  Å,  $V = 2526.01(15)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.595$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.363$  mm<sup>-1</sup>,  $\lambda = 0.71070$  Å,  $\theta_{\text{max}} = 27.48^\circ$ , 14507 Reflexe, 2985 [ $R(\text{int}) = 0.0681$ ] unabhängige Reflexe, GOF auf  $F^2 = 1.153$ ,  $R_1 = 0.0644$ ,  $wR_2 = 0.1776$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R_1 = 0.0833$ ,  $wR_2 = 0.2064$  (für alle Daten), maximale/minimale Restelektronendichte 0.536 bzw.  $-0.437$  e Å<sup>-3</sup>. Die Röntgenstrukturdaten wurden auf einem Nonius-KappaCCD-Diffraktometer mit Graphitmonochromator und MoK $\alpha$ -Strahlung gesammelt. Die Strukturen wurde mit Direkten Methoden (SHELXTL) gelöst und auf  $F^2$  anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden mit einem Reitermodell eingefügt. CCDC-820571, -820572, -820573 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [13] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1351.
- [14] siehe z.B.: a) S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324; b) J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 497; c) S. H. Park, A. Poy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A. J. Heeger, *Nat. Photonics* **2009**, *3*, 297.
- [15] a) T. Linder, T. C. Sutherland, T. Baumgartner, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7101; b) T. Linder, E. Badiola, T. Baumgartner, T. C. Sutherland, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4520.
- [16] a) M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645; b) C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781.
- [17] C. L. Bird, A. T. Kuhn, *Chem. Soc. Rev.* **1981**, *10*, 49.
- [18] M. Ito, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.* **1971**, *32*, 415.
- [19] Gaussian03, Revision E.01, M. J. Frisch, et al. Gaussian Inc., Wallingford, CT, **2007**; siehe die Hintergrundinformationen.
- [20] Nur das Kation wurde für die methylierten Spezies **5** und **MV**<sup>2+</sup> berechnet. Um dieser Vereinfachung Rechnung zu tragen, wurde ein PCM-Solvatationsmodell (Acetonitril) verwendet.