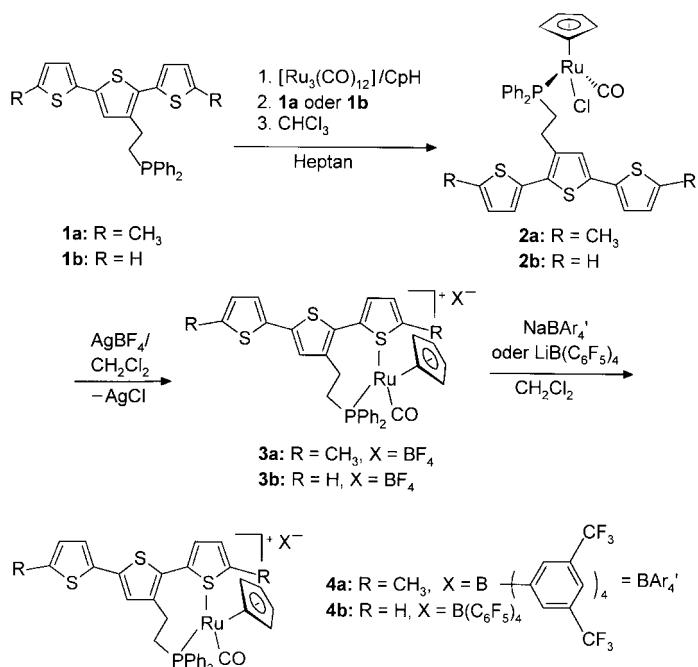


- [7] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1; vgl. auch R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 446, sowie R. E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 67.
- [8] D. M. P. Mingos, *Nature* **1972**, *236*, 99; D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 311; siehe auch M. McPartlin, *Polyhedron* **1984**, *3*, 1279.
- [9] $R_6^*In_8$ **3** kann hiernach nicht als um zwei Hydrid-Ionen ärmeres Supersilylderivat des *closo*-Indats $In_8H_8^{2-}$, eines Homologen des isolierbaren *closo*-Borats $B_8H_8^{2-}$, beschrieben werden.
- [10] Turbomole-Programmpaket: E. Eichhorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283; SVP-Basisätze: A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *Z. Phys. Chem.* **1992**, *97*, 2751.
- [11] Die sehr rechenintensiven Untersuchungen (230 Atome!) konnten weder durch Symmetriee-Restriktionen (z. B. D_{3d}) noch durch Verwendung kleinerer Liganden (Übergang zu In_8H_6) verkürzt werden (im zweiten Fall ergeben sich Strukturen mit H-Brücken).
- [12] N. Wiberg, H.-W. Lerner, H. Nöth, W. Ponikwar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1176; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1103, zit. Lit.



Schema 1. Schematische Darstellung der Synthese der Metallkomplexe **4a,b**. Cp = Cyclopentadienyl.

Redoxschaltbare semilabile Terthienyl-liganden: polymere Übergangsmetallkomplexe mit elektrochemisch einstellbarer oder schaltbarer Koordinationsphäre?**

Dana A. Weinberger, Thomas B. Higgins,
Chad A. Mirkin,* Louise M. Liable-Sands und
Arnold L. Rheingold

Wir berichten hier über Synthese und Charakterisierung der ersten Übergangsmetallkomplexe (**4a,b**), die die redoxschaltbaren semilabilen Terthienyl-liganden **1a,b** enthalten (Schema 1). Diese Liganden wurden so entworfen, daß sie verschiedene Schlüsseleigenschaften aufweisen. Zum einen sind sie bei einer κ^2 -artigen Bindung an Ru^{II}-Zentren über ihre Phosphan- und Terthienyleinheiten semilabil.^[1] Zweitens lässt sich die redoxaktive Terthienylgruppe von **4b** bei einem Oxidationspotential, das unterhalb desjenigen der Ru^{II}-Zentren liegt, elektrochemisch polymerisieren, so daß ein elektroaktivierter Film von Poly-**4b** gebildet werden kann, bei dem die Metallzentren noch intakt sind. Polymere auf Terthienylbasis lassen sich reversibel oxidieren und bieten so die

[*] Prof. C. A. Mirkin, D. A. Weinberger, Dr. T. B. Higgins
Department of Chemistry
Northwestern University
2145 Sheridan Road, Evanston, IL 60208 (USA)
Fax: (+1) 847-491-7713
E-mail: camirkin@chem.nwu.edu

L. M. Liable-Sands, Prof. A. L. Rheingold
Department of Chemistry and Biochemistry
University of Delaware
Newark, DE 19716 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (NSF; CHE-9625391) gefördert. Die University of Delaware dankt der NSF für finanzielle Unterstützung beim Kauf eines Diffraktometers mit CCD-Detektor (CHE-9628768).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder vom Autor anzufordern.

Möglichkeit, die Bindungskonstante des polymeren Liganden in Poly-**4b** gegenüber den Übergangsmetallzentren, die entlang seines Thiénylrückgrats angeordnet sind, elektrochemisch zu steuern. Andere Arbeitsgruppen haben zwar bereits Metallzentren auf das Rückgrat von vorgeformten leitfähigen Polymeren aufgepropft, so daß substitutionsinerte Verknüpfungen gebildet wurden,^[2a,b] oder metallhaltige Monomere polymerisiert,^[2c-h] jedoch ist **4b** das erste isolierbare, polymerisierbare Monomer, das sich für die Bildung eines polymeren Metall-Ligand-Komplexes mit einem elektrochemisch kontrollierbaren Koordinationszentrum eignet. Obwohl das Konzept des „redoxschaltbaren semilabilen Liganden“ (redox-switchable hemilabile ligand, RHL) für eine elektrochemische Steuerung der Übergangsmetallreaktivität mittlerweile seinen festen Platz in der Chemie hat,^[3] haben sich frühere Untersuchungen fast ausschließlich auf Metallocen-Einheiten als redoxaktive Gruppe, die eine Kontrolle über die Ligandenlabilität ermöglicht, konzentriert. Poly-**4b** und der nicht-polymerisierbare methylsubstituierte Modellkomplex **4a** bieten daher einen Zugang zu einer neuen Klasse von RHLs auf Terthienylbasis und eine erste Gelegenheit, diese Klasse von Liganden im Kontext eines leitfähigen Polymers zu untersuchen.

Die Komplexe **2a,b** wurden aus den neuen Liganden **1a,b** durch eine Modifikation von in der Literatur beschriebenen Methoden^[4] für die Synthese analoger, isoelektronischer Komplexe hergestellt (siehe Hintergrundinformationen) (Schema 1). Die Verbindungen **3a,b** wurden durch Umsetzen von **2a,b** mit AgBF₄ in Dichlormethan unter Röhren bei Raumtemperatur hergestellt. Die B(3,5-(CF₃)₂C₆H₃)₄⁻ und B(C₆F₅)₄-Salze **4a,b** wurden aus **3a,b** durch Metathese mit geeigneten Alkalimetallsalzen erhalten (Schema 1). Jedes der beiden Salze hat andere Vorteile hinsichtlich Kristallisation, Löslichkeit oder Spektroelektrochemie; in der Verwendung

eines bestimmten Salzes spiegelt sich daher die jeweils günstigste Kombination dieser Eigenschaften wider. Die spektroskopischen Daten der Lösungen von **3a,b** und **4a,b** sind mit den Strukturvorstellungen für diese Verbindungen in Einklang. Zudem zeigt eine Röntgenbeugungsuntersuchung an einem Einkristall von **4a**,^[5] daß im Festkörper der Thienylring, der der Methylengruppe am nächsten liegt, an das Ru^{II}-Zentrum η^1 -artig gebunden ist und daß die absolute Konfiguration des diastereomeren Komplexes $\text{Ru}_R\text{S}_S/\text{Ru}_S\text{S}_R$ ^[6] ist (Abbildung 1). η^1 -^[1, 7c,d] und η^5 -Thienyl-^[7c,d] sowie η^5 -Terthienyl-Komplexe^[7a,b] wurden bereits beschrieben, dies ist jedoch der erste strukturell charakterisierte η^1 -Terthienyl-Metall-Komplex.

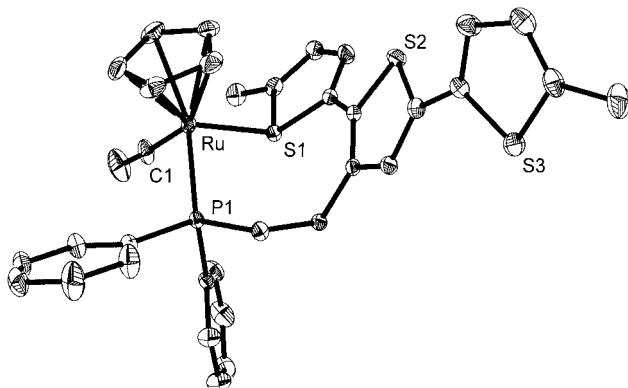


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **4a** im Kristall (das Gegenion und die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen; thermische Ellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-C_{Zentrum} 1.894(4), Ru-S1 2.3903(9), Ru-P1 2.3424(9), Ru-C1 1.889(4); S1-Ru-P1 92.40(3), P1-Ru-C1 91.00(13), C1-Ru-C_{Zentrum} 124.0(2); C_{Zentrum}-Ru-S1 122.5(12). C_{Zentrum} = Flächenmittelpunkt des Cp-Ringes.

Wir haben den methylsubstituierten Komplex **4a** verwendet um zu bestimmen, welches Ausmaß für den „RHL-Effekt“, d.h. die thermodynamische Störung bei dieser Verbindungsklasse als Funktion einer Oxidation der Liganden maximal erwartet werden kann. Die cyclovoltammetrische Untersuchung von **4a** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\text{M NaBAr}_4$ zeigt eine dem Terthienylliganden zugeordnete chemisch reversible Einelektronen-Oxidations-/Reduktionswelle bei $E_{1/2} = 735 \text{ mV}$ vs. FcH/FcH^+ (bestätigt durch Experimente mit einer rotierenden Scheibenelektrode, siehe Hintergrundinformationen; $\text{Fc} = \text{Ferrocenyl}$), gefolgt von einer irreversiblen Oxidation von Ru bei 1180 mV. Diese Zuordnung beruht auf dem Befund, daß ein Modellkomplex, $[\text{Cp}(\text{CO})\{\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{Ph}_2\}\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})]\text{BF}_4$, der keinen Terthienylliganden enthält, bei 1270 mV vs. FcH/FcH^+ in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1) irreversibel oxidiert wird. Von besonderer Bedeutung ist, daß sich bei Zugabe von CH_3CN (4 Äquiv.) aus **4a** das CH_3CN -Addukt $[\text{Cp}(\text{CH}_3\text{CN})\text{RuCO}\{3'-(2\text{-diphenylphosphanoethyl})-5,5'\text{-dimethyl-2,2':5',2''-terthiophen}\}]\text{B}[3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4$ **5** bildet, wobei die η^1 -Terthienyleinheit vom Ru-Zentrum verdrängt wird. $E_{1/2}$ beträgt für **5** 535 mV vs. FcH/FcH^+ ; damit läßt sich der Anstieg der Bindungskonstante K für die Bindung von CH_3CN an Ru^{II} bei der Oxidation des Terthienylliganden *quantitativ* bestimmen ($\Delta E_{1/2} = (RT/nF)\ln(K_{\text{ox}}/K_{\text{red}})$; $K_{\text{ox}}/K_{\text{red}} = 2 \times 10^3$). Alternativ kann dieses Verhältnis als

inverses Maß für die Abnahme der Ru^{II}-Terthienyl-RHL-Bindungskonstante bei der Ligandenoxidation betrachtet werden.

Spektroelektrochemische FT-IR-Untersuchungen von **4a** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\text{M NaBAr}_4$ zeigen, wie der Terthienyl-Oxidationszustand die elektronischen Eigenschaften des koordinierten Ru^{II}-Zentrums beeinflußt. Die Oxidation/Reduktion von **4a** an der Terthienyl-Einheit führt zu einem reversiblen Anstieg der CO-Streckschwingungsfrequenz um 19 cm^{-1} (von 1992 auf 2011 cm^{-1} in einem IR-Differenzspektrum; Abbildung 2). Das Ausmaß dieser Verschiebung ist erheblich in Anbetracht dessen, daß eine direkte spektroelektrochemische Oxidation des Ru^{II}-Zentrums in $[\text{Cp}(\text{CO})\{\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{Ph}_2\}\text{RuCl}]$ eine Verschiebung von $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ um 90 cm^{-1} hervorruft

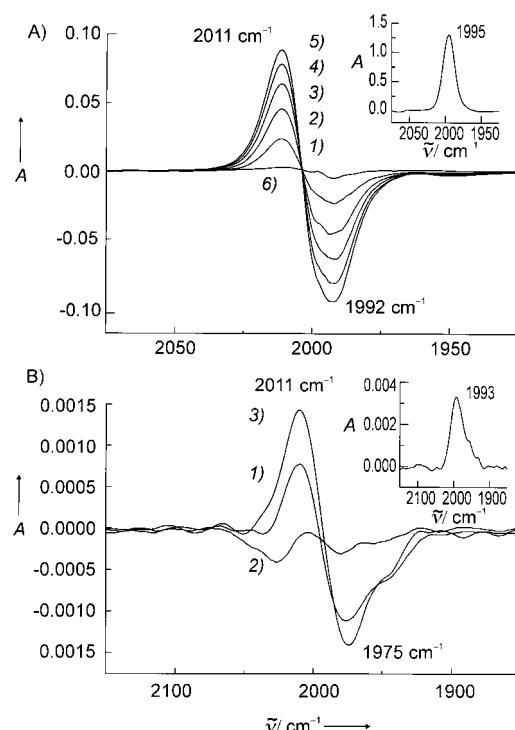


Abbildung 2. Spektroelektrochemische Experimente (FT-IR). A): 0.01M **4a**, 0.1M NaBAr_4 , CH_2Cl_2 . Zeitabhängige Differenzspektren von **4a** nach dessen Oxidation mit einer Au-Arbeitselektrode, die auf einer Spannung von 600 mV vs. Ag/AgNO_3 gehalten wird; die Zunahme des oxidierten Komplexes **4a**⁺ ist am Wachstum der Bande bei 2011 cm^{-1} unter gleichzeitiger Abnahme der Bande bei 1992 cm^{-1} ablesbar. Die Differenzspektren erhält man durch Subtraktion des Ausgangsspektrums von **4a** von dem Spektrum von **4a**, das nach folgenden Zeiten unter Beibehaltung der Spannung von 600 mV aufgenommen wurde: 1 min (1), 3 min (2), 5 min (3), 7 min (4) und 9 min (5); FT-IR-Differenzspektrum nach Abschluß des Experiments, nachdem die Elektrode 28 min auf 0 V gehalten wurde (6). Es wird eine fast quantitative Rückbildung von **4a** erreicht. Einschub: FT-IR-Spektrum von **4a** ($\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1995 \text{ cm}^{-1}$). B): FT-IR-Differenzspektren von Poly-**4b** auf einer Au-Dünnsschichtelektrode als Funktion des Oxidationsgrades. Die Differenzspektren erhält man durch Subtraktion des Ausgangsspektrums von Poly-**4b** von dem Spektrum von Poly-**4b**, das bei einem bestimmten Potential nach einer festgelegten Zeit aufgenommen wurde. Film 1 min oxidiert bei 1200 mV vs. Ag/AgNO_3 (1), 1 min bei 0 mV (2; man erkennt die Rückkehr des Films in seinen nicht oxidierten Zustand) und 1 min bei 1200 mV (3). Die Differenzbande für das Polymer (1975 cm^{-1}) stimmt nicht mit der des Monomers überein (1992 cm^{-1}), jedoch wurde diese Veränderung einer Inhomogenität innerhalb der Polymerfilme zugeschrieben. Einschub: FT-IR-Spektrum von Poly-**4b** ($\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1993 \text{ cm}^{-1}$).

($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ für Ru^{II} und Ru^{III} = 1955 bzw. 2045 cm^{-1}); daraus läßt sich schließen, daß die Oxidation des Terthienylliganden von **4a** im Hinblick auf die elektronische Veränderung ungefähr $\frac{1}{3}$ einer Einelektronen-Oxidation am Ru-Zentrum ausmacht.

Poly-**4b** wurde durch elektrochemische Oxidation von **4b** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\text{M LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ elektrochemisch auf einer Au-Elektrode abgeschieden. Die charakteristische Oxidationswelle für die Polymerisation wird bei dieser Terthienylverbindung bei 765 mV vs. FcH/FcH^+ erhalten; die reversible Welle der Oxidation/Reduktion des abgeschiedenen Polymers liegt bei $E_{1/2} = 540$ mV vs. FcH/FcH^+ . An den so erhaltenen Polymeren wurden Untersuchungen mit Reflexions-FT-IR- und energiedispersiver Spektroskopie (EDS) sowie Reaktivitätsstudien durchgeführt, um zu bestätigen, daß der monomere Grundbaustein bei der Polymerisation nicht abgebaut wird. So enthält beispielsweise das FT-IR-Spektrum von Poly-**4b** eine einzelne Metallcarbonylbande bei 1993 cm^{-1} , deren Frequenz annähernd mit derjenigen des Monomers (1995 cm^{-1}) übereinstimmt. Die EDS-Untersuchung zeigt innerhalb der Fehlergrenzen, daß das Ru:S-Verhältnis vor und nach der Polymerisation gleich ist, was darauf schließen läßt, daß alle Metallzentren intakt bleiben (d.h. nicht herausgelöst werden, siehe Hintergrundinformationen). Wegen seiner Unlöslichkeit wurde das mittlere Molekulargewicht des Polymers nicht bestimmt. Hinweise darauf, daß das Polyterthienylrückgrat in Poly-**4b** von den Ru-Zentren abdissoziieren kann, erhielten wir durch eine Untersuchung der Reaktivität von Poly-**4b** gegenüber *tert*-Butylisocyanid. Wird Poly-**4b** in eine 0.04 M Lösung von $(\text{CH}_3)_3\text{CNC}$ in CH_2Cl_2 eingetaucht, weist der resultierende Film eine neue IR-Bande bei 2175 cm^{-1} im Metall-Isocyanid-Bereich des Spektrums auf. Diese Bande stimmt mit derjenigen überein, die man für die Isocyanid-Streckschwingung in $[\text{Cp}((\text{CH}_3)_3\text{CNC})\text{RuCO}\{3'-(2\text{-diphenylphosphanoethyl})-2,2':5',2''\text{-terthiophen}\}]\text{BF}_4^-$ **6** findet (2175 cm^{-1}), das bei der Reaktion von **3a** mit *t*BuNC gebildet wird.

Bei der methylsubstituierten Verbindung **4a** gibt es nur zwei stabile elektrochemisch zugängliche Oxidationsstufen; bei Poly-**4b** sind es hingegen aufgrund der sich wiederholenden Terthienyleinheit entlang des Rückgrats potentiell viele. Interessant ist dabei, daß spektroelektrochemische Experimente (FT-IR) mit Poly-**4b** bei der Oxidation eine Abnahme der Metallcarbonyldifferenzbande bei 1993 cm^{-1} unter gleichzeitigem Anwachsen einer neuen Differenzbande bei 2011 cm^{-1} ergeben (Abbildung 2B). Dieser Prozeß, der elektrochemisch umkehrbar ist, ist eine weitere Bestätigung dafür, daß das Polyterthienylrückgrat an die Ru-Zentren koordiniert ist und elektronisch mit diesen kommuniziert. Ferner liefern die Spektren ein Maß für die elektronische Störung an den Ru-Zentren, die signifikant ist und recht gut mit den Spektren des Modellkomplexes **4a** übereinstimmt. Verschiedene Arbeitsgruppen haben vorgeschlagen, daß Komplexe aus Metall und leitfähigem Polymer einen Zugang zu Systemen mit einstellbaren elektrochemischen Eigenschaften – abhängig vom Grad der Oxidation – bieten könnten;^[2a] wir beobachten jedoch bei der Oxidation von Poly-**4b** keine allmähliche Verschiebung der CO-Streckschwingungsfrequenz zu höherer Energie. Statt dessen finden wir bei der Oxidation des Polymers nur eine quantisierte Verschiebung mit stetigem

Anwachsen der Differenzbande bei 2011 cm^{-1} . Wie es scheint, bewirkt das geladene Ru-Fragment, daß die während der Oxidation des Polymerrückgrats gebildeten Elektronenlöcher an den nicht komplexierten Thiényringen lokalisiert bleiben, zumindest auf der IR-Zeitskala. Daher beobachtet man bei der Oxidation von Poly-**4b** die maximale spektroelektrochemische Verschiebung, die mit der für den Modellkomplex **4a** gefundenen übereinstimmt. Doch auch wenn die elektrochemischen Eigenschaften nicht einstellbar sind, kann diese Art von Effekt für eine Modulation von Polymer-Metall-Komplexbindungskonstanten von einem Nutzen sein. Weitere Arbeiten werden sich auf die Untersuchung der Aufnahme und Freisetzung kleiner Moleküle durch diese neuen Polymere als Funktion des Polymer-Oxidationszustands konzentrieren.

Eingegangen am 18. November 1998,
veränderte Fassung am 21. Januar 1999 [Z 12679]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2565–2568

Stichwörter: Leitfähige Materialien • P-Liganden • Polymere • Redoxchemie • Ruthenium

- [1] a) J. W. Benson, R. J. Angelici, *Organometallics* **1992**, *11*, 922; b) J. W. Benson, R. J. Angelici, *Organometallics* **1993**, *12*, 680.
- [2] a) M. O. Wolf, M. S. Wrighton, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1526; b) A. Shaver, I. A. Butler, J. P. Gao, *Organometallics* **1989**, *8*, 2079; c) T. B. Higgins, C. A. Mirkin, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1589; d) T. B. Higgins, C. A. Mirkin, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *240*, 347; e) J. L. Reddinger, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1236; f) K. F. Martin, T. W. Hanks, *Organometallics* **1997**, *16*, 4857; g) K. Martin, M. Dotson, M. Litterer, T. W. Hanks, C. Veas, *Synth. Met.* **1996**, *78*, 161; h) S. S. Zhu, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8713.
- [3] a) A. M. Allgeier, C. S. Slone, C. A. Mirkin, L. M. Liable-Sands, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 550; b) C. S. Slone, C. A. Mirkin, G. P. A. Yap, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10743; c) C. A. Sassano, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11379; d) E. T. Singewald, C. A. Mirkin, C. L. Stern, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1624; e) A. M. Allgeier, E. T. Singewald, C. A. Mirkin, C. L. Stern, *Organometallics* **1994**, *13*, 2928.
- [4] A. P. Humphries, S. A. R. Knox, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1710.
- [5] Röntgenstrukturanalyse von **4a**: $\text{C}_{66}\text{H}_{42}\text{BF}_{24}\text{OPRuS}_3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 13.2861(3)$, $b = 15.4088(2)$, $c = 17.4920(3)$ \AA , $\alpha = 103.8463(2)$, $\beta = 94.7346(7)$, $\gamma = 110.1334(8)^\circ$, $V = 3306.33(12)$ \AA^3 , $Z = 2$, $T = 198(2)$ K, $\rho_{\text{ber.}} = 1.553 \text{ g cm}^{-3}$, $R(F) = 0.0514$ für 9428 gemessene unabhängige Reflexe ($4 \leq 2\theta \leq 57^\circ$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-410356 angefordert werden.
- [6] Ligandenprioritätsreihenfolge: für das Ru-Zentrum: $\text{C}_5\text{H}_5 > \text{Thiophen} > \text{Phosphan} > \text{CO}$; für das S-Zentrum: $\text{Ru} > \text{C-Thiophen} > \text{C-CH}_3 >$ freies Elektronenpaar. Siehe: K. Stanley, M. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6598.
- [7] a) D. D. Graf, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 150; b) D. D. Graf, N. C. Day, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1562. Übersichtsartikel zur Koordination von Thiophenen: c) T. B. Rauchfuss, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, *39*, 259–329; d) R. J. Angelici, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *105*, 61.