

MATTHIAS WAGNER, INSTITUT FÜR ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE

Redoxaktive Polymere, Makrocyclen und Komplexliganden

Stoffe, deren chemische und physikalische Eigenschaften durch externe Stimuli (Licht, Temperatur, Oxidation/Reduktion) nach Wunsch beeinflusst werden können, spielen sowohl im Festkörper (z. B. photoleitfähige oder lumineszente Materialien) als auch auf molekularer Ebene eine große Rolle (z. B. redoxschaltbare Liganden). Unsere Arbeitsgruppe beschäftigt sich mit dem Design neuartiger Schaltelemente und erforscht die den Schaltprozessen zugrunde liegenden Elementarschritte. Anwendungsschwerpunkte liegen in den Materialwissenschaften, der Supramolekularen Chemie und der Homogenen Katalyse.

ANORGANISCH-ORGANISCHE HYBRIDMATERIALIEN

Die Verknüpfung metallorganischer (z. B. Ferrocen) oder polyaromatischer (z. B. Anthracen) Bausteine über Bor-haltige Verbindungsglieder

Abb. 1:
Bor-verbrückte
Poly(ferrocenylene) (I)
und 9,10-Dihydro-9,10-dibora-
anthracen-haltige π -konjugierte
Makromoleküle (II).

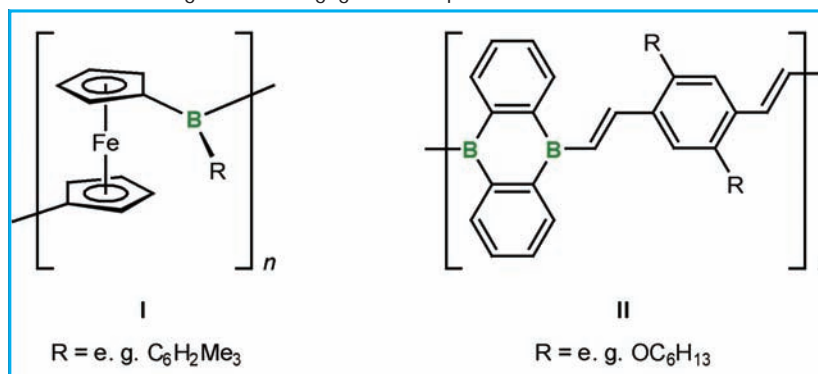


Fig. 1:
Boron-bridged
poly(ferrocenylene)s (I) and
9,10-dihydro-9,10-diboraanth-
racene-containing π -conjugated
macromolecules (II).

eröffnet vielversprechende Perspektiven für die Herstellung von Makromolekülen mit gezielt manipulierbaren elektronischen Eigenschaften. Dies liegt an der einzigartigen elektronischen Struktur des dreifach koordinierten Bors, welches aufgrund seines freien p-Orbitals in idealer Weise dazu geeignet ist, π -Wechselwirkungen zwischen seinen Substituenten zu vermitteln. Durch Adduktbildung mit Elektronenpaardonoren lässt sich diese Konjugation unterbrechen, was die Grundlage für einen elektronischen Schaltprozess auf molekularer Ebene darstellt.

In jüngster Zeit gelang die Entwicklung von Syntheserouten für die Substanzklassen I (via Polykondensation) und II (via Hydroborierungspolymerisation; Abb. 1). Im Falle von I beobachtet man eine ausgeprägte elektronische Kommunikation der Ferroceneinheiten entlang des Polymerstranges. Diese Wechselwirkung lässt sich durch Tetrakoordination der Boratome (z. B. mit Pyridin) reversibel modulieren. Verbindungen des Typs II besitzen eine vollständig durchkonjugierte Hauptkette mit der elektronischen Struktur eines p-dotierten Materials. Bestrahlung mit UV-Licht regt II zu intensiv grüner Lumineszenz an (Abb. 2), die durch Zugabe von Lewis-Basen gequenchet wird.

Weitere attraktive Zielmoleküle innerhalb dieses Themenbereichs sind Ferrocen-basierte Multidecker-Sandwichverbindungen, die aufgrund ihrer eindimensionalen Struktur ausgeprägt anisotrope physikalische Eigenschaften erwarten lassen (III; Abb. 3).

MATTHIAS WAGNER, INSTITUTE OF INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Redox-Active Polymers, Macrocycles and Ligands

Compounds, the chemical and physical characteristics of which can be influenced at will by external stimuli (light, temperature, oxidation/reduction) are important both as solids (e.g. photoconducting and luminescent materials) and on the molecular level (e.g. redox-switchable ligands). Our research group is interested in the design of new switchable components and investigates the elementary processes underlying such switching phenomena. Primary uses lie in materials science, supramolecular chemistry and homogeneous catalysis.

INORGANIC-ORGANIC HYBRID MATERIALS

Linking organometallic (e. g. ferrocene) or polyaromatic (e. g. anthracene) building blocks via boron-based connectors opens promising perspectives for the creation of macromolecules with electronic properties

that can be manipulated at will. This is possible due to the unique electronic structure of tricoordinate boron, which, because of its empty p-orbital, is ideally suited to the task of mediating π -interactions between its substituents. This conjugation can be interrupted by the formation of adducts with electron-pair donors, thus building the basis for a molecular electronic switch.

Recently, it was possible to develop synthetic routes to compounds of the types I (via polycondensation) and II (via hydroboration polymerisation; Fig. 1). In the case of I, a distinct electronic communication between the ferrocene units along the polymer chain is evident from various investigations. This electronic interaction can be reversibly modified by tetracoordination of the boron atoms (e.g. with pyridine). Compounds like II have a fully conjugated main chain with the electronic structure of a p-doped material. UV-irradiation of II causes intense green luminescence (Fig. 2), which is quenched upon addition of Lewis-bases.

Other attractive target molecules within this area are ferrocene-based multiple-decker sandwich compounds. Such molecules, due to their one-dimensional structures, can be expected to display anisotropic physical properties (III; Fig. 3).



METALLOORGANISCHE MAKROCYCLEN

Redoxaktive Makrocyclen besitzen als Wirtverbindungen in der Supramolekularen Chemie vielfältige Bedeutung. Das Ziel besteht entweder darin, die Komplexbildung eines Gastmoleküls über eine Veränderung des Redoxpotentials der Wirtverbindung nachzuweisen oder die Wirt-Gast-Komplexbildungskonstante auf elektrochemischen Wegen zu beeinflussen. Beispielsweise stellt Verbindung **IV** einen hocheffizienten und selektiven Li^+ -Fänger dar, obwohl das eingeschlossene Ion nicht durch Lewis-basische Zentren koordiniert wird und somit ohne eine klassische Ligandensphäre auskommen muss (Abb. 4; zweites Lithiumion nicht dargestellt). Nach elektrochemischer Oxidation des Aggregats verlässt das Lithiumion seinen Käfig, wird aber nach erfolgter Reduktion wieder eingefangen.

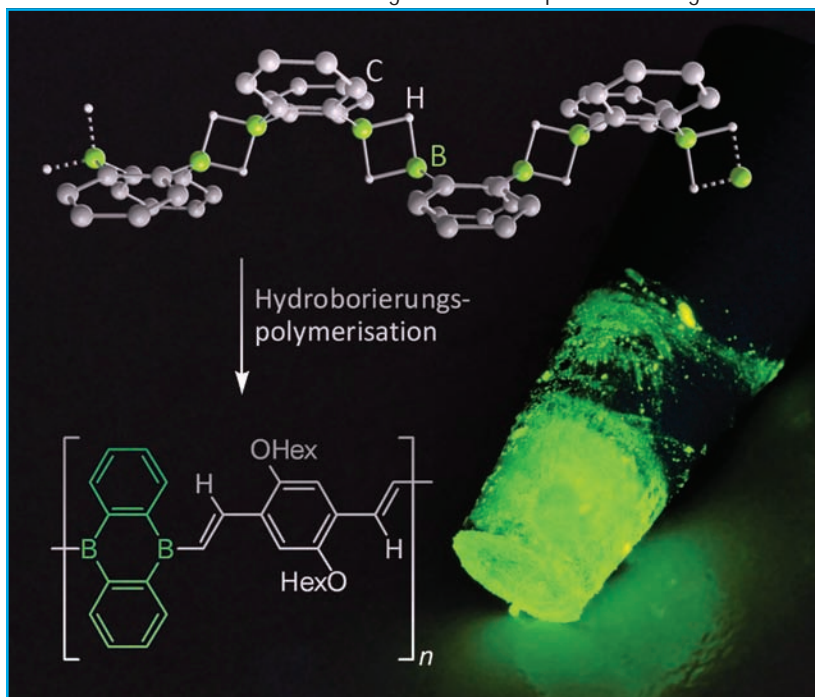


Abb. 2:
Intensiv grüne Lumineszenz von festem **II** an Luft.

ORGANOMETALLIC MACROCYCLES

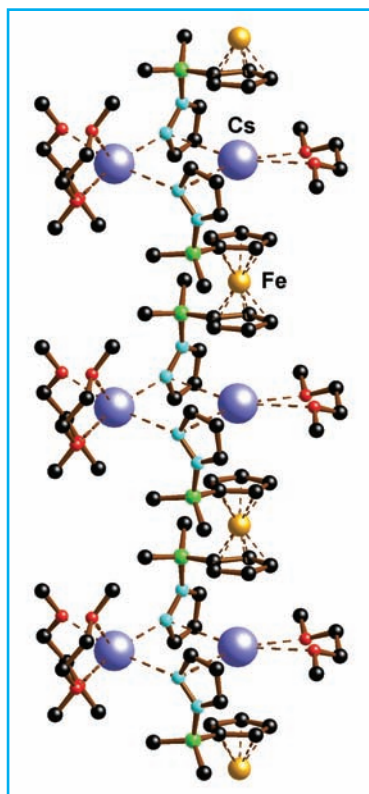
Redox-active macrocycles play an important and multifaceted role as host compounds in supramolecular chemistry. The goal is either to prove the complexation of a guest molecule by observation of a change in the redox potential of the host compound, or to electrochemically influence the host-guest complexation constant. For example, compound **IV** is a highly efficient and selective Li^+ trap, although the enclosed ion is not coordinated by Lewis-basic centers and has to do without a classical ligand sphere (Fig. 4; the second lithium cation is not shown). After electrochemical oxidation of the aggregate, the lithium ion leaves its cage, but it is retrapped upon reduction.

COMPLEXES OF REDOX-ACTIVE LIGANDS

The importance of transition-metal ions in homogeneous catalysis rests to a large extent on their ability

KOMPLEXE REDOXAKTIVER LIGANDEN

Die Bedeutung von Übergangsmetallen in der Homogenen Katalyse beruht in erheblichem Maße auf ihrer Neigung, unterschiedliche Oxidationsstufen einzunehmen. Diese Fähigkeit lässt sich noch erhöhen, indem man das Metallion an einen redoxaktiven Liganden koordiniert, vorausgesetzt die Redoxpotentiale von Metallzentrum und Ligand sind gut aufeinander abgestimmt. In Abb. 5 ist am Beispiel von **V** ein Komplex dargestellt, in dem ein Palladiumion mit einer p-Hydrochinoneinheit wechselwirken kann. Aufgrund der reversiblen Übertragung von bis zu zwei Elektronen zwischen dem Liganden und dem Metallion lassen sich ungünstige Oxidationsstufen des aktiven Palladiumzentrums vermeiden und ungewöhnliche Reaktivitäten beobachten. Als Alternative zum Einsatz elektroaktiver Liganden ist es auch möglich, heterodinucleare Koordinationsverbindungen aufzubauen, in denen das erste Metallion katalytisch aktiv ist und das zweite als Redoxmediator dient. Zu diesem Zweck entwickelt die Arbeitsgruppe auch heteroditope Liganden wie **VI** (Abb. 5) und untersucht die chemischen und physikalischen Eigenschaften der damit zugänglichen Zweikernkomplexe.



to adopt different oxidation states. This redox capacity can further be enhanced by coordinating the metal ion with a redox-active ligand, provided that the redox potential of the non-metal component matches that of the metal ion.

With the example of **V**, Fig. 5 shows a complex in which a palladium ion can interact with a p-hydroquinone unit. Due to the reversible transfer of up to two electrons between the ligand and the metal ion, unfavourable oxidation states of the active palladium center can be avoided and unusual reactivities can be observed.

As an alternative to the use of electro-active ligands, it is possible to build heterodinuclear coordination compounds in which the first metal ion is catalytically active and the second serves as redox mediator. To this end, the research group develops heteroditopic ligands like **VI** (Fig. 5) and examines the chemical and physical properties of their dinuclear complexes.

Abb. 3: Multidecker-Sandwichkomplex aus Fe^{2+} - und Cs^+ -Ionen (**III**).

Fig. 3: Multiple-decker sandwich complex of Fe^{2+} - and Cs^+ -ions (**III**).

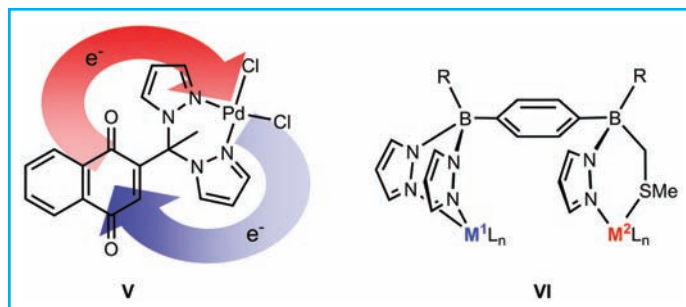
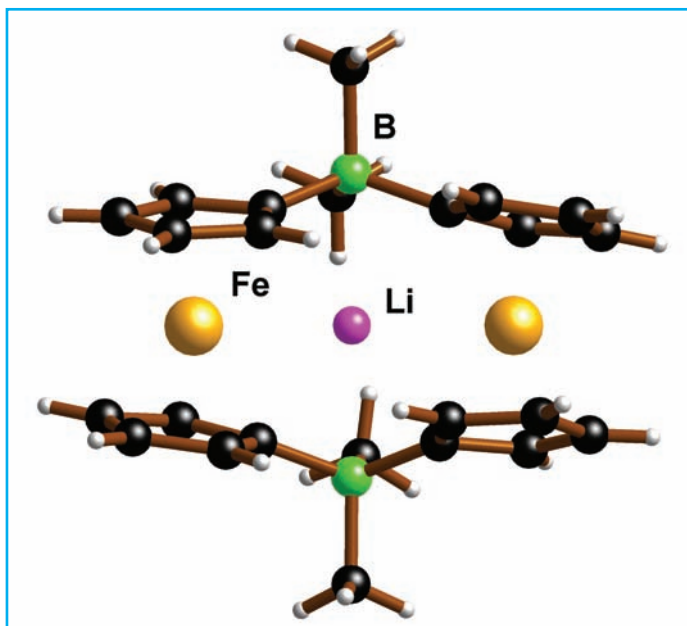


Abb. 5: Elektronische Wechselwirkungen in dem *p*-Hydrochinon-substituierten Pd-Komplex V; heterodinucleare Komplexe VI eines heteroditopen Skorpionatliganden.

Fig. 5: Electronic communication in the *p*-hydroquinone-substituted Pd complex V; heterodinuclear complexes VI of a heteroditopic scorpionate ligand.

Abb. 4: Ein effizienter dianionischer Li⁺-Fänger (IV).

Fig. 4: An efficient dianionic Li⁺ trap (IV).

LITERATUR / REFERENCES

- [1] M. Scheibitz, R. F. Winter, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 954; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 924 .
 [2] A. Haghiri Ilkhechi, J. M. Mercero, I. Silanes, M. Bolte, M. Scheibitz, H.-W. Lerner, J. M. Ugalde, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10656.
 [3] J. B. Heilmann, M. Scheibitz, Y. Qin, A. Sundararaman, F. Jäkle, T. Kretz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 934; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 920.
 [4] (a) S. Scheuermann, T. Kretz, H. Vitze, J. W. Bats, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 2590. (b) K. Ruth, S. Tüllmann, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 6754.
 [5] A. Lorbach, M. Bolte, H. Li, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, F. Jäkle, M. Wagner, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4654; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4584.

KONTAKT / CONTACT:

Prof. Dr. Matthias Wagner

Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie
 Max-von-Laue-Str. 7
 D-60438 Frankfurt am Main

Tel.: ++49 (0)69 798-29156
 Fax: ++49 (0)69 798-29260
 E-mail: matthias.wagner@chemie.uni-frankfurt.de
http://www.anorg.chemie.uni-frankfurt.de/AK_Wagner

