

Eine neue Dimension bei mehrkernigen Metallocenkomplexen

Matthias Wagner*

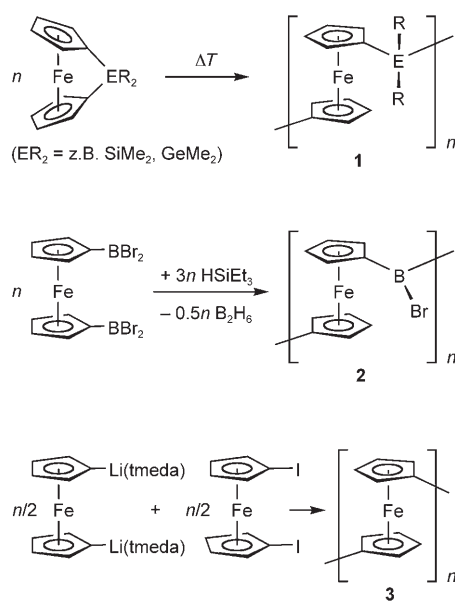
Stichwörter:

Metall-Metall-Wechselwirkungen · Metallocene · Molekulare Elektronik · Nanostrukturen · Radialene

Von der molekularen Elektronik bis zur homogenen Katalyse: Mehrkernige Metallocenkomplexe haben ein großes Anwendungspotenzial.^[1] Beispielsweise wurden oligomere Ferrocenderivate erfolgreich als Multielektronen-Redoxkatalysatoren, Elektronenspeichermedien und bei der Oberflächenmodifizierung von Elektroden eingesetzt.^[2,3]

Aus der großen Vielfalt denkbarer Strukturen sind zunächst die linearen Poly(ferrocenylene) besonders hervorzuheben, da ihre Entwicklung bislang am weitesten fortgeschritten ist. Im Hinblick auf ihre Synthese gelang der Ringöffnungspolymerisation gespannter [1]Ferrocenophane, die zu gut charakterisierten und verarbeitbaren Makromolekülen **1** führt (Schema 1).^[4] Kürzlich wurden ausgehend von 1,1'-Bis(dibromboryl)ferrocen über eine neuartige Kondensationsreaktion auch Borandiyl-verbrückte Derivate **2** hergestellt (Schema 1).^[5] Nach geeigneter Substitution der Bromatome zeichnen sich die resultierenden Materialien durch eine ausgeprägte elektronische Kommunikation zwischen den Eisenzentren aus, die auf eine effiziente Ladungsdelokalisation über die leeren p-Orbitale der Boratome zurückzuführen ist.

Im Hinblick auf die Entwicklung nanoskaliger Drähte für die molekulare



Schema 1. Synthesestrategien für Poly(ferrocenylene) **1–3**.

Elektronik kommt einer Maximierung der elektronischen Wechselwirkungen entlang der Polymerhauptkette entscheidende Bedeutung zu. Poly(ferrocenylene) **3** (Schema 1) mit direkt verbundenen Cyclopentadienylringen lassen hierbei besonders vielversprechende Eigenschaften erwarten. Bisherige Versuche zur Synthese polymerer Strukturen **3**, die ausschließlich Ferrocen in der Hauptkette tragen, stützten sich unter anderem auf die schrittweise Kupplung von 1,1'-Diiodferrocen mit 1,1'-Dilithioferrocen-tmeda.^[6] Als Ergebnis wurden jedoch meist oligomere und kurzkettinge Materialien erhalten, deren Reinigung und Charakterisierung zudem durch Löslichkeitsprobleme erschwert wurde. In jüngerer Zeit konnten

diese Probleme durch Einführung löslichkeitsvermittelnder Alkylsubstituenten teilweise überwunden werden. Erwähnenswert sind vor allem Arbeiten zur Präparation von Poly(ferrocenylene) $[-(\text{C}_5\text{H}_3\text{R})\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_3\text{R})-]_n$ über die Reaktion des Di(hexyl)fulvalen-Dianions mit $[\text{FeCl}_2(\text{thf})_2]$ ($\text{R} = \text{Hexyl}$)^[7] oder durch CuCl-vermittelte Kupplung von 1,1'-Bis(tri-*n*-butylstannyl)-3,3'-bis(trimethylsilyl)ferrocen ($\text{R} = \text{SiMe}_3$).^[8]

Eine besondere Herausforderung, gleichzeitig aber auch besonders großes Potenzial, liegt im Übergang von eindimensionalen Polymeren zu zweidimensional-sternförmigen Oligo(metallocen)-Strukturen oder gar dendritischen Molekülen. Aus präparativen Gründen wurden zunächst Verbindungen synthetisiert, in denen die einzelnen Metallocen-Einheiten über gesättigte Brückenglieder miteinander verbunden sind. Wichtige frühe Beispiele für solche mehrkernigen höherdimensionalen Metallocen-Aggregate umfassen die Tentakelkomplexe **4** und **5** (Abbildung 1). Die Synthese von **4** nutzt die gesteigerte Acidität der Methylprotonen von $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_6\text{Me}_6)]^+$ für die Anbindung von sechs Ferrocenylbutyl-Resten durch eine Sequenz nucleophiler Substitutionsreaktionen mit 4-Ferrocenylbutyliodid.^[9] Die elfkernige Ferrocenspezies **5** ist ausgehend von Deca(allyl)ferrocen durch zehnfache Hydrosilylierung mit Dimethylsilylferrocen zugänglich.^[10] Dem Cyclovoltammogramm von **5** ist zu entnehmen, dass die terminalen Ferrocenylsubstituenten gleichzeitig in einem Zehnelektronen-übergang oxidiert werden und das Molekülgerüst somit allenfalls eine sehr geringe intramolekulare elektronische Wechselwirkung zulässt.

[*] Prof. Dr. M. Wagner
Institut für Anorganische Chemie
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt
Max-von-Laue-Straße 7
60438 Frankfurt/Main (Deutschland)
Fax: (+49) 69-798-29260
E-Mail: matthias.wagner@chemie.uni-frankfurt.de

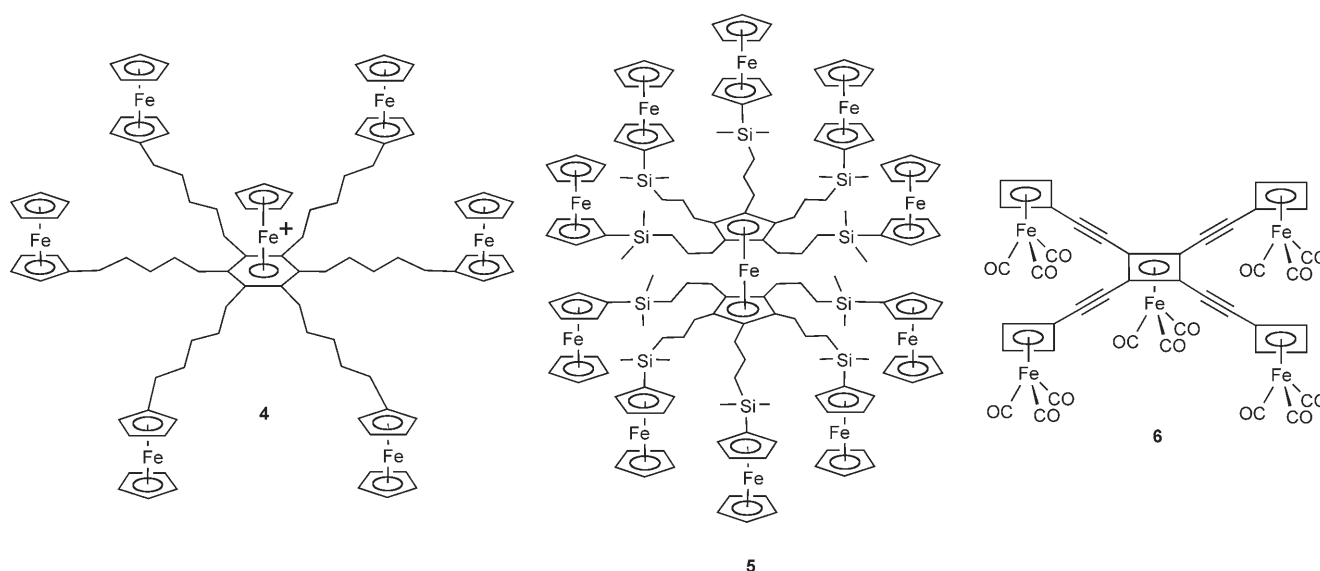


Abbildung 1. Zweidimensionale mehrkernige Eisenkomplexe 4–6.

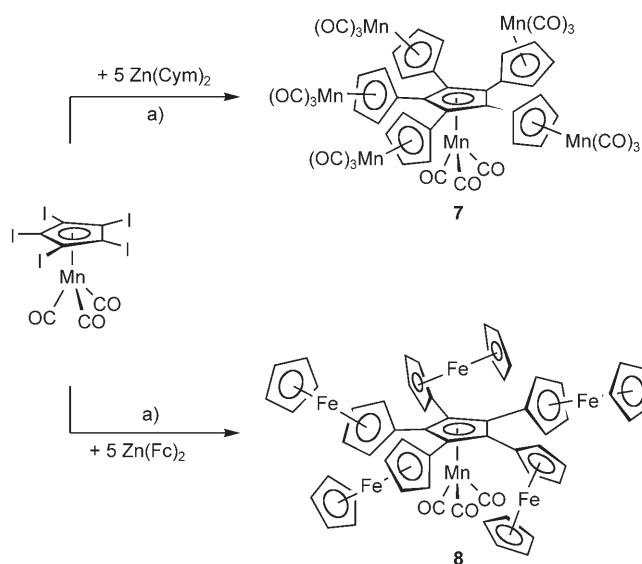
Auch hier wäre es demnach wünschenswert, statt elektronisch weitgehend isolierender Alkylketten alternative Brückenelemente einsetzen zu können, die eine elektronische Kommunikation zwischen den redoxaktiven Untereinheiten fördern. In diese Richtung gibt es bereits wichtige Ansätze, wie z. B. den Aufbau sternförmiger metallorganischer Verbindungen, in denen ein zentrales Tricarbonyl(cyclobutadien)eisen-Fragment über Alkyndiylbrücken mit $\{(\text{C}_4\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3\}$ - (6, Abbildung 1) oder $\{(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3\}$ -Substituenten verbunden ist.^[11] Der Schlüsselschritt dieser Synthesen besteht in der vierfachen Palladium-katalysierten Kupplung der entsprechenden metallorganischen Stannylacetylene mit $[(\text{C}_4\text{I}_4)\text{Fe}(\text{CO})_3]$ (Stille-Kupplung).

Ähnlich wie bei linearen Poly(ferrocenylenen) sind auch im Falle zweidimensionaler Aggregate optimale elektronische Eigenschaften vor allem dann zu erwarten, wenn die Metallocenfragmente direkt aneinander gebunden sind. Diesem Ziel sind Vollhardt et al. nunmehr einen wesentlichen Schritt näher gekommen.^[12] Durch eine Negishi-Kupplung von $[(\text{C}_5\text{I}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3]$ ^[13] mit $\text{Zn}[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3]_2$ oder $\text{Zn}[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ gelangten sie in guten Ausbeuten zu den radialen Oligocyclopentadienyl-Metallkomplexen **7** und **8** (Schema 2).

Dieselbe Gruppe hatte bereits 1996 den Penta(cyclopentadienyl)cyclopentadienyl-Komplex $[(\text{C}_5\text{H}_5)_5\text{C}_5\text{Mn}(\text{CO})_3]$ hergestellt und dessen Deprotonierung zum Pentaanion $[(\text{C}_5\text{H}_4)_5\text{C}_5\text{Mn}(\text{CO})_3]^{5-}$ beschrieben, das anschließend als Brückenligand in sechskernigen sternförmigen Metallkomplexen fungieren sollte.^[14] Überraschenderweise war es jedoch bislang nicht möglich, diese Verbindung zu permetallisieren, sodass die hier vorgestellte Metallacyclopentadienylierung erstmalig Zugang zu Verbindungen des Typs **7** und **8** eröffnet.

Elektrochemische Untersuchungen des Ferrocenylderivats **8** ergaben drei deutlich getrennte Redoxwellen, die einem Einelektronen- und zwei Zweielektronenübergängen entsprechen. Demnach lässt sich, anders als bei **5** (Abbildung 1), die Architektur von **8** offensichtlich ausgeprägte elektronische Wechselwirkungen innerhalb des Moleküls zu. Eine noch weitere Steigerung der Ladungsdelokalisation sollte auf zwei Wegen erreichbar sein: 1) Man könnte sechs Metallionen nicht allein über den $[(\text{C}_5\text{H}_4)_5\text{C}_5]^{6-}$ -Liganden, sondern zusätzlich noch über direkte Metall-Metall-Bindungen zu Clustern ver-

bindungen des Typs **7** und **8** eröffnet.



Schema 2. Synthese von Penta(cymantrenyl)cymantren **7** und Penta(ferrocenyl)cymantren **8**. a) $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (25 %), THF, 65 °C, dba = Dibenzylidenacetone; Cym = $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$, Fc = $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$.

knüpfen. 2) Die fünf Cyclopentadienyl-Substituenten ließen sich durch intramolekulare Vernetzung in ihren Rotationsmöglichkeiten einschränken und parallel zum π -Elektronensystem des zentralen Fünfringes ausrichten.

Wegen der bekannten Photolabilität von Carbonylkomplexen bietet sich der Hexamangankomplex **7** als Ausgangsverbindung für Clusterbildungsstudien an. In der Tat führt die Photolyse von **7** in THF (450-W-Quecksilberlampe, $t = 130$ s) unter Freisetzung eines Äquivalents Kohlenmonoxid zu einer Verbindung, in der neben dem Zentralkomplex und drei unveränderten $\{(C_5H_4)Mn(CO)_3\}$ -Substituenten noch eine $\{(C_5H_4)(CO)_2Mn(\mu-CO)Mn(CO)_2(C_5H_4)\}$ -Einheit mit Mn-Mn-Bindung vorliegt. Höhere Cluster wurden bislang nicht identifiziert. Erste Versuche zur Anellierung von Cyclopentadienyl-Seitengruppen wurden unter Verwendung des Ferrocenylderivats **8** durchgeführt. Die Vereinigung von **8** mit wässriger *p*-Toluolsulfonsäure endete in der Abspaltung eines $\{(C_5H_5)Fe\}$ -Fragments und der Knüpfung einer C-C-Bindung zwischen der freigesetzten Cyclopentadienylgruppe und einem benachbarten Ferrocenyl-Substituenten (**9**, Abbildung 2). Unter oxidativen Kupplungsbedingungen nach Zugabe von Cu^{II} -Trifluormethylsulfonat zu **8** werden zwei benachbarte $\{(C_5H_5)Fe\}$ -Fragmente eliminiert und zwei C-C-Bindungen erzeugt. Eine davon bildet sich in gewünschter Weise, während die andere den C_5H_5 -Ring eines der verbliebenen Ferrocenyl-Substituenten einbezieht (**10**, Abbildung 2).

Eine wesentliche Erweiterung erfährt das Vollhardtsche System dadurch, dass der zentrale Cyclopentadienylring von **8** durch Bestrahlung der Verbindung in THF dekomplexiert werden kann, wodurch man freies Penta(ferrocenyl)cyclopentadien gewinnt. Entscheidend für den Erfolg ist die Zugabe von 100 Äquivalenten 1-Heptin, auch

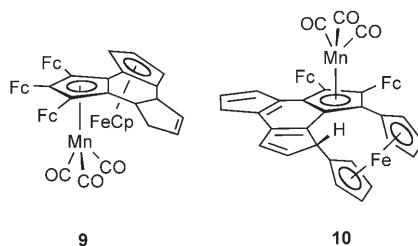


Abbildung 2. Reaktionsprodukte der Umsetzung von **8** in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure (**9**) oder Cu^{II} -Trifluormethylsulfonat (**10**).

wenn noch nicht vollkommen geklärt ist, in welcher Weise dieses in die Reaktion eingreift. Angesichts der Tatsache, dass Cyclopentadienide zu den wichtigsten Liganden in der metallorganischen Chemie gehören, eröffnet die Verfügbarkeit eines sterisch extrem abgeschirmten Derivats, dessen Eigenschaften gleichzeitig auf elektrochemischem Wege beeinflussbar sind, faszinierende Perspektiven.

Die hier vorgestellte Arbeit von Vollhardt et al. markiert einen entscheidenden Durchbruch auf dem Gebiet der metallorganischen Materialien, indem sie die bisherige Beschränkung auf linear verknüpfte Poly(metallocene) aufhebt und einen Weg hin zur Synthese zweidimensionaler Strukturen weist. Neben der eleganten Synthese ist vor allem der Nachweis wichtig, dass selbst sterisch stark überfrachtete Penta(cyclopentadienyl)cyclopentadienyl-Komplexe noch Molekülkonformationen einzunehmen vermögen, die ausgeprägte elektronische Wechselwirkungen zwischen den gebundenen Metallzentren zulassen. Man darf daher auf zukünftige interessante Entwicklungen auf dem Gebiet monodisperser metallorganischer Nanostrukturen gespannt sein.

Ergänzender Kommentar: Kürzlich gelang der Arbeitsgruppe von Vollhardt auch die Synthese der lange gesuchten Verbindung Hexa(ferrocenyl)benzol durch sechsfache Ferrocenylierung von

Hexabrom- bzw. Hexaiodbenzol über eine Negishi-Kupplung.^[15]

- [1] *Metallocenes: Synthesis, Reactivity, Applications* (Hrsg.: A. Togni, R. L. Halterman), Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [2] D. Astruc, *Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 1995.
- [3] D. Astruc, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 383–391.
- [4] I. Manners, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, 37, 131–168.
- [5] 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, 934–939; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 920–925.
- [6] E. W. Neuse, L. Bednarik, *Macromolecules* **1979**, 12, 187–195.
- [7] T. Hirao, M. Kurashina, K. Aramaki, H. Nishihara, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2929–2933.
- [8] P. Park, A. J. Lough, D. A. Foucher, *Macromolecules* **2002**, 35, 3810–3818.
- [9] J.-L. Fillaut, J. Linares, D. Astruc, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2540–2542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2460–2462.
- [10] P. Jutzi, C. Batz, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2272–2274; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2118–2121.
- [11] U. H. F. Bunz, V. Enkelmann, *Organometallics* **1994**, 13, 3823–3833.
- [12] Y. Yu, A. D. Bond, P. W. Leonard, K. P. C. Vollhardt, G. D. Whitener, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1826–1831; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1794–1799.
- [13] U. H. F. Bunz, V. Enkelmann, J. Räder, *Organometallics* **1993**, 12, 4745–4747.
- [14] R. Boese, G. Bräunlich, J.-P. Gotteland, J.-T. Hwang, C. Troll, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1100–1102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 995–998.
- [15] Y. Yu, A. D. Bond, P. W. Leonard, U. J. Lorenz, T. V. Timofeeva, K. P. C. Vollhardt, G. D. Whitener, A. A. Yakovenko, *Chem. Commun.* **2006**, 2572–2574.