

Elektrochemische, spektroskopische und strukturelle Eigenschaften von Platin- und Rheniumverbindungen mit N-Donor-Liganden

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart zur Erlangung der
Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Sonja Bauer

(geb. Kriegel)

aus Stuttgart

Hauptberichter:

Prof. Dr. Wolfgang Kaim

Mitberichter:

Prof. Dr. Dietrich Gudat

Vorsitzende:

Prof. Dr. Sabine Ludwigs

Tag der mündlichen Prüfung:

02. Oktober 2019

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT STUTTGART

2019

Für meine Familie

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2016 bis Juli 2019 in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Wolfgang Kaim am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Kaim möchte ich daher für die Aufgabenstellung, die interessanten Diskussionen und Anregungen und seine Betreuung und Unterstützung danken.

Bei Herrn Professor Dietrich Gudat möchte ich mich für die Mitberichtserstattung und bei Frau Professorin Sabine Ludwigs für den Prüfungsvorsitz bedanken.

Ganz besonderer Dank gilt meiner gesamten Familie, vor allem meinem Mann Dennis, meinen Eltern Margret und Gerd und meinem Bruder Thomas, sowie allen meinen Freunden für ihre Unterstützung, dass sie immer an mich glauben und mir bedingungslos mit Rat und Tat zur Seite stehen.

Mein Dank gilt außerdem

- Dr. Ing. Jan Fiedler (J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Department of Molecular Electrochemistry, Prag) und Dr. Christina Sondermann für die Durchführung mancher spektroelektrochemischer Messungen
- Dr. Ing. Stanislav Zališ (J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Department of Electrocatalysis, Prag) für die DFT-Rechnungen
- Dr. Wolfgang Frey (Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart) für die kristallographischen Messungen
- Christoph Feil, M. Sc. für den hervorragenden Lehrgang und für die Unterstützung bei der Verfeinerung der Strukturdaten sowie Dipl. Chem. Katharina Beyer für das Lösen des ersten Kristalles

- Dr. Alexa Paretzki, Dr. Sudipta Mondal, Mark Ringenberg, PhD, und Dr. Brigitte Schwederski für einige der ESR-Messungen sowie für ihre Hilfe bei der Simulation von ESR-Spektren
- Barbara Förtsch für die Messung von Elementaranalysen und Benjamin Rau für die NMR-Messungen
- Dr. Brigitte Schwederski für die Durchsicht des Manuskripts und ihre stete Unterstützung

Zudem danke ich besonders Christina und Katharina für Ihre Freundschaft, dass sie mir immer bei Problemen geholfen haben und ohne die es nur halb so viel Spaß gemacht hätte. Ich danke auch allen weiteren aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitskreise Kaim, Ringenberg und Gudat für die schöne Zeit, die angenehme Atmosphäre und die vielen witzigen Gespräche und Diskussionen in der Kaffeerrunde.

Inhalt

Abkürzungsverzeichnis	VIII
Abbildungsverzeichnis	XI
Tabellenverzeichnis	XIX
1. Einleitung.....	1
2. Einkernige Platin(IV)-Komplexe mit 2,2'-Azobispyridin-Derivaten	6
2.1. Einleitung	6
2.2. Synthese der Komplexe	9
2.3. Molekülstrukturen der Verbindungen 1 - 3	12
2.4. Elektronentransferverhalten	19
2.4.1. Cyclovoltammetrie	19
2.4.2. X-Band-ESR-Spektroskopie.....	23
2.4.3. UV/Vis-Spektroelektrochemie	27
2.4.4. IR-Spektroelektrochemie	36
2.5. Zusammenfassung	39
3. Tricarbonylchlororhenium(I)-Komplexe mit BIAN-Liganden	42
3.1. Einleitung	42
3.2. Synthese der Komplexe	46
3.3. Molekülstrukturen	47
3.4. Elektronentransferverhalten	53
3.4.1. Cyclovoltammetrie	53
3.4.2. X-Band-ESR-Spektroskopie.....	56
3.4.3. IR-Spektroelektrochemie	59
3.4.4. UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie	64
3.5. Zusammenfassung	69
4. Dimesitylplatin(II)-Verbindungen mit N-Donor-Liganden.....	73
4.1. Einleitung	73
4.2. Synthese der Komplexe	77
4.3. Molekülstrukturen	81
4.4. Elektronentransferverhalten	88
4.4.1. Cyclovoltammetrie	88
4.4.2. X-Band-ESR-Spektroskopie.....	92
4.4.3. UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie und IR-Spektroelektrochemie	97
4.5. Zusammenfassung	109

5. Zusammenfassung.....	113
6. Summary	123
7. Experimenteller Teil	132
7.1. Methoden und Geräte.....	132
7.2. Lösungsmittel und Ausgangsmaterialien	134
7.3. Synthese der Trimethylchloroplatin(IV)-Verbindungen	135
7.3.1. Pt(abpy)Me ₃ Cl	135
7.3.2. Pt(abpy-Br)Me ₃ Cl	136
7.3.3. Pt(abpy-Cl)Me ₃ Cl.....	136
7.3.4. Pt(abpy-CN)Me ₃ Cl	137
7.4. Synthese der Tricarbonylchlororhenium(I)-Verbindungen	138
7.4.1. [Re(CO) ₃ Cl(Mes-BIAN)].....	138
7.4.2. [Re(CO) ₃ Cl(Mes/CF ₃ -BIAN)].....	139
7.4.3. [Re(CO) ₃ Cl(CF ₃ -BIAN)]	139
7.5. Synthese von PtMes ₂ (DMSO) ₂	140
7.6. Synthese von PtMes ₂ (bik).....	141
7.7. Synthese der Dimesitylplatin(II)-Komplexe	142
7.7.1. [Pt(Mes) ₂ (Ph-BIAN)]	142
7.7.2. [Pt(Mes) ₂ (Mes-BIAN)]	143
7.7.3. [Pt(Mes) ₂ (CF ₃ -BIAN)]	143
8. Anhang.....	144
8.1. Anhang zu Kapitel 2	144
8.2. Anhang zu Kapitel 3	149
8.3. Anhang zu Kapitel 4	156
9. Literatur.....	165
Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation / Declaration of Authorship	174

Abkürzungsverzeichnis

abbt	2,2'-Azobis(benzo[<i>d</i>]thiazol)
abcp	2,2'-Azobis(5-chloropyrimidine)
abpy	2,2'-Azobispyridin
abpy-Br	2,2'-Azobis(5-bromopyridin)
abpy-Cl	2,2'-Azobis(5-chloropyridin)
abpy-CN	2,2'-Azobis(5-cyanopyridin)
abpy-Me	2,2'-Azobis(4-methylpyridin)
acac	Acetylacetonat
av.	<i>average</i> - Durchschnitt
BIAN	1,2-Bis(arylimino)acenaphthen
big	Bis(1-methyl-2-imidazolyl)glyoxal
bik	Bis(1-methyl-2-imidazolyl)keton
bmptz	3,6-Bis(2-(4-methylpyridyl))-1,2,4,5-tetrazin
bpdz	3,3'-Bipyridazin
bpip	2,5-Bis(1-phenyliminoethyl)pyrazin
bpm	4,4'-Bipyrimidin
bptz	3,6-Bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin
bpy	2,2'-Bipyridin
bpym	2,2'-Bipyrimidin
bpz	2,2'-Bipyrazin
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
C	chemischer Schritt (z.B. in ECE)
calc.	<i>calculated</i> - berechnet
CF ₃ -BIAN	1,2-Bis(3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl-imino)acenaphthen
CF ₃ /Mes-BIAN	1-(3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl-imino)-2-(2,4,6-trimethylphenyl-imino)-acenaphthen
COD	Cyclooctadien
CV	Cyclovoltammetrie
cym	<i>p</i> -Cymol = 4-Isopropyltoluol

DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPK	Di-2-pyridylketon
dppz	Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin
E	Elektrochemischer Schritt (z.B. in ECE)
<i>et al.</i>	<i>et alumni</i>
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz
exp.	experimentell
<i>fac</i>	<i>facial</i>
Fc/Fc ⁺	Ferrocen / Ferrocenium
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
ILCT	Intraligand Charge Transfer
ⁱ Pr-BIAN	1,2-Bis(2,6-diisopropylphenyl-imino)acenaphthen
ⁱ Pr-DAB	2,6-Diisopropyl-diazabuta-1,3-dien
iso	isotrop
LLCT	Ligand-Ligand-Charge-Transfer
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
Me	Methylgruppe
MeLi	Methylolithium
Mes	Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol)
Mes-BIAN	1,2-Bis(2,4,6-trimethylphenyl-imino)acenaphthen
MLCT	Metall-Ligand-Charge-Transfer
Mol	molar
NIR	Nahinfrarot
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
OER	<i>One electron reduced spezies</i>
OLED	<i>Organic light emitting diode</i>
OTTLE	<i>Optically Transparent Thin Layer Electrochemical</i>
Ph-BIAN	1,2-Bis(phenylimino)acenaphthen
phen	1,10-Phenanthrolin
PPh ₃	Triphenylphosphan
Py	Pyridin

SBLCT	Sigma-Bindung-zu-Ligand-Charge-Transfer
SOMO	<i>Single Occupied Molecular Orbital</i>
tap	1,4,7,10-Tetraazaphenanthren
^t Bu-DAB	1,4-Di- <i>tert</i> -butyl-1,4-diazabutadien
TD	<i>time dependent</i> (DFT)
terpy	η^2 -2,2',2''-Terpyridin
THF	Tetrahydrofuran
Tipp	Triisopropylphenyl
tmphen	3,4,7,8-Tetramethyl-1,10-phenanthrolin
UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
VIS	Sichtbarer Bereich des Spektrums
XLCT	Halogenid-Ligand-Charge-Transfer
z.B.	zum Beispiel

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1:	Redoxschema der von (bpym)PtCl ₂ katalysierten Umwandlung von Methan zu Methanol.....	2
Abbildung 1-2:	Das [Mn(CO) ₅] [•] -Fragment und das isolobale CH ₃ [•] -Methylradikal.	3
Abbildung 1-3:	Die Isolobalbeziehung zwischen [PtMe ₃ Cl], [Re(CO) ₃ Cl] und CH ₂ ²⁺	3
Abbildung 1-4:	Im Rahmen dieser Arbeit verwendete Metallkomplexfragmente.	4
Abbildung 1-5:	In der vorliegenden Arbeit verwendete Liganden.	5
Abbildung 2-1:	Struktur von [PtMe ₃ X] ₄	6
Abbildung 2-2:	Redoxschema der schrittweisen Reduktion der Azofunktion, beispielsweise in abpy-Liganden	7
Abbildung 2-3:	Koordinationsmodi des abpy-Liganden. Obere Reihe: einkernige abpy-Komplexe, untere Reihe: zweikernige abpy-Komplexe. Die vier linken Verbindungen zeigen dabei die „S-Frame“-Konformation.	7
Abbildung 2-4:	Strukturen der Verbindungen 1 – 4 (jeweils fac-Konfiguration, siehe Kapitel 2.3).....	9
Abbildung 2-5:	Synthese von Pt(abpy-R)Me ₃ Cl mit R = H (1), Br (2), Cl (3), CN (4).	9
Abbildung 2-6:	Rotationsvermögen des unkoordinierten Pyridinringes in fac-Pt(abpy-R)Me ₃ Cl.	11
Abbildung 2-7:	Molekülstrukturen der drei Verbindungen. Ganz oben: Verbindung 1 (Pt(abpy)Me ₃ Cl), Mitte: Verbindung 2 (Pt(abpy-Br)Me ₃ Cl), gelöst von Dipl.-Chem. Katharina Beyer, unten: Verbindung 3 (Pt(abpy-Cl)Me ₃ Cl). Jeweils abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%. Der besseren Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome weggelassen. Kristallographische Messungen von Dr. Wolfgang Frey.....	13
Abbildung 2-8:	Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung 1 mit je zwei Molekülen pro Elementarzelle, Schichtstruktur (jedes Molekül repräsentiert eine Schicht) und dargestellten π-π-Wechselwirkungen. Abgebildet mit einer Ellipsoid-wahrscheinlichkeit von 50%. Der besseren Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome weggelassen.	15
Abbildung 2-9:	Molekülstruktur der Verbindung 1 (Pt(abpy)Me ₃ Cl), links, mit Abbildung des Torsionswinkels (orange). Molekülstruktur der Verbindung 3 (Pt(abpy-Cl)Me ₃ Cl), rechts, mit Torsionswinkel (orange) und Abbildung der Verschiebung der PtMe ₃ Cl-Einheit aus der Ligandenebene (grün). Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%. Der besseren Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome weggelassen.....	16
Abbildung 2-10:	Cyclovoltammogramm von 1 in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K (links) und 223 K (rechts), Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Pt-Elektrode. .	19
Abbildung 2-11:	Redoxschema der Verbindung 1 mit Abspaltung des Chloridions und Folgeprozessen. In blau dargestellt jene Prozesse, die bei -50 °C nicht auftreten.....	20
Abbildung 2-12:	Cyclovoltammogramme der Verbindungen 2 (oben links), 3 (oben rechts) und 4 (unten) in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Pt-Elektrode.	21

Abbildung 2-13:	ESR-Spektren von $3^{\bullet-}$, reduziert mit CoCp ₂ in CH ₂ Cl ₂ bei 298 K (links) und 127 K (rechts). Gemessen von Dr. Alexa Paretzki.	24
Abbildung 2-14:	DFT berechnete Spindichten in Verbindung $3^{\bullet-}$. Berechnet von Dr. Stanislav Zálíš.	25
Abbildung 2-15:	Energieleveldiagramm für die beiden Fälle $g < g_e$ sowie $g > g_e$	26
Abbildung 2-16:	UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von 1 in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ in einer OTTLE-Zelle. Links: bei 298 K, gemessen von Dr. Jan Fiedler; rechts: bei 223 K.	28
Abbildung 2-17:	UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von $1^{\bullet-}$ in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ in einer OTTLE-Zelle. Links: bei 298 K, gemessen von Dr. Jan Fiedler; rechts: bei 223 K.	28
Abbildung 2-18:	UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion des Folgeproduktes [Pt(abpy)Me ₃] [•] in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K in einer OTTLE-Zelle. Gemessen von Dr. Jan Fiedler.	28
Abbildung 2-19:	UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung der Verbindung 3 in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K in einer OTTLE-Zelle. Oben links: Reduktion von 3 , gemessen von Dr. Jan Fiedler; oben rechts: Reduktion von $3^{\bullet-}$, gemessen von Dr. Jan Fiedler; unten links: TD-DFT berechnetes elektronisches Spektrum von 3 (grün) und $3^{\bullet-}$ (rot), berechnet von Dr. Stanislav Zálíš; unten rechts: TD-DFT berechnetes elektronisches Spektrum von $3^{\bullet-}$ (rot) und 3^{2-} (blau), berechnet von Dr. Stanislav Zálíš.	29
Abbildung 2-20:	Energieleveldiagramm mit HOMO und LUMO der Komplexe 1 – 4	31
Abbildung 2-21:	Molekülorbitale von [Pt(abpy-Cl)Me ₃ Cl]. Berechnet von Dr. Stanislav Zálíš.	31
Abbildung 2-22:	Molekülorbitale von [Pt(abpy-Cl)Me ₃ Cl] ^{•-} . Berechnet von Dr. Stanislav Zálíš.	32
Abbildung 2-23:	Molekülorbitale von [Pt(abpy-Cl)Me ₃ Cl] ²⁻ . Berechnet von Dr. Stanislav Zálíš.	33
Abbildung 2-24:	IR-spektroelektrochemische Untersuchung der ersten Reduktion der Verbindung 4 in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K in einer OTTLE-Zelle, links: CN-Schwingung, rechts: NN-Streckschwingung.	37
Abbildung 2-25:	IR-spektroelektrochemische Untersuchung der zweiten Reduktion der Verbindung 4 in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K in einer OTTLE-Zelle, links: CN-Schwingung, rechts: NN-Streckschwingung.	38
Abbildung 2-26:	Darstellung der σ (Pt-C)- bzw. σ (Pt-Cl)-Bindungen (in grau) sowie des LUMOs (siehe Kapitel 2.4.3). Der besseren Übersichtlichkeit halber wurden der Ligand sowie das LUMO auf die koordinierende NCNN-Einheit reduziert. Das LUMO steht senkrecht zu der Ligandenebene, in hellblau dargestellt. Die σ (Pt-C _{ax})- bzw. σ (Pt-Cl)-Bindungen stehen senkrecht zu der vom Platinzentrum und den äquatorialen Methylgruppen aufgespannten Ebene, in grün dargestellt.	41
Abbildung 3-1:	Vereinfachter Katalysezyklus der photochemisch katalysierten Reduktion von CO ₂ mit Re(CO) ₃ Cl(bpy).	43
Abbildung 3-2:	Im Folgenden verwendete Liganden.	45
Abbildung 3-3:	Strukturen der Komplexe 5 – 7 (jeweils fac-Konfiguration).	46

Abbildung 3-4:	Synthese der Verbindungen 5 -7	46
Abbildung 3-5:	Molekülstrukturen der beiden unabhängigen Moleküle von Verbindung 5 , jeweils abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%. Der besseren Übersichtlichkeit halber wurden das Toluolmolekül und die Wasserstoffatome weggelassen. Kristallographische Messung von Dr. Wolfgang Frey.....	48
Abbildung 3-6:	Molekülstruktur von Verbindung 6 . Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%. Der besseren Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome weggelassen. Kristallographische Messung von Dr. Wolfgang Frey.....	48
Abbildung 3-7:	Seitliche Darstellung der Molekülstruktur von Verbindung 6 , repräsentativ für die Verbindungen 5 – 7 . Deutlich sichtbar ist die Verkippung der [Re(CO) ₃ Cl]-Einheit gegenüber der Naphthalinebene des Liganden. Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%. Der besseren Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome weggelassen.....	49
Abbildung 3-8:	Charakteristische Bindungslängen für BIAN-Liganden in verschiedenen Oxidationszuständen.....	52
Abbildung 3-9:	Cyclovoltammogramme der Verbindungen 5 (links), 6 (Mitte) und 7 (rechts) in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Pt-Elektrode.....	53
Abbildung 3-10:	Chlorid dissoziation, resultierend aus einer Übertragung von Elektronendichte aus dem π*(α-Diimin)-Orbital auf das Rheniumzentrum.....	55
Abbildung 3-11:	ESR-Spektrum von 7 ^{•-} , reduziert mit CoCp ₂ in CH ₂ Cl ₂ bei 298 K (unten), Simulation mit den in Tabelle 3-3 angegebenen Werten (oben).....	57
Abbildung 3-12:	IR-spektroelektrochemische Untersuchung der Oxidation von Verbindung 6 in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K in einer OTTLE-Zelle.....	60
Abbildung 3-13:	IR-spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von Verbindung 7 in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Et ₄ NCl bei 298 K in einer OTTLE-Zelle. Gemessen von Dr. Jan Fiedler.....	61
Abbildung 3-14:	Vergleich der durch elektrochemische Reduktion in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ (blau) bzw. 0.1 M Et ₄ NCl (orange) erhaltenen IR-Spektren von 7 ^{•-} bei 298 K in einer OTTLE-Zelle. Die mit * markierten Stellen sind Reste der Banden der neutralen Verbindung 7 . Gemessen von Dr. Jan Fiedler.....	61
Abbildung 3-15:	Darstellung der an den MLCT-Übergängen beteiligten Molekülorbitale von Re(CO) ₃ Cl(ⁱ Pr-BIAN).....	64
Abbildung 3-16:	UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemische Untersuchungen der Oxidation von Verbindung 5 (links) und Verbindung 7 (rechts) in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K in einer OTTLE-Zelle. Gemessen von Dr. Jan Fiedler.....	66
Abbildung 3-17:	UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von Verbindung 6 in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K in einer OTTLE-Zelle.....	67
Abbildung 3-18:	Redoxschema der Re(CO) ₃ Cl(R-BIAN)-Komplexe.....	69
Abbildung 4-1:	Struktur von PtCl ₂ • 2 NH ₃ , dem grünen Magnus'schen Salz.....	73

Abbildung 4-2:	Oxidative Addition eines Moleküls AB an einen PtL_4 -Komplex bzw. Reduktive Eliminierung.....	74
Abbildung 4-3:	Schematische Darstellung des Platinblau von Lippard.....	75
Abbildung 4-4:	In diesem Kapitel verwendete Liganden.	76
Abbildung 4-5:	Syntheseroute zur Herstellung von $(COD)PtMes_2$	77
Abbildung 4-6:	Syntheseroute der Verbindungen 8 – 11	78
Abbildung 4-7:	Strukturen der Verbindungen 8 – 11	79
Abbildung 4-8:	Syntheseversuche zur Herstellung von $(DMSO)_2Pt(Tipp)_2$ oder $(COD)Pt(Tipp)_2$	80
Abbildung 4-9:	Molekülstruktur von Verbindung 8 . Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%. Der besseren Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome weggelassen. Kristallographische Messung von Dr. Wolfgang Frey.	82
Abbildung 4-10:	Darstellung der π - π -Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen von Verbindung 8 . Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%. Der besseren Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome weggelassen.	82
Abbildung 4-11:	Molekülstruktur von Verbindung 10 . Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%. Der besseren Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome weggelassen. Kristallographische Messung von Dr. Wolfgang Frey.	83
Abbildung 4-12:	Molekülstruktur von Verbindung 11 . Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%. Der besseren Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome weggelassen. Kristallographische Messung von Dr. Wolfgang Frey.	84
Abbildung 4-13:	Molekülstrukturen der Verbindungen 8 (links), 10 (Mitte) und 11 (rechts); dargestellt als Kalottenmodell.....	87
Abbildung 4-14:	Cyclovoltammogramme der Verbindungen 8 (links) und 10 (rechts) in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Pt-Elektrode	89
Abbildung 4-15:	DFT berechnete Spindichten in Verbindung 8 ⁺ . Berechnet von Dr. Stanislav Zálíš.	93
Abbildung 4-16:	ESR-Spektren von 8 ^{•-} , reduziert mit $CoCp_2$ in CH_2Cl_2 bei 298 K (links) und 108 K (rechts). Gemessen von Mark Ringenberg, PhD.....	94
Abbildung 4-17:	DFT berechnete Spindichten in Verbindung 8 ^{•-} . Berechnet von Dr. Stanislav Zálíš.....	96
Abbildung 4-18:	Ausschnitt aus der IR-spektroelektrochemischen Untersuchung (4000 – 1000 cm^{-1}) der Reduktion von Verbindung 8 in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 248 K in einer OTTLE-Zelle	97
Abbildung 4-19:	Molekülorbitale von $PtMes_2(bik)$. Berechnet von Dr. Stanislav Zálíš.....	101
Abbildung 4-20:	Links: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von 8 in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 248 K in einer OTTLE-Zelle. Rechts: TD-DFT berechnetes elektronisches Spektrum von 8 (grün) und 8 ^{•-} (rot), berechnet von Dr. Stanislav Zálíš.	101

Abbildung 4-21:	Molekülorbitale von $[\text{PtMes}_2(\text{bik})]^{*-}$. Berechnet von Dr. Stanislav Záliš. 102
Abbildung 4-22:	UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von 10 in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 248 K in einer OTTLE-Zelle. Gemessen von Dr. Jan Fiedler. 103
Abbildung 4-23:	UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung der Oxidation von 8 in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K in einer OTTLE-Zelle. Die Oxidation findet in zwei Stufen statt: Zunächst findet der links dargestellte Schritt statt, anschließend entstehen die drei rechts dargestellten NIR-Banden, die aber nur wenige Minuten stabil sind. 104
Abbildung 4-24:	Links: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung der Oxidation von 8 in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 248 K in einer OTTLE-Zelle. Rechts: TD-DFT berechnetes elektronisches Spektrum von 8 (schwarz) und 8⁺ (rot), berechnet von Dr. Stanislav Záliš. 104
Abbildung 4-25:	UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchungen der Oxidationen von 10 und 11 in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K in einer OTTLE-Zelle. Gemessen von Dr. Jan Fiedler. 106
Abbildung 4-26:	Molekülorbitale von $[\text{PtMes}_2(\text{bik})]^+$. Berechnet von Dr. Stanislav Záliš. 106
Abbildung 5-1:	Strukturformeln der dargestellten $\text{PtMe}_3\text{Cl}(\text{abpy-R})$ -Verbindungen 1 - 4 113
Abbildung 5-2:	Darstellung der $\sigma(\text{Pt-C})$ - bzw. $\sigma(\text{Pt-Cl})$ -Bindungen (in grau) sowie des LUMOs (siehe Kapitel 2.4.3). Der besseren Übersichtlichkeit halber wurden der Ligand sowie das LUMO auf die koordinierende NCNN-Einheit reduziert. Das LUMO steht senkrecht zu der Ligandenebene, in hellblau dargestellt. Die $\sigma(\text{Pt-C}_{\text{ax}})$ - bzw. $\sigma(\text{Pt-Cl})$ -Bindungen stehen senkrecht zu der vom Platinzentrum und den äquatorialen Methylgruppen aufgespannten Ebene, in grün dargestellt. 115
Abbildung 5-3:	Strukturformeln der $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{R-BIAN})$ -Verbindungen 5 - 7 115
Abbildung 5-4:	Redoxschema der $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{R-BIAN})]^n$ -Komplexe. Im Kasten ist der Ausgangszustand der Verbindungen dargestellt. 116
Abbildung 5-5:	Strukturformeln der $\text{PtMes}_2(\text{N-Donor})$ -Komplexe 8 - 11 118
Abbildung 5-6:	DFT-berechnete Spindichten in Verbindung 8⁺ . Berechnet von Dr. Stanislav Záliš. 119
Abbildung 5-7:	UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchungen der Oxidationen von 10 und 11 in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K in einer OTTLE-Zelle ^[75] . Gemessen von Dr. Jan Fiedler. 120
Abbildung 5-8:	Molekülstrukturen der Verbindungen 8 (links), 10 (Mitte) und 11 (rechts); dargestellt als Kalottenmodell entsprechend der van-der-Waals-Radien. Die ortho-Methylgruppen des Mesitylrings schirmen das Platinzentrum entlang der Achse ab und durch die CF_3 - bzw. Methylgruppen wird der seitliche Zugang zur axialen Koordinationsstelle erschwert. 121
Abbildung 5-9:	Darstellung der Grenzorbitale von $[\text{Pt}(\text{abpy-Cl})\text{Me}_3\text{Cl}]$ (links) und $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{iPr-BIAN})$ (rechts). Berechnet von Dr. Stanislav Záliš. 122
Abbildung 8-1:	Cyclovoltammogramm von 1 in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K (links) und 223 K (rechts), Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Pt-Elektrode 145

Abbildung 8-2:	Cyclovoltammogramme der Verbindungen 2 (oben links), 3 (oben rechts) und 4 (unten) in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Pt-Elektrode 145
Abbildung 8-3:	ESR-Spektren von 1 ^{•-} , elektrochemisch reduziert in CH ₂ Cl ₂ /0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K (links) und 127 K (rechts). Gemessen von Dr. Alexa Paretzki.. 146
Abbildung 8-4:	ESR-Spektren von 2 ^{•-} , reduziert mit CoCp ₂ in CH ₂ Cl ₂ bei 298 K (links) und 127 K (rechts). Gemessen von Dr. Alexa Paretzki. 146
Abbildung 8-5:	ESR-Spektren von 4 ^{•-} , reduziert mit CoCp ₂ in CH ₂ Cl ₂ bei 298 K (links) und 127 K (rechts). Gemessen von Dr. Alexa Paretzki. 146
Abbildung 8-6:	UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung von Verbindung 2 in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K in einer OTTLE-Zelle ^[75] . Oben: erste Reduktion; unten: zweite Reduktion..... 147
Abbildung 8-7:	UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung von Verbindung 4 in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K in einer OTTLE-Zelle. oben: erste Reduktion; unten: zweite Reduktion..... 148
Abbildung 8-8:	ESR-Spektren von 5 ^{•-} , reduziert mit CoCp ₂ in CH ₂ Cl ₂ bei 298 K (links) und 77 K (rechts, g _{iso} = 2.004). 150
Abbildung 8-9:	ESR-Spektrum von 6 ^{•-} , reduziert mit CoCp ₂ in CH ₂ Cl ₂ bei 298 K (links) und 77 K (g _{iso} = 2.005). 150
Abbildung 8-10:	ESR-Spektren von 7 ^{•-} , reduziert mit CoCp ₂ in CH ₂ Cl ₂ bei 77 K (g ₁ = 2.060, g ₂ = 2.006, g ₃ = 1.960, g _{av} = 2.009, a ₂ (^{185/187} Re = 10.7 G)). 150
Abbildung 8-11:	IR-spektroelektrochemische Untersuchung der Oxidation von Verbindung 5 in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K in einer OTTLE-Zelle. Gemessen von Dr. Jan Fiedler. 151
Abbildung 8-12:	IR-spektroelektrochemische Untersuchung der Oxidation von Verbindung 7 in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K in einer OTTLE-Zelle. Gemessen von Dr. Jan Fiedler. 151
Abbildung 8-13:	IR-spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von Verbindung 5 in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K in einer OTTLE-Zelle. Gemessen von Dr. Jan Fiedler. 152
Abbildung 8-14:	IR-spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von Verbindung 6 in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K in einer OTTLE-Zelle..... 152
Abbildung 8-15:	IR-spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von Verbindung 5 ^{•-} in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K in einer OTTLE-Zelle. Gemessen von Dr. Jan Fiedler. 153
Abbildung 8-16:	IR-spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von Verbindung 6 ^{•-} in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K in einer OTTLE-Zelle. 153
Abbildung 8-17:	UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemische Untersuchung der Oxidation von Verbindung 6 in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K in einer OTTLE-Zelle. 154
Abbildung 8-18:	UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von Verbindung 5 in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K in einer OTTLE-Zelle. Gemessen von Dr. Jan Fiedler. 154

Abbildung 8-19:	UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von Verbindung 7 in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Et ₄ NCl bei 298 K in einer OTTLE-Zelle. Gemessen von Dr. Jan Fiedler.	154
Abbildung 8-20:	UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von Verbindung 5^{•-} in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K in einer OTTLE-Zelle. Gemessen von Dr. Jan Fiedler.	155
Abbildung 8-21:	UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von Verbindung 6^{•-} in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K in einer OTTLE-Zelle.	155
Abbildung 8-22:	Cyclovoltammogramm von 8 in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Pt-Elektrode	157
Abbildung 8-23:	Cyclovoltammogramme von 9 in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Pt-Elektrode	157
Abbildung 8-24:	Cyclovoltammogramm von 10 in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Pt-Elektrode	158
Abbildung 8-25:	Cyclovoltammogramme von 11 in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Pt-Elektrode	158
Abbildung 8-26:	ESR-Spektren von 9^{•-} , red. mit CoCp ₂ in CH ₂ Cl ₂ bei 298 K (links) und 77 K (rechts).....	159
Abbildung 8-27:	ESR-Spektren von 10^{•-} , red. mit CoCp ₂ in CH ₂ Cl ₂ bei 298 K (links) und 77 K (rechts). Gemessen von Mark Ringenberg, PhD.....	159
Abbildung 8-28:	ESR-Spektren von 11^{•-} , red. mit CoCp ₂ in CH ₂ Cl ₂ bei 298 K (links) und 77 K (rechts).....	159
Abbildung 8-29:	IR-spektroelektrochemische Untersuchung der irreversiblen Oxidation von Verbindung 8⁺ in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 248 K in einer OTTLE-Zelle.	160
Abbildung 8-30:	UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von Verbindung 8 in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K in einer OTTLE-Zelle.	161
Abbildung 8-31:	UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemische Untersuchung der Oxidation von Verbindung 8⁺ in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ in einer OTTLE-Zelle, links bei 298 K, rechts bei 248 K.	161
Abbildung 8-32:	UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von Verbindung 9 in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ in einer OTTLE-Zelle; links bei 298 K, gemessen von Dr. Christina Sondermann; rechts bei 248 K.	162
Abbildung 8-33:	UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemische Untersuchung der Oxidation von Verbindung 9 in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ in einer OTTLE-Zelle; links bei 298 K, gemessen von Dr. Christina Sondermann; rechts bei 248 K.	162
Abbildung 8-34:	UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemische Untersuchung der Oxidation von Verbindung 10⁺ in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K in einer OTTLE-Zelle. Gemessen von Dr. Jan Fiedler.	163
Abbildung 8-35:	UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von Verbindung 10^{•-} in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K in einer OTTLE-Zelle. Gemessen von Dr. Jan Fiedler.....	163

Abbildung 8-36:	UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemische Untersuchung der Oxidation von Verbindung 11 ⁺ in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K in einer OTTLE-Zelle. Gemessen von Dr. Jan Fiedler.	164
Abbildung 8-37:	UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von Verbindung 11 in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K in einer OTTLE-Zelle. Gemessen von Dr. Jan Fiedler.	164

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Intermolekulare Abstände zwischen den koordinierten bzw. unkoordinierten Pyridinringen der Verbindungen 1 – 3	13
Tabelle 2-2:	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel (experimentell und für Verbindung 3 von Dr. Stanislav Záliš mittels TD-DFT berechnet) sowie Torsionswinkel der Verbindungen 1-3	14
Tabelle 2-3:	Ausgewählte Bindungslängen sowie Bisswinkel N-Pt-N der Verbindungen 1 – 3 im Vergleich mit Literaturverbindungen (X=Halogenid).....	17
Tabelle 2-4:	Elektrochemische Daten der Pt(abpy-R)Me ₃ Cl Verbindungen 1 – 4 sowie der entsprechenden Liganden (CH ₂ Cl ₂ / 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ , Platinelektrode, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s).....	22
Tabelle 2-5:	Experimentelle und für Verbindung 3^{•-} mittels DFT von Dr. Stanislav Záliš berechnete g-Werte sowie Hyperfeinkopplungskonstanten der Verbindungen 1^{•-} - 4^{•-} bei 298 K.	24
Tabelle 2-6:	Experimentelle und für Verbindung 3^{•-} mittels DFT von Dr. Stanislav Záliš berechnete g-Werte der Verbindungen 1^{•-} - 4^{•-} bei 127 K. $g_{av} = (g_1 + g_2 + g_3)/3$	24
Tabelle 2-7:	Charge-Transfer-Absorptionsmaxima λ (nm) der verschiedenen Oxidationsstufen der Verbindungen 1 – 4 in CH ₂ Cl ₂ /0.1 M Bu ₄ NPF ₆ , soweit nicht anders angegeben bei Raumtemperatur.	34
Tabelle 2-8:	Energetisch niedrigste Übergänge von 3ⁿ mit Oszillatorstärken über 0.005. Berechnet mittels TD-DFT (PBE0/PCM-CH ₂ Cl ₂) von Dr. Stanislav Záliš.....	35
Tabelle 2-9:	CN und NN-Schwingungen der verschiedenen Oxidationszustände von Verbindung 4 sowie des freien Liganden, gemessen in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K in einer OTTLE-Zelle.	36
Tabelle 3-1:	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie Torsionswinkel der Verbindungen 5-7.....	50
Tabelle 3-2:	Elektrochemische Daten der Re(CO) ₃ Cl(R-BIAN)-Komplexe 5 – 7 sowie der Liganden (CH ₂ Cl ₂ / 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ , Platinelektrode, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, Raumtemperatur).	54
Tabelle 3-3:	g-Werte sowie Hyperfeinkopplungskonstanten der Verbindungen 5^{•-} - 7^{•-} bei 298 K.....	57
Tabelle 3-4:	g-Werte sowie Hyperfeinkopplungskonstanten verschiedener Literaturverbindungen	58
Tabelle 3-5:	CO-Schwingungen der verschiedenen Oxidationszustände von 5 – 7 , gemessen in CH ₂ Cl ₂ mit 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei 298 K in einer OTTLE-Zelle.	63
Tabelle 3-6:	Optische Absorptionsenergie, Potentialdifferenz sowie Franck-Condon-Beiträge ausgewählter Verbindungen.	65
Tabelle 3-7:	Charge-Transfer-Absorptionsmaxima λ (nm) der verschiedenen Oxidationsstufen der Verbindungen 5 – 7 in CH ₂ Cl ₂ /0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei Raumtemperatur.....	68

Tabelle 4-1:	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie Torsionswinkel der Komplexe 8 , 10 und 11	85
Tabelle 4-2:	Elektrochemische Daten der Komplexe 8 – 11 sowie der entsprechenden Liganden (CH ₂ Cl ₂ / 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ , Platinelektrode, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, Raumtemperatur).	90
Tabelle 4-3:	Experimentelle g-Werte und Hyperfeinkopplungskonstanten der Verbindungen 8 ^{•-} - 11 ^{•-} bei 298 K sowie für die Verbindungen 8 ⁺ und 8 ^{•-} mittels DFT von Dr. Stanislav Zálíš berechnete g-Werte und Hyperfeinkopplungskonstanten.....	94
Tabelle 4-4:	Experimentelle g-Werte der Verbindungen 8 ^{•-} - 11 ^{•-} bei 77 K bzw. 108 K (8 ^{•-}) sowie für die Verbindungen 8 ⁺ und 8 ^{•-} mittels DFT von Dr. Stanislav Zálíš berechnete g-Werte. $g_{av} = (g1 + g2 + g3)/3$	95
Tabelle 4-5:	Energetisch niedrigste Übergänge von 8 ⁿ mit Oszillatorstärken über 0.005. Berechnet mittels TD-DFT (PBE0/PCM-CH ₂ Cl ₂) von Dr. Stanislav Zálíš.....	100
Tabelle 4-6:	Charge-Transfer-Absorptionsmaxima λ (nm) der verschiedenen Oxidationsstufen der Verbindungen 8 – 11 in CH ₂ Cl ₂ /0.1 M Bu ₄ NPF ₆ bei Raumtemperatur bzw. 248 K.	108
Tabelle 8-1:	Kristalldaten der Pt(abpy-R)Me ₃ Cl Komplexe 1-3	144
Tabelle 8-2:	Kristalldaten der Re(CO) ₃ Cl(R-BIAN) Komplexe 5 und 6	149
Tabelle 8-3:	Kristalldaten des PtMes ₂ (bik) Komplexes 8 und der PtMes ₂ (R-BIAN) Komplexe 10 - 11	156

1. Einleitung

Mit der Darstellung von Zeises Salz $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ ^[1] im Jahr 1827 wurde der erste stabile π -Komplex dargestellt^[2] und damit das weite Feld der metallorganischen Verbindungen im Allgemeinen, aber besonders auch der metallorganischen Platinverbindungen aufgespannt. Während bereits 1907 der erste σ -koordinierte Pt(IV)-Komplex $[PtMe_3X]_4$ veröffentlicht wurde (siehe Kapitel 2.1),^[3] dauerte die Darstellung der ersten Pt(II)- σ -Komplexverbindung dagegen bis in die späten 1950er Jahre.^[4]

Rein homoleptische Alkylplatinverbindungen PtR_n wie z.B. $Pt^{II}Mes_2$ (Mes = Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol)) oder $Pt^{IV}Me_4$ existieren bis heute nicht, Komplexe der Platinorganyle mit π -gebundenen Donor-Liganden oder Verbindungen sowohl mit organischen als auch anorganischen Liganden wie z.B. $[PtMe_3Cl]_4$, sind dagegen stabil.^[5] Neben einer Reihe von Beispielen für metallorganische Pt(0)-Verbindungen stellen besonders Pt(II)- und Pt(IV)-Verbindungen den Großteil der metallorganischen Platinverbindungen dar.^[5]

Aufgrund der elektronenreichen Pt-C- σ -Bindung, welche im Prinzip mit den energetisch niedrig liegenden π^* -Orbitalen des Liganden wechselwirken kann, weisen Alkylplatinverbindungen auch Einelektronen-Übertragungsreaktivität auf.^[6] Dies wird deutlich im Auftreten von Charge-Transfer-Übergängen niedriger Energie, welche auf SBLCT-Übergänge (Sigma-Bindung-zu-Ligand-Charge-Transfer) zurückgeführt werden können.^[7]

Ausgehend von Pt(II)-Systemen wie etwa $Pt^{II}Me_2L_2$ oder $Pt^{II}Cl_2L_2$ können über oxidative Additionsreaktionen stabile Pt(IV)-Verbindungen gewonnen werden. Umgekehrt führen reduktive Eliminierungsprozesse zu Pt(II)-Systemen.^[6,8] Dieses Verhalten wird gezielt für katalytische Prozesse genutzt: So katalysiert beispielsweise der 1998 von Periana *et al.* veröffentlichte metallorganische Komplex $(bpym)PtCl_2$ ($bpym = 2,2'$ -Bipyrimidin) in konzentrierter Schwefelsäure die Umwandlung von Methan zu Methanol (Abbildung 1-1).^[9] Dabei wird als Mechanismus des C-H-Aktivierungsschrittes eine oxidative Addition des Methans mit anschließender Protonenabspaltung diskutiert.^[9] Ausgehend vom Pt(IV)-Komplex $(bpym)PtMeCl(HSO_4)_2$ führt ein reduktiver Eliminierungsschritt zum Methylhydrogensulfat, welches durch Umsetzung mit Wasser Methanol ergibt.^[9]

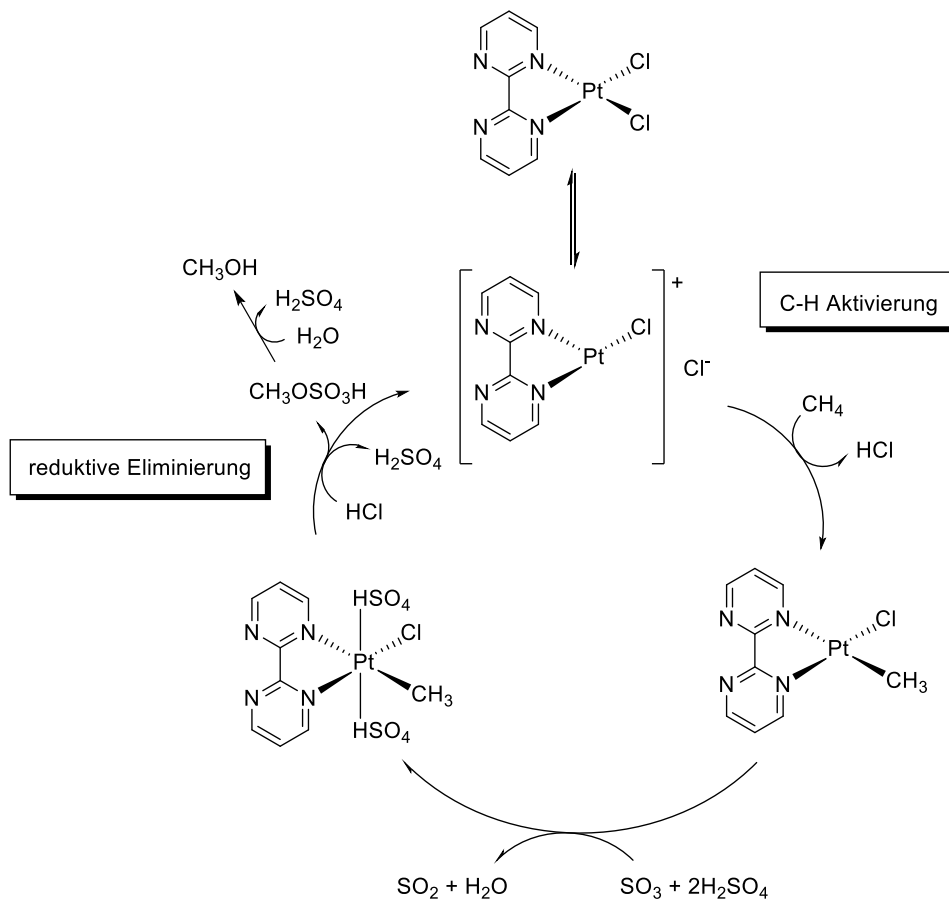


Abbildung 1-1: Redoxschema der von $(\text{bpym})\text{PtCl}_2$ katalysierten Umwandlung von Methan zu Methanol^[9]

Die Gruppen um Puddephatt und Goldberg konnten nachweisen, dass eine fünffach koordinierte Pt(IV)-Spezies eine Schlüsselrolle bei C-X-Bindungsaktivierungen darstellt.^[10]

Neben der Bindungsaktivierung werden aber auch weitere technisch wichtige Anwendungsmöglichkeiten für Platinorganylkomplexe diskutiert. So deuten Arbeiten von van Koten *et al.* zu Pt(II)-Verbindungen mit NCN-Pincerliganden auf eine mögliche Anwendung als SO_2 -Gassensoren hin.^[11,12] Durch die Bindung von SO_2 an das quadratisch-planare Platin(II)-Zentrum färbt sich die Verbindung orange; die Nachweisgrenze liegt dabei im ppm-Bereich.^[12] Da besonders die quadratisch-planaren Pt(II)-Komplexe je nach Wahl der Liganden potentiell Lumineszenz aufweisen können,^[13,14] zeigen Thompson *et al.* für Pt-Komplexe mit Phenylpyridin-Derivaten die Abhängigkeit der Anregungsenergien von der Wahl der Liganden auf.^[14] Durch die Wahl der Liganden lässt sich die Farbe der Lichtemission steuern, Erkenntnisse, die in den letzten Jahren verstärkt in der OLED-Forschung aufgegriffen wurden.^[15]

Um weitere Einblicke in die elektronische Struktur und das Elektronentransferverhalten von Platinkomplexen zu bekommen, werden in dieser Arbeit Komplexe des $[\text{PtMe}_2]$ -Fragment (Abbildung 1-4, rechts) sowie des $[\text{PtMe}_3\text{Cl}]$ -Fragments dargestellt (Abbildung 1-4, links). Letzteres ist isolobal zu dem *fac*-Tricarbonylhalogenidorhenium(I)-Fragment (Abbildung 1-3). Laut Definition sind „zwei Fragmente isolobal, wenn Anzahl, Symmetrieeigenschaften, ungefähre Energie und Gestalt der Grenzorbitale und die Anzahl der Elektronen in ihnen ähnlich sind – nicht identisch, aber ähnlich.“^[16] Dies ist beispielsweise bei dem in Abbildung 1-2 dargestellten $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^+$ -Fragment und dem Methylradikal der Fall.

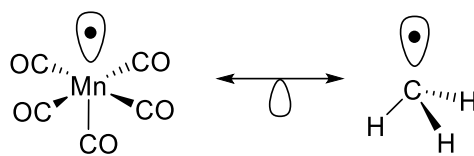


Abbildung 1-2: Das $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^+$ -Fragment und das isolobale CH_3^\bullet -Methylradikal.

In Abbildung 1-3 wird die Isolobalbeziehung zwischen $[\text{PtMe}_3\text{Cl}]$ und $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ deutlich. Bei beiden handelt es sich um d^6 - ML_4 -Fragmente mit einer oktaedrischen Koordinationsumgebung. Beide sind ebenfalls isolobal zu CH_2^{2+} .

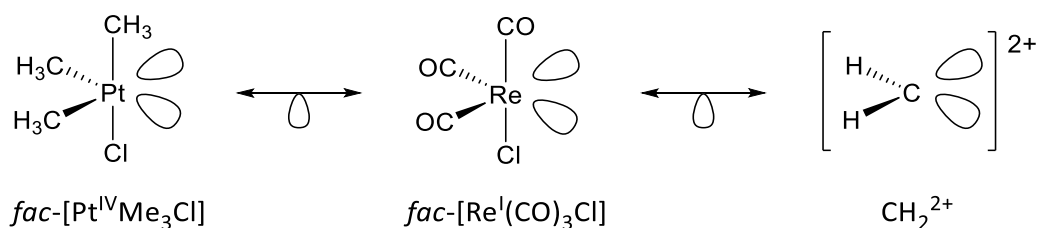


Abbildung 1-3: Die Isolobalbeziehung zwischen $[\text{PtMe}_3\text{Cl}]$, $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ und CH_2^{2+} .

Diese Isolobalbeziehung führt zu Ähnlichkeiten in Bezug auf die chemische und strukturelle Stabilität der beiden Fragmente.^[6] Daher werden in dieser Arbeit auch Komplexe mit dem *fac*-Tricarbonylhalogenidorhenium(I)-Fragment hergestellt, untersucht und in den Kapiteln 5 und 6 verglichen.

In dieser Arbeit werden Liganden (Abbildung 1-5) eingesetzt, welche redoxaktiv und daher potentiell nicht-unschuldig sind. Der 1966 von C. K. Jørgensen eingeführte Begriff der unschuldigen Liganden^[17] beschreibt Liganden, die eine eindeutige Zuordnung der Oxidationsstufe des Metalzentriums zulassen. Umgekehrt ist demnach die Vorhersage der Oxidationsstufe bei nicht-unschuldigen Liganden nicht *per se* möglich, da diese redoxaktiv sind, entsprechend reduziert oder oxidiert werden können und daher formal ungewöhnliche Oxidationszustände des Metalls zu stabilisieren scheinen.^[18,19] Durch Kombination verschiedener Methoden wie Spektroskopie, Elektrochemie, Spektroelektrochemie und theoretische Rechnungen kann in solchen Fällen die Oxidationsstufe zugeordnet und das Elektronentransferverhalten der Verbindungen aufgeklärt werden.^[20,21]

Verbindungen mit nicht-unschuldigen Liganden sind seit Anfang der 1960er Jahre bekannt.^[22] Durch den Einfluss des Oxidationszustands auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften sowie die Reaktivität der Verbindungen^[20,23,24] sind eine Vielzahl von Arbeiten auf diesem Gebiet entstanden. Komplexe der Übergangsmetalle mit nicht-unschuldigen Liganden finden Anwendungen in den verschiedensten Gebieten, beispielsweise in der Katalyse,^[24,25] der Biochemie,^[19,26] der Photochemie^[19,27] oder als molekulare Konduktoren, Schalter oder Magnete.^[19,28]

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Darstellung und Untersuchung von Platin- und Rheniumkomplexen mit verschiedenen redoxaktiven N-Donor-Liganden.

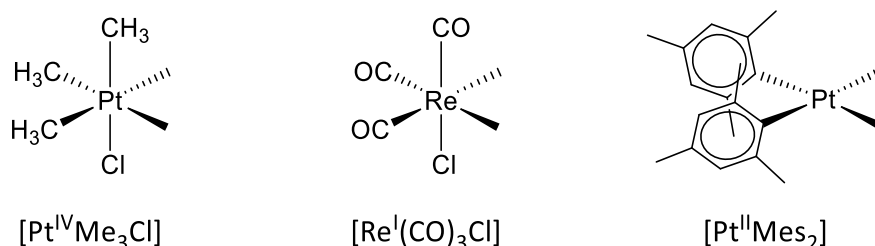


Abbildung 1-4: Im Rahmen dieser Arbeit verwendete Metallkomplexfragmente.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit befasst sich mit einer Reihe neuer Trimethylchloroplatin(IV)-Verbindungen mit verschiedenen 2,2'-Azobispyridin-Derivaten (abpy-R, R = -H, -Br, -Cl, -CN). Bei ähnlichen Verbindungen wurden vor einiger Zeit sehr geringe

Metall-Ligand-Wechselwirkungen festgestellt.^[6] Um daher genauere Einblicke in die elektronische Struktur dieser Verbindungsklasse zu bekommen und die Fragestellung zu klären, ob die schwache Metall-Ligand-Interaktion das Resultat einer großen Energiedifferenz der beteiligten Orbitale ist, werden die Azobispyridin-Liganden mit elektronenziehenden Substituenten ausgestattet. Die Verbindungen werden dargestellt, charakterisiert und mittels elektrochemischer und spektroelektrochemischer Methoden untersucht.

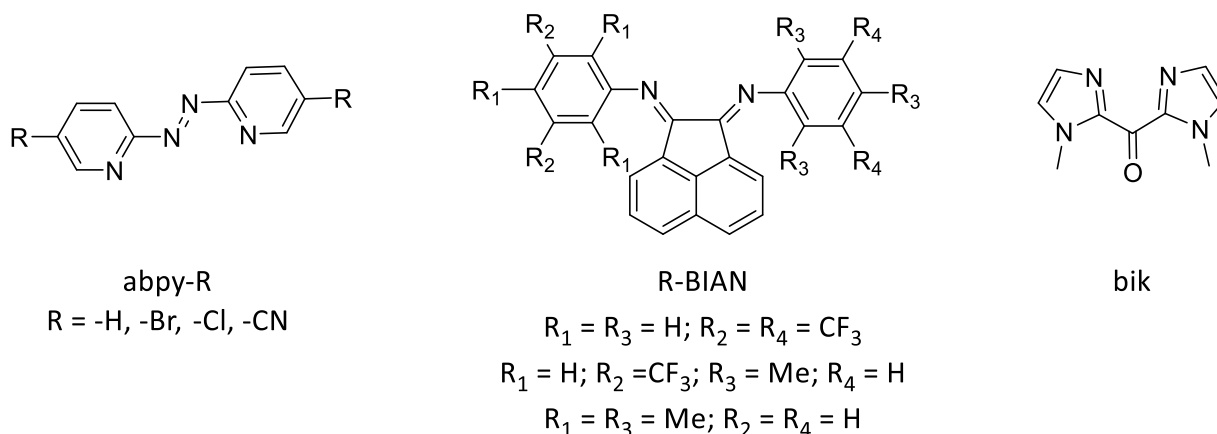


Abbildung 1-5: In der vorliegenden Arbeit verwendete Liganden.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit einer Serie von Tricarbonylchlororhenium(I)-Verbindungen mit verschiedenen BIAN-Liganden (BIAN = 1,2-Bis(arylimino)acenaphthen). Verbindungen dieser Art wurden in den letzten Jahren verstärkt auf mögliche katalytische Anwendungen untersucht.^[29–32] Daher sollen ein genaueres Verständnis der elektronischen Struktur sowie Erkenntnisse über den Einfluss von elektronenziehenden gegenüber elektronenschiebenden Substituenten auf das Elektronentransferverhalten gewonnen werden.

Der letzte Teil der Arbeit beschäftigt sich mit Platin(II)-Verbindungen. Das vor einigen Jahren eingeführte Dimesitylplatin(II)-Motiv, welches in der Lage ist, die quadratisch-planaren Platinzentren in axialer Richtung abzuschirmen,^[33] wird hierbei um verschiedene N-Donor-Liganden mit unterschiedlichem sterischen Anspruch ergänzt. Dabei soll besonders der Einfluss der zusätzlichen sterischen Abschirmung auf das Elektronentransferverhalten sowie auf die Stabilität des Komplexes und der oxidierten Verbindung untersucht werden.

2. Einkernige Platin(IV)-Komplexe mit 2,2'-Azobispyridin-Derivaten

2.1. Einleitung

1907 berichteten Pope und Peachey über die erfolgreiche Synthese von „PtMe₃I“ und „PtMe₃Cl“, den ersten Alkylverbindungen eines Metalls der Gruppe 10.^[3] Die Struktur der Verbindungen blieb allerdings lange unklar und konnte erst 1947 für [PtMe₃Cl]₄^[34] und 1968 für [PtMe₃]₄^[35] als tetramere Einheiten aufgeklärt werden, siehe Abbildung 2-1.

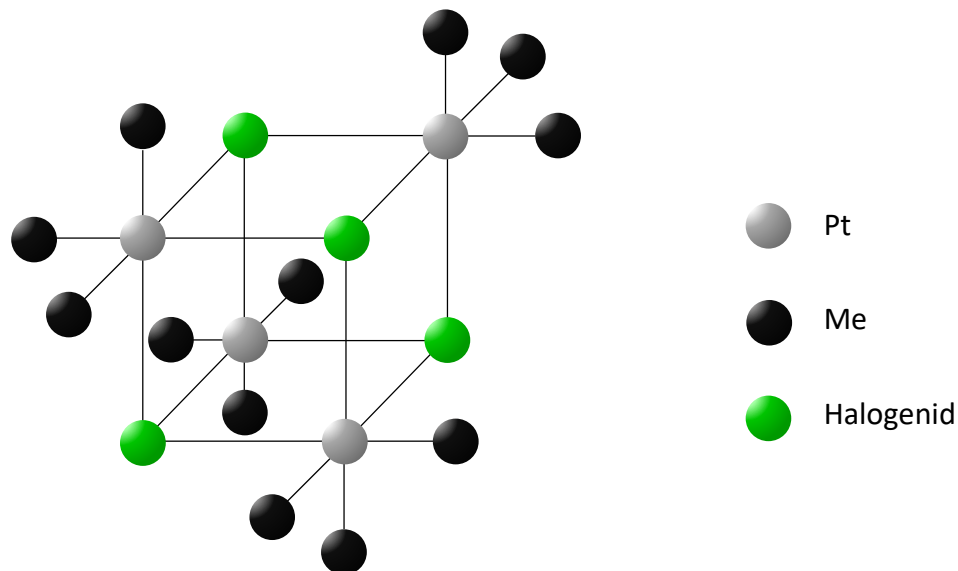


Abbildung 2-1: Struktur von [PtMe₃X]₄^[34,35]

1975 wurde eine verbesserte Syntheseroute veröffentlicht,^[36] welche die zuverlässige Synthese der Verbindung auch im Labormaßstab beschrieb; dies ermöglichte die Synthese und Charakterisierung eines ganzen Feldes von Trimethylhalogenidoplatin(IV)-verbindungen.

Verbindungen dieses Typs wurden dabei unter anderem auf ihr Potential zur Bindungsaktivierung untersucht, beispielsweise zur Aktivierung von Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungen in Disauerstoff^[37–39] und Wasserstoffperoxid^[38] oder von Stickstoff-Sauerstoff-Bindungen^[40] und Silizium-Kohlenstoff-Bindungen.^[41] Zudem sind Trimethylplatin(IV)-Komplexe stabile Produkte von oxidativen Additionsprozessen^[42–46] oder dienen als wichtige Ausgangsmaterialien für reduktive Eliminierungen; besonders hervorzuheben ist hierbei die

gezielte Ausbildung von C-C bzw. C-X (X = Heteroatom) – Bindungen durch reduktive Eliminierung.^[42,43,47] Weitere Anwendungsmöglichkeiten liegen beispielsweise in der organometallischen Supramolekularchemie^[48,49] oder in der Krebstherapie.^[50]

Im Folgenden werden Trimethylchloroplatin(IV)-verbindungen mit 2,2'-Azobispyridin (abpy) sowie mit abpy-Derivaten diskutiert. Charakteristisch für diese Liganden ist ihr energetisch tief liegendes π^* -Orbital, welches hauptsächlich auf der Azobrücke lokalisiert ist. Dies ermöglicht die Aufnahme von bis zu zwei Elektronen in einem zweistufigen Redoxprozess (Abbildung 2-2), zudem ist dieses Orbital prädestiniert für eine starke π -Rückbindung von niedrigvalenten d^6 -, d^8 - und d^{10} -Metallzentren.^[51]

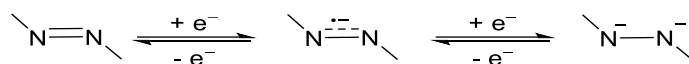


Abbildung 2-2: Redoxschema der schrittweisen Reduktion der Azofunktion, beispielsweise in abpy-Liganden

Aufgrund der „S-Frame“-Konformation (Abbildung 2-3) und der damit verbundenen Fähigkeit, als Brückenligand für zwei Metallzentren im geringen Abstand von ca. 5 Å zu agieren sowie aufgrund des schon erwähnten energetisch tief liegenden π^* -Orbitals, sind abpy, seine Derivate und Komplexverbindungen mit abpy von besonderem Interesse.^[51]

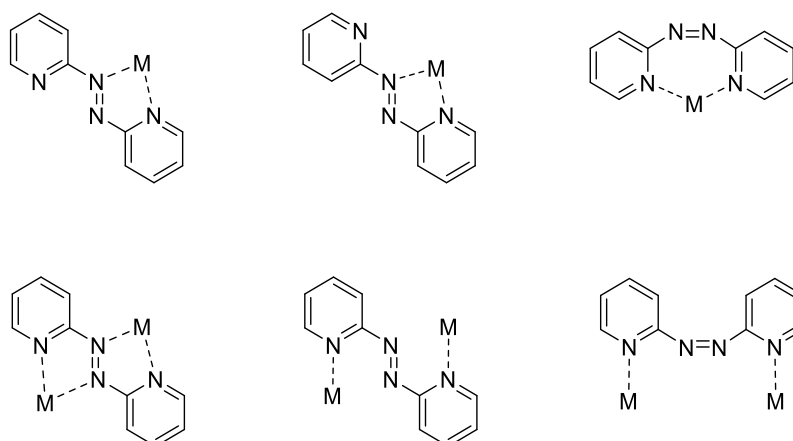


Abbildung 2-3: Koordinationsmodi des abpy-Liganden. Obere Reihe: einkernige abpy-Komplexe, untere Reihe: zweikernige abpy-Komplexe. Die vier linken Verbindungen zeigen dabei die „S-Frame“-Konformation.

Wird die [PtMe₃X]-Einheit mit dem abpy-Liganden kombiniert, so besteht für die resultierende Komplexverbindung eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass starke Wechselwirkungen zwischen den elektronenreichen Metall-Methyl σ -Bindungen und dem niedrig liegenden π^* -Akzeptororbital des Liganden auftreten.^[6,52] Entsprechend werden intensive Charge-Transfer-Banden, welche aus einem Sigma-Bindung-zu-Ligand-Charge-Transfer (SBLCT)-Übergang herrühren, erwartet.^[6,7]

Dieser Fragestellung widmeten sich 2008 Dogan et al.,^[6] indem die Verbindungen Pt(abpy)Me₃Br und Pt(abpy)Me₃I hergestellt und charakterisiert wurden. Entgegen den Erwartungen trat allerdings nur eine sehr schwache SBLCT-Bande auf, was eine sehr schwache Metall-Ligand-Interaktion signalisierte. Als mögliche Erklärungen wurden zum einen eine große Energiedifferenz zwischen dem σ (Pt-C)-Orbital und dem π^* (abpy)-Orbital sowie eine ungünstige Orbitalgeometrie, die zu schlechter Orbitalüberlappung führt, angenommen.^[6] In der vorliegenden Arbeit werden daher elektronenziehende Substituenten am abpy-Liganden eingeführt, um die Elektronendichte auf dem Liganden und speziell an der Azobrücke zu verringern und dadurch die Metall-Ligand- sowie Ligand-Ligand-Interaktionen zu verstärken. Dadurch soll geklärt werden, ob die postulierten Gründe, Energiedifferenz und schlechte Orbitalüberlappung, tatsächlich die Ursachen für die schwachen SBLCT-Übergänge sind.

Als [PtMe₃X]-Einheit wird dabei das Trimethylchloroplatin(IV)-Fragment gewählt, da in der Elektrochemie ausgehend von Pt(abpy)Me₃I (reversibles Verhalten bei -50 °C) und Pt(abpy)Me₃Br (Reversibilität bei -25 °C) ein Trend beobachtet werden kann, der annähernd reversible Prozesse schon bei Raumtemperatur für Pt(abpy-R)Me₃Cl verspricht.

2.2. Synthese der Komplexe

Die gewünschten Platin(IV)-Komplexe Pt(abpy)Me₃Cl (**1**), Pt(abpy-Br)Me₃Cl (**2**), Pt(abpy-Cl)Me₃Cl (**3**) und Pt(abpy-CN)Me₃Cl (**4**), Abbildung 2-4, wurden jeweils aus der Ausgangsverbindung [PtMe₃Cl]₄ und den entsprechenden abpy-Liganden hergestellt.

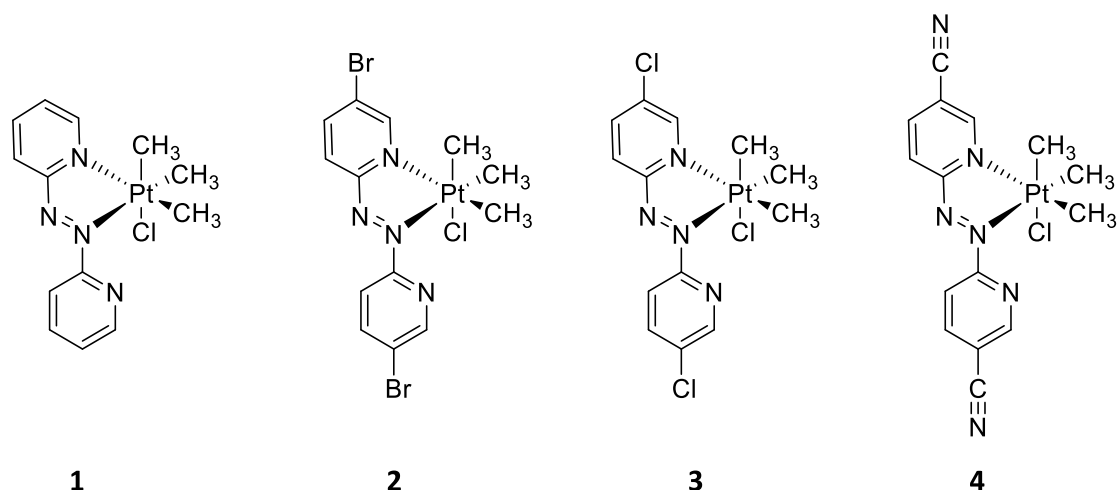


Abbildung 2-4: Strukturen der Verbindungen **1** – **4** (jeweils *fac*-Konfiguration, siehe Kapitel 2.3).

Die tetramere Ausgangsverbindung Trimethylchloroplatin [PtMe₃Cl]₄ wurde dabei analog zu Literaturvorschriften^[53,54] aus K₂PtCl₆ und einem Überschuss an MeLi-Lösung (Abbildung 2-5) unter Schutzgas im Eisbad hergestellt. Anschließend wurde in Anlehnung an die Syntheseroute von Dogan^[55] das Trimethylchloroplatin mit einer äquimolaren Menge der 2,2'-Azobispyridin-Derivate unter Schutzgas in Toluol umgesetzt. Dabei musste die Reaktionsdauer allerdings angepasst werden. Während die Verbindung **1** bereits nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur vorliegt, dauert die Umsetzung im Falle der Verbindung **3** bereits 18 Stunden. Die Verbindung **4** ließ sich bei Raumtemperatur gar nicht darstellen; nach 60 Minuten Rühren bei 50°C konnte auch Verbindung **4** erhalten werden. Für die Komplexe **1** – **3** wurde durch die neuen Reaktionsbedingungen eine bessere Ausbeute erzielt.

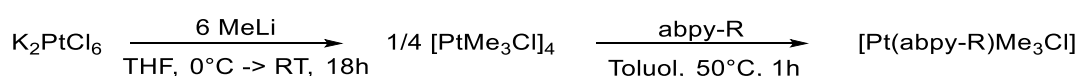


Abbildung 2-5: Synthese von Pt(abpy-R)Me₃Cl mit R = H (**1**), Br (**2**), Cl (**3**), CN (**4**).

Die Verbindungen wurden mittels ^1H - und ^{195}Pt -NMR, Elementaranalyse und Massenspektrometrie charakterisiert (vgl. Experimentalteil). Die Strukturen der Verbindungen **1** – **3** werden in Kapitel 2.3 diskutiert.

Dogan berichtete in seiner Arbeit von Verunreinigung der $\text{Pt}(\text{abpy})\text{Me}_3\text{Cl}$ -Verbindung durch den entsprechenden Bromo-Komplex, welche auf das in der MeLi-Lösung enthaltene LiBr zurückgeführt wurde. Bei der Synthese der Komplexe **1** – **4** wurden dagegen ausschließlich die gewünschten Chloro-Komplexe erhalten, was auf eine höhere Reinheit der verwendeten MeLi-Lösung hindeutet. Damit konnte die von Dogan begonnene Serie aus $\text{Pt}(\text{abpy})\text{Me}_3\text{I}$ und $\text{Pt}(\text{abpy})\text{Me}_3\text{Br}$ ^[55] mit der Verbindung **1** vervollständigt werden.

Versuche, die zweikernigen Platin(IV)-Komplexe herzustellen, ergaben trotz teilweise drastisch erhöhter Temperaturen (bis zu 180 °C) und Reaktionszeiten (bis zu 24 Stunden), jeweils nur die einkernigen Verbindungen. Dies steht im Einklang mit Literaturbeobachtungen.^[55]

Als Grund für diese Beobachtung wird das Rotationsvermögen des unkoordinierten Pyridinrings angenommen.^[33,51,55,56] Um die sterische Abstoßung zwischen dem Coliganden, der Methylgruppe, und dem an C7 gebundenen Wasserstoff (vgl. Kapitel 2.3 und Abbildung 2-6) zu minimieren, rotiert der unkoordinierte Pyridinring, so dass das Stickstoffzentrum N4 des freien Pyridinringes zur Methylgruppe orientiert ist (Abbildung 2-6). In dieser Konformation ist die sterische Abstoßung minimiert, es kann allerdings kein weiteres Metallzentrum mehr koordinieren. Um also einen Zweikernkomplex zu erhalten, müsste ausreichend Energie zugeführt werden, um die *s-cis*/*E*(*trans*)/*s-cis*-Konformation^[51] zu erhalten. Versuche zeigten allerdings, dass selbst in refluxierendem Toluol (111 °C) der Abstoßungseffekt nicht überwunden werden kann und nur die einkernigen Verbindungen erhalten werden. Bei noch höheren Temperaturen, wie z.B. in refluxierendem *ortho*-Dichlorbenzol (179 °C), zersetzt sich der Ligand.

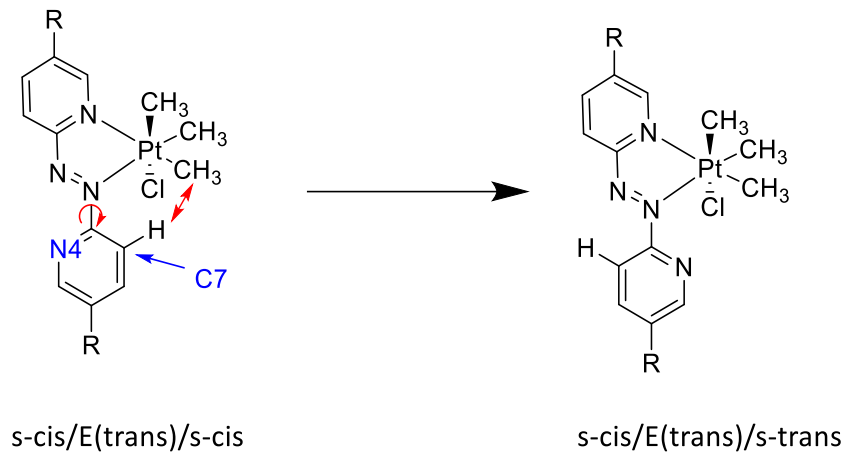


Abbildung 2-6: Rotationsvermögen des unkoordinierten Pyridinringes in *fac*-Pt(abpy-R)Me₃Cl.

2.3. Molekülstrukturen der Verbindungen **1** - **3**

Die Verbindungen **1-3** konnten kristallographisch analysiert werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindungen **2** und **3** wurden aus einer mit *n*-Hexan überschichteten Dichlormethanolösung der entsprechenden Verbindung bei -18°C erhalten. Die Verbindung **1** kristallisierte im NMR-Röhrchen bei Raumtemperatur aus CDCl₃ aus. Verbindung **4** bildete in verschiedenen Ansätzen keine geeigneten Einkristalle.

Die Kristalle wurden von Dr. Wolfgang Frey an einem Bruker Apex II Duo - Diffraktometer bei 130 K gemessen. Nach einer numerischen-Absorptionskorrektur wurden die Kristallstrukturen mit Hilfe direkter Methoden gelöst. Die Strukturen wurden bis zur Konvergenz durch die *full-matrix-least-squares on F₂*-Methode verfeinert. Alle Atome außer den Wasserstoffatomen wurden anisotrop bzw. mit einem ISOR-Restraint (C13, Verbindung **2**) verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden mittels des *riding model* geometrisch hinzugefügt. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel sind in Tabelle 2-2 aufgeführt und die Kristalldaten sind im Anhang zu finden.

Die Verbindungen **1-3** kristallisieren ohne Einbau von Lösungsmitteln in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abbildung 2-7). Die Elementarzellen enthalten je zwei Moleküle der Verbindungen in der *fac*-Konfiguration, wobei die beiden Moleküle in entgegengesetzte Richtungen zeigen. Betrachtet man einen größeren Ausschnitt des Kristallverbundes, so fällt auf, dass die beiden Moleküle der Elementarzelle je Teil einer Schicht aus Molekülen der gleichen Orientierung sind (Abbildung 2-8, repräsentativ für alle Verbindungen). Zwischen den verschiedenen Schichten finden π - π -Wechselwirkungen statt, wobei jeweils die koordinierten bzw. die unkoordinierten Pyridinringe der benachbarten Schichten untereinander wechselwirken. Die intermolekularen Abstände sind mit Werten von 3.323 Å bis 3.512 Å im Rahmen der typischen Werte von 3.3 – 3.8 Å für π - π -Wechselwirkungen.^[57–59]

Tabelle 2-1: Intermolekulare Abstände zwischen den koordinierten bzw. unkoordinierten Pyridinringen der Verbindungen 1 – 3.

	Pt(abpy)Me ₃ Cl	Pt(abpy-Br)Me ₃ Cl	Pt(abpy-Cl)Me ₃ Cl
koordin. Pyridinringe	3.378 Å	3.506 Å	3.409 Å
unkoordin. Pyridinringe	3.323 Å	3.512 Å	3.467 Å

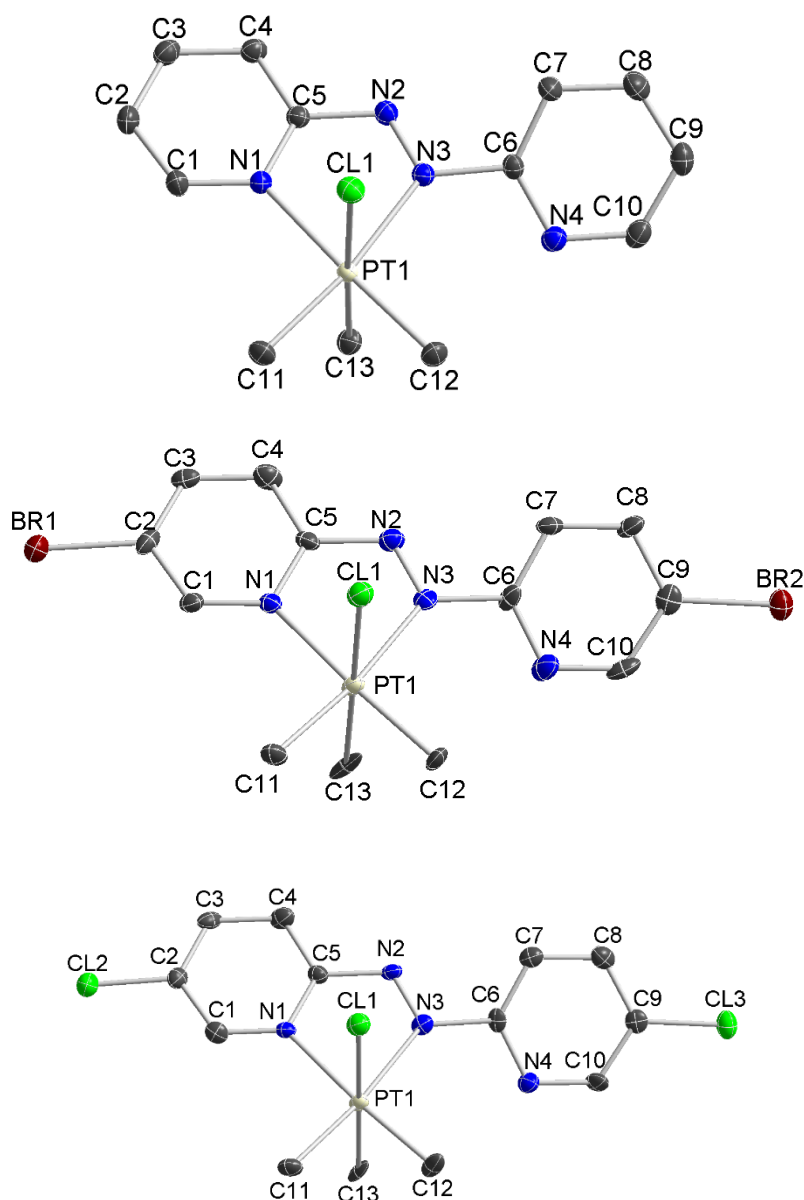
**Abbildung 2-7:** Molekülstrukturen der drei Verbindungen. Ganz oben: Verbindung 1 (Pt(abpy)Me₃Cl), Mitte: Verbindung 2 (Pt(abpy-Br)Me₃Cl), gelöst von Dipl.-Chem. Katharina Beyer, unten: Verbindung 3 (Pt(abpy-Cl)Me₃Cl). Jeweils abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%. Der besseren Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome weggelassen. Kristallographische Messungen von Dr. Wolfgang Frey.

Tabelle 2-2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel (experimentell und für Verbindung **3** von Dr. Stanislav Zálíš mittels TD-DFT berechnet) sowie Torsionswinkel der Verbindungen **1-3**.

	1 Pt(abpy)Me ₃ Cl	2 Pt(abpy-Br)Me ₃ Cl	3 Pt(abpy-Cl)Me ₃ Cl exp. ber.	
Ausgewählte Bindungslängen [Å]				
Pt – N1	2.152(2)	2.176(5)	2.180(4)	2.185
Pt – N3	2.182(2)	2.204(5)	2.195(4)	2.174
Pt ··· N4	3.526(1)	3.525(1)	3.528(1)	3.570
Pt – Cl	2.468(1)	2.478(2)	2.469(2)	2.461
Pt – C11	2.036(2)	2.046(6)	2.030(5)	2.028
Pt – C12	2.045(2)	2.054(6)	2.043(5)	2.032
Pt – C13	2.078(2)	2.126(7)	2.100(5)	2.049
N2 – N3	1.266(3)	1.264(7)	1.266(5)	1.249
N2 – C5	1.407(3)	1.413(8)	1.411(7)	1.394
N3 – C6	1.440(3)	1.446(8)	1.438(7)	1.421
Ausgewählte Bindungswinkel [°]				
C11-Pt-N1	98.0(1)	99.4(2)	99.6(2)	100.3
C12-Pt-N3	103.8(1)	103.1(2)	102.7(2)	101.0
N1-Pt-Cl1	88.9(1)	88.4(1)	87.4(1)	86.6
N3-Pt-Cl1	88.7(1)	88.3(1)	88.9(1)	82.8
C13-Pt-N1	92.5(1)	92.0(2)	93.3(2)	93.9
C13-Pt-N3	90.2(1)	93.1(2)	92.5(2)	97.9
N1-Pt-N3	73.5(1)	73.3(2)	73.5(2)	72.7
N1-C5-N2	119.5(2)	119.8(5)	120.0(5)	119.9
N3-N2-C5	114.3(2)	114.7(5)	114.8(4)	114.5
Pt-N1-C5	113.9(1)	112.9(4)	112.7(4)	112.6
Pt-N3-N2	118.7(2)	118.3(4)	118.1(4)	119.0
Ausgewählte Torsionswinkel [°]				
C5-N2-N3-Pt1	-1.5(3)	-7.7(7)	-6.7(6)	-11.9
Pt1-N1-C5-N2	-0.2(3)	7.4(7)	6.9(6)	4.3
N3-N2-C5-N1	1.2(3)	0.0(9)	-0.4(8)	4.8
N2-N3-C6-C7	35.6(3)	29.7(9)	31.7(7)	42.2
Ebene (Azo/ koord. Pyr.) <->	36.6	29.4	30.6	47.5
Ebene (unkoord. Pyr.)				

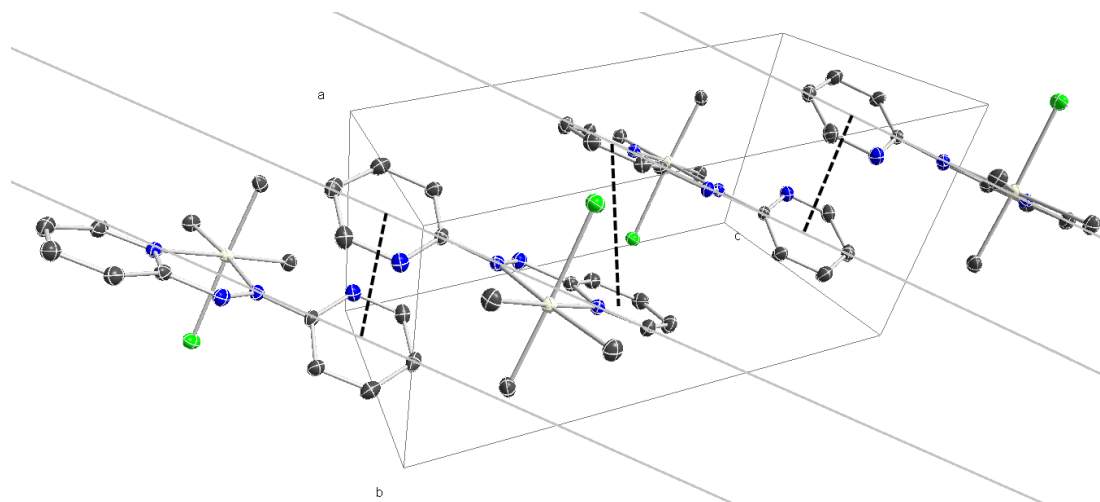


Abbildung 2-8: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung **1** mit je zwei Molekülen pro Elementarzelle, Schichtstruktur (jedes Molekül repräsentiert eine Schicht) und dargestellten π - π -Wechselwirkungen. Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%. Der besseren Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome weggelassen.

Auffallend ist außerdem, dass das Stickstoffzentrum des unkoordinierten Pyridinringes, wie in Kapitel 2.2 diskutiert, tatsächlich in Richtung des Platinzentrums zeigt. Um die sterische Abstoßung zu minimieren, beträgt die Rotation dabei allerdings nicht genau 180° . Stattdessen tritt zwischen dem koordinierten und dem unkoordinierten Pyridinring ein Torsionswinkel von 36.6° im Falle von Verbindung **1** bzw. von circa 30° bei den Verbindungen **2** und **3** auf, wodurch der Ligand nicht vollständig planar vorliegt (Abbildung 2-9).

Die Abnahme dieses Torsionswinkels um etwa 7° ausgehend von der unsubstituierten Verbindung **1** zu den Verbindungen **2** und **3** lässt sich durch die Substituenten erklären. Durch elektronenziehende Reste wird Elektronendichte von der Azogruppe über den gesamten Liganden in Richtung der elektronenziehenden Substituenten verteilt. Dies wird durch begünstigt durch ein möglichst planares π -System. Diese Planarisierung des Liganden in den Verbindungen **2** und **3** führt allerdings zu einer Verschiebung der PtMe_3Cl -Einheit aus der Ligandenebene. In Verbindung **1** ist der aus dem Platinzentrum und dem Liganden aufgespannte Fünfring (Pt-N1-C5-N2-N3) annähernd planar mit Torsionswinkeln C5-N2-N3-Pt1 von -1.6° und Pt1-N1-C5-N2 von -0.2° (vgl. Tabelle 2-2). Trägt der Ligand allerdings einen Substituenten, so ist dieser Ring nicht mehr planar, sondern die PtMe_3Cl -Einheit wird um circa

7 °, entsprechend der Abnahme des vorigen Torsionswinkels, aus der Ebene verschoben (Abbildung 2-9).

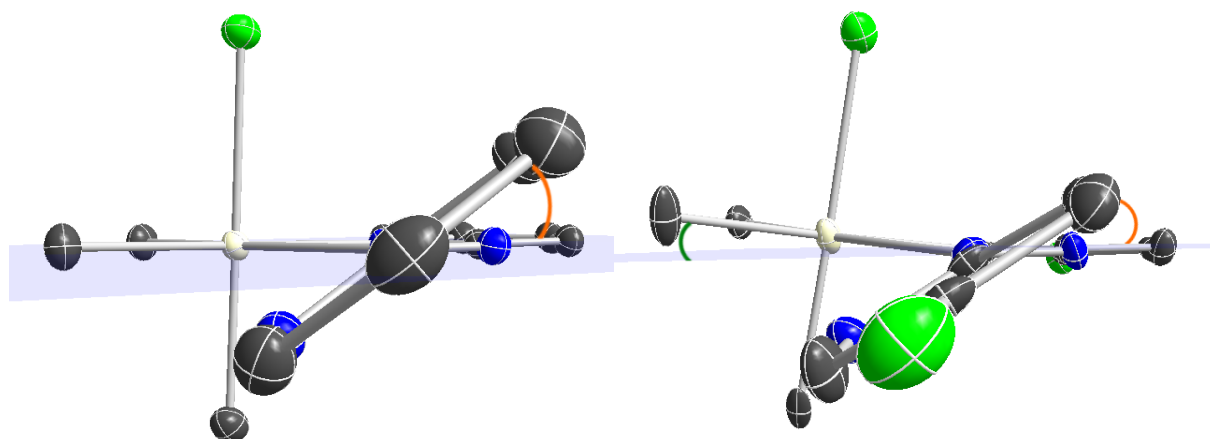


Abbildung 2-9: Molekülstruktur der Verbindung **1** (Pt(abpy)Me₃Cl), links, mit Abbildung des Torsionswinkels (orange). Molekülstruktur der Verbindung **3** (Pt(abpy-Cl)Me₃Cl), rechts, mit Torsionswinkel (orange) und Abbildung der Verschiebung der PtMe₃Cl-Einheit aus der Ligandenebene (grün). Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%. Der besseren Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome weggelassen.

Analog zu den verwandten Verbindungen Pt(abpy)Me₃I^[6,55] und Pt(abpy)Me₃Br^[6,55] ist das Platinzentrum in den Verbindungen **1** – **3** nahezu oktaedrisch koordiniert. Die Abweichung von der perfekten oktaedrischen Koordination ist durch den sterischen Zwang des Liganden bedingt. Wird dieser minimiert, etwa durch Einführung zweier Pyridinliganden wie in Pt(3-BrPy)₂Me₃I^[60] bzw. Pt(Py)₂Me₃I^[41] oder eines NC₄N-Liganden wie in Pt(big)Me₃I^[54] so nähern sich die Bindungswinkel 90 ° an. Auch die Pt-C-Abstände entsprechen den Werten verwandter Verbindungen wie Pt(abpy)Me₃I^[6,55] Pt(abpy)Me₃Br^[6,55] Pt(bptz)Me₃Cl^[54] Pt(bptz)Me₃Br^[54] Pt(bpym)Me₃Br^[54] Pt(bmptz)Me₃I^[54] sowie Pt(DPK)Me₃I^[45] und folgen dem Trend, dass die Pt-C_{13(ax)}-Bindung aufgrund des trans-Einflusses^[61] um circa 0.06 Å länger als die Pt-C_{eq}-Bindungen sind (Tabelle 2-3).

Tabelle 2-3: Ausgewählte Bindungslängen sowie Bisswinkel N-Pt-N der Verbindungen **1** – **3** im Vergleich mit Literaturverbindungen (X=Halogenid).

Verbindung	Literatur	Bindungslängen [Å]							Bisswinkel [°]
		Pt - N _{Pyr}	Pt - N _{Azo} bzw. Pt - N _{Tz}	Pt - X	Pt - C _{eq,1}	Pt - C _{eq,2}	Pt - C _{ax}	N - N	
1	diese Arbeit	2.152(2)	2.182(2)	2.468(1)	2.036(2)	2.045(2)	2.078(2)	1.266(3)	73.5(1)
2	diese Arbeit	2.176(5)	2.204(5)	2.478(2)	2.046(6)	2.054(6)	2.126(7)	1.264(7)	73.3(2)
3	diese Arbeit	2.180(4)	2.195(4)	2.469(2)	2.030(5)	2.043(5)	2.100(5)	1.266(5)	73.5(2)
Pt(abpy)Me ₃ Br	[6,55]	2.162	2.185	2.604	2.048	2.056	2.112	1.267	73.7
Pt(abpy)Me ₃ I	[6,55]	2.152	2.196	2.776	2.055	2.059	2.065	1.264	73.5
Pt(DPK)Me ₃ I	[45]	-	-	2.772	2.049	2.058	2.084	-	87.07
Pt(bptz)Me ₃ Cl	[54]	2.190	2.146	2.466	2.042	2.041	2.117	-	76.6
Pt(bptz)Me ₃ Br	[54]	2.185	2.147	2.592	2.041	2.039	2.150	-	75.9
Pt(bpym)Me ₃ Br	[55]	-	-	2.610	2.042	2.059	2.053	-	76.6
Pt(bptz)Me ₃ I	[54]	2.187	2.128	2.763	2.069	2.035	2.257	-	75.3
Pt(bmptz)Me ₃ I	[54]	2.148	2.169	2.791	2.041	2.044	2.064	-	76.4

DPK: Di-2-pyridylketon, bmptz: 3,6-Bis(2-(4-methylpyridyl))-1,2,4,5-tetrazin, bptz: 3,6-Bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin, bpym: 2,2'-Bipyrimidin

Die Bisswinkel N-Pt-N der Chelatliganden betragen für Pt(abpy)Me₃Cl 73.5(1)°, für Pt(abpy-Br)Me₃Cl 73.3(2)° sowie für Pt(abpy-Cl)Me₃Cl 73.5(2)° und sind somit im Bereich der verwandten Verbindungen Pt(abpy)Me₃Br^[6,55] und Pt(abpy)Me₃I^[6,55] (Tabelle 2-3). Im Vergleich mit Verbindungen anderer NN-Chelatliganden, die ebenfalls mit der PtMe₃X-Einheit (X=Halogenid) einen Fünfring aufspannen (Tabelle 2-3), ist der Bisswinkel allerdings um ca. 3° kleiner.

Die N2-N3 Bindungslängen der Verbindungen **1** – **3** liegen bei etwa 1.265 Å und sind somit nur wenig länger als im freien abpy-Liganden mit 1.246(2) Å.^[62] Die N2-N3 Bindung ist im Vergleich mit den verwandten Verbindungen Pt^{IV}(abpy)⁰Me₃I^[6,55] und Pt^{IV}(abpy)⁰Me₃Br^[6,55] ähnlich lang,

aber deutlich kürzer als in den Verbindungen $(\text{acac})_2\text{Ru}^{\text{III}}(\text{abbt})^{\bullet-}$ ($\text{abbt} = 2,2'$ -Azobis(benzo[d]thiazol), $\text{acac} = \text{Acetylacetonat}$),^[63] $[\{\text{Os}^{\text{II}}(\text{cym})\text{Cl}\}_2(\mu\text{-abpy-Me})^{\bullet-}](\text{PF}_6)_2$ ($\text{cym} = 4\text{-Isopropyltoluol}$),^[64] $[\{\text{Cu}^{\text{I}}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\mu\text{-abcp})^{\bullet-}](\text{PF}_6)$ ($\text{abcp} = 2,2'$ -Azobis(5-chloropyrimidin))^[65] und $[\text{Ru}^{2.5}(\text{acac})_2]_2(\mu\text{-abpy})^{\bullet-}$,^[66] welche N-N Bindungslängen von 1.34 – 1.37 Å aufweisen. Bei der N2–N3 Bindung handelt es sich demnach um eine Doppelbindung und der Ligand liegt in den Verbindungen **1** – **3** in der ungeladenen Form als $(\text{abpy})^0$ vor. Da die Bindung durch die Koordination nur unwesentlich länger wird, deutet dies auf eine sehr schwache Metall- π^* -Rückbindung hin. Dies wird zudem durch die relativ ähnlichen Pt-N1- und Pt-N3-Bindungslängen belegt. Da die Azo-Gruppe ein guter π -Akzeptor und der Pyridin-Stickstoff ein guter σ -Donor ist, wäre zu erwarten, dass die Pt-N_{Azo} Bindung kürzer als die Pt-N_{Pyr} Bindung ist.^[6,51] Aufgrund der sehr schwachen Metall- π^* -Rückbindung ist allerdings in Verbindung **1** die Pt-N_{Azo}-Bindung minimal länger als die Pt-N_{Pyr}-Bindung, bei den Verbindungen **2** und **3** sind die Bindungslängen, unter Berücksichtigung der Standardabweichung, nicht signifikant unterschiedlich.

2.4. Elektronentransferverhalten

2.4.1. Cyclovoltammetrie

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden unter Argonatmosphäre jeweils in einer 0.1 molaren Lösung von Bu_4NPF_6 in Dichlormethan durchgeführt. Als Arbeits- und Gegenelektroden wurden Platinelektroden verwendet, als Referenzelektrode eine Silberelektrode. Die Potentiale wurden gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+) referenziert.

Abbildung 2-10 zeigt das Cyclovoltammogramm der Verbindung **1** bei Raumtemperatur (298 K) sowie bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ (223 K). Während die Verbindung bei Raumtemperatur drei quasireversible Reduktionswellen aufweist, ist das elektrochemische Verhalten bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ deutlich verschieden. Die erste Reduktion ist bei tieferer Temperatur reversibler und die zweite Rückwelle bei -0.57 V ist verschwunden. Zudem fällt die Welle bei -1.50 V weg.

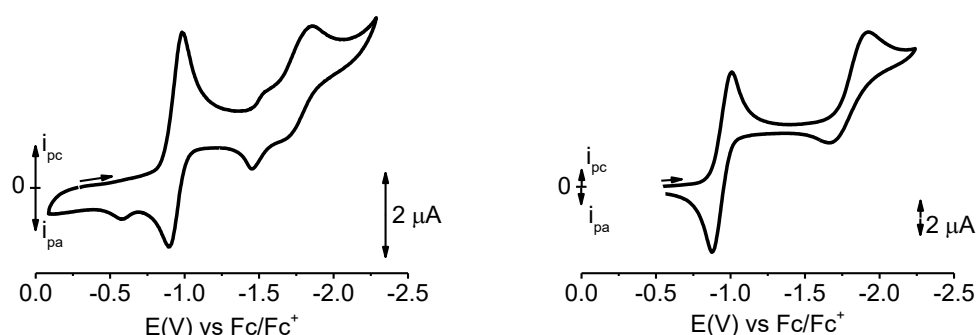


Abbildung 2-10: Cyclovoltammogramm von **1** in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K (links) und 223 K (rechts), Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s , Pt-Elektrode.

Im Vergleich mit den Verbindungen $\text{Pt}(\text{abpy})\text{Me}_3\text{Br}$ ^[6,55] und $\text{Pt}(\text{abpy})\text{Me}_3\text{I}$ ^[6,55] ist das elektrochemische Verhalten der Verbindung **1** ($\text{Pt}(\text{abpy})\text{Me}_3\text{Cl}$) bei Raumtemperatur deutlich reversibler. Im Falle von $\text{Pt}(\text{abpy})\text{Me}_3\text{Br}$ wird erst bei 248 K ^[6,54] ein reversibler Prozess beobachtet, bei $\text{Pt}(\text{abpy})\text{Me}_3\text{I}$ sogar erst bei 223 K .^[54] Das irreversible Verhalten von $\text{Pt}(\text{abpy})\text{Me}_3\text{Br}$ und $\text{Pt}(\text{abpy})\text{Me}_3\text{I}$ bei Raumtemperatur lässt sich, ebenso wie das Vorhandensein der zweiten Rückwelle bei der ersten Reduktion und der zweiten Welle auf die

Abspaltung eines Halogenidions im einfach reduzierten Komplex zurückführen, wie es bereits bei anderen Verbindungen bekannt ist.^[54,55,67] Dass sich bei Verbindung **1** bereits bei Raumtemperatur ein quasireversibler Prozess beobachten lässt, deutet darauf hin, dass die Tendenz zur Abspaltung des Halogenidions vom Chlorokomplex über den Bromokomplex zum Iodokomplex größer wird.

Die Abwesenheit der zweiten Rückwelle nach der ersten Reduktion und der zweiten Welle bei -50 °C für Verbindung **1** bedeutet, dass diese Prozesse Folgeprozesse der Abspaltung des Chloridions sein müssen. Entsprechend kann die zweite Rückwelle als Oxidation des gebildeten $[\text{Pt}(\text{abpy})\text{Me}_3]^{\bullet}$ gedeutet werden ($E_r C_i E_i$ Mechanismus).^[68] Die zweite Reduktionswelle, die bei -50 °C nicht auftaucht, kann folglich als Reduktion des Nebenproduktes interpretiert werden (Abbildung 2-11).

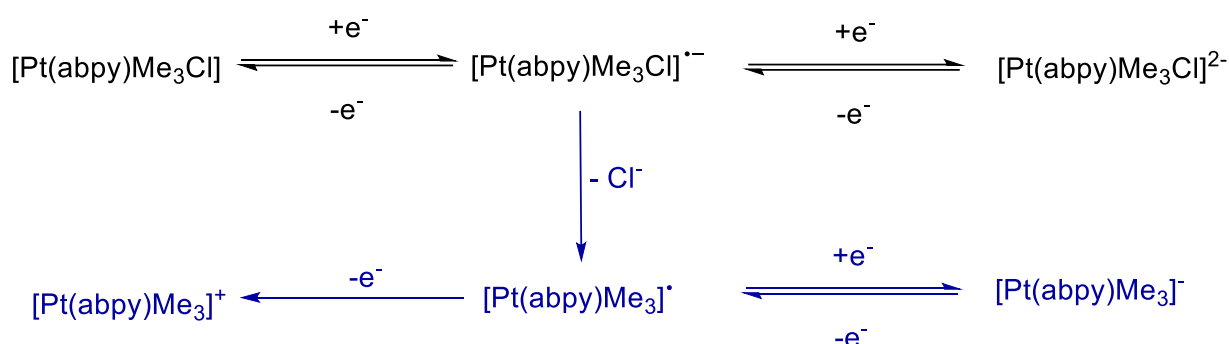


Abbildung 2-11: Redoxschema der Verbindung **1** mit Abspaltung des Chloridions und Folgeprozessen. In blau dargestellt jene Prozesse, die bei -50 °C nicht auftreten.

Die Verbindungen **2 – 4** zeigen ein ähnliches elektrochemisches Verhalten (Abbildung 2-12) mit zwei Reduktionen. Durch die Einführung der elektronenziehenden Liganden wird die Elektronendichte nach der ersten Reduktion besser auf dem gesamten Liganden verteilt, was zu einer geringeren Elektronendichte am Platinzentrum führt und daher die Dissoziation von Cl^- erschwert. Folglich werden keine Folgeprozesse beobachtet und die Reversibilität der zweiten Reduktion nimmt von Verbindung **2** zu Verbindung **4** zu. Durch die Koordination an das Platinzentrum wird die Reduktion des abpy-R erleichtert^[51] und die Reduktionspotentiale der ersten Reduktion aller vier Komplexe treten im Vergleich mit den Reduktionspotentialen des jeweiligen freien Liganden um ca. 0.6 V anodisch verschoben auf. Diese Differenz $\Delta(E_{\text{Komplex}} - E_{\text{Ligand}})$ ist für die zweite Reduktion etwas schwächer ausgeprägt; sie beträgt hier ca.

0.3 – 0.4 V. Bei beiden Prozessen ist $\Delta(E_{\text{Komplex}} - E_{\text{Ligand}})$ für alle Komplexe annähernd identisch, was auf ähnlich starke Metall-Ligand-Wechselwirkungen hindeutet.

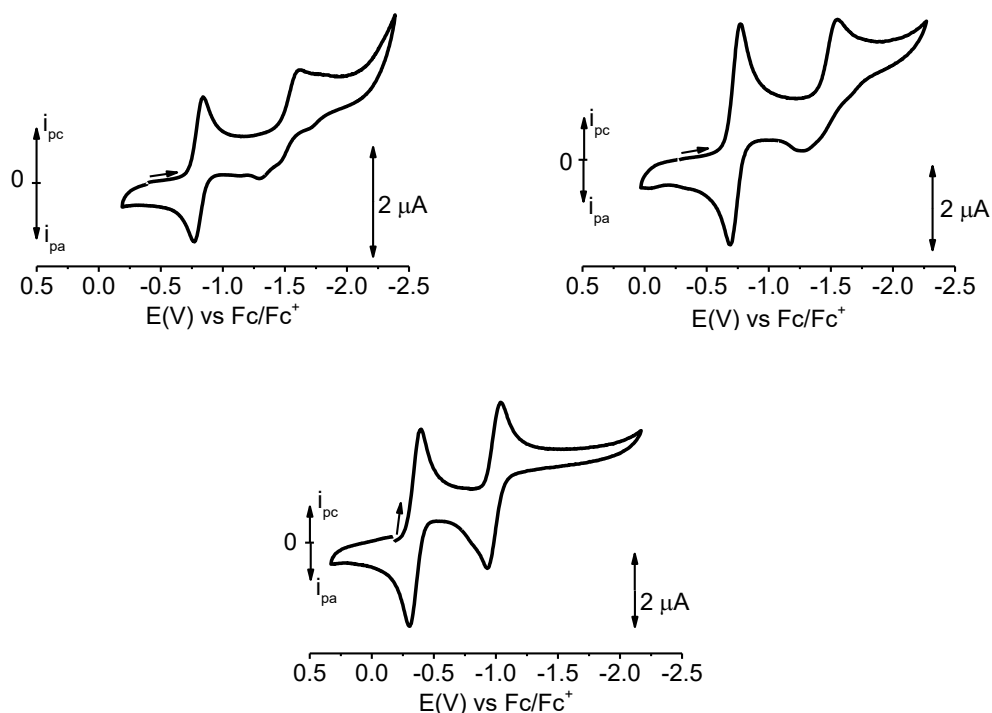


Abbildung 2-12: Cyclovoltammogramme der Verbindungen **2** (oben links), **3** (oben rechts) und **4** (unten) in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Pt-Elektrode.

Durch die Einführung der elektronenziehenden Substituenten wird die Elektronendichte auf der Azobrücke erniedrigt, wodurch beide Reduktionen erleichtert und die Reduktionspotentiale in der Reihenfolge $R = \text{H} < \text{Br} < \text{Cl} \ll \text{CN}$ anodisch verschoben werden (Tabelle 2-4). Die cyanosubstituierte Verbindung **4** hebt sich dabei deutlich ab. Die Reduktionspotentiale der bromo- bzw. chlorosubstituierten Verbindungen **2** und **3** sind im Vergleich mit der unsubstituierten Verbindung **1** um etwa 0.16 V bzw. 0.22 V anodisch verschoben; dagegen weisen die Reduktionspotentiale von Komplex **4** eine anodische Verschiebung von 0.59 V (erste Reduktion) bzw. 0.79 V (zweite Reduktion) auf. Zudem ist die zweite Reduktion von Komplex **4** reversibel, während die zweite Reduktion in den Komplexen **2** und **3** als quasireversibel charakterisiert werden kann. Beide Beobachtungen lassen sich auf den stärker elektronenziehenden $-\text{M}$ -Effekt der Cyanogruppe im Gegensatz zu dem schwächeren $-\text{I}$ -Effekt der Chloro- bzw. Bromosubstituenten zurückführen.

Tabelle 2-4: Elektrochemische Daten der Pt(abpy-R)Me₃Cl Verbindungen **1** – **4** sowie der entsprechenden Liganden (CH₂Cl₂ / 0.1 M Bu₄NPF₆, Platinelektrode, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s).

	Temperatur	1. Reduktion E [V] (ΔE [mV])	2. Reduktion E [V] (ΔE [mV])
abpy ^[64]	298 K	-1.50 (110)	-2.17 (200)
1 - Pt(abpy)Me ₃ Cl	298 K	-0.94 (90)	-1.78 (138)
	223 K	-0.94 (129)	-1.79 (260)
abpy-Br ^[64]	298 K	-1.34 (80)	-1.91 (160)
2 - Pt(abpy-Br)Me ₃ Cl	298 K	-0.80 (78)	-1.61
abpy-Cl ^[64]	298 K	-1.23 (80)	-1.83 (100)
3 - Pt(abpy-Cl)Me ₃ Cl	298 K	-0.73 (91)	-1.55
abpy-CN ^[64]	298 K	-0.95 (80)	-1.43 (100)
4 - Pt(abpy-CN)Me ₃ Cl	298 K	-0.35 (85)	-0.99 (108)

$\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$, $E_{1/2}$ für reversible oder quasireversible Prozesse, E_{pc} bzw. E_{pa} für irreversible Prozesse

2.4.2. X-Band-ESR-Spektroskopie

Durch Einelektronen-Reduktion können die im Grundzustand diamagnetischen Komplexe **1** – **4** in paramagnetische und dadurch potentiell ESR-aktive Komplexe umgewandelt werden. Die Reduktion erfolgte dabei unter Schutzgas entweder chemisch mit Cobaltocen oder elektrochemisch *in situ* mit einer Zweielektrodenanordnung^[69] in 0.1 molarer Bu₄NPF₆/Dichlormethan-Lösung. Simulationen der experimentell erhaltenen Daten wurden mit den Programmen MATLAB® und easyspin^[70] erhalten. Die ESR-Spektren der Verbindung **3** sind in Abbildung 2-13 exemplarisch für alle Verbindungen dargestellt. Alle weiteren Spektren sind im Anhang zu finden; die simulierten Werte finden sich in Tabelle 2-5 und Tabelle 2-6.

Die Verbindungen zeigen bei Raumtemperatur jeweils ein isotropes Signal mit g-Werten von 1.995 (**1**^{•-}) bis 1.998 (**4**^{•-}) (Tabelle 2-5). Da die g-Werte dem Wert des freien Elektrons ($g_e = 2.0023$) sehr nahekommen, deutet dies auf eine hauptsächlich ligandenbasierte Reduktion hin. Die relativ schwachen Platin-Hyperfeinkopplungen von 26 – 28 G belegen zwar einen gewissen Metalleinfluss, aber in Anbetracht der hohen isotropen Kopplungskonstante des Platinzentrums (¹⁹⁵Pt, $I = \frac{1}{2}$, 33.7 % natürliche Häufigkeit, $A_{iso} = 3709 \text{ G}^{71}$)^[72] ist dieser sehr schwach ausgeprägt. Auch die wenig ausgeprägte g-Anisotropie des rhombischen Signals in glasartig erstarrter Lösung ($\Delta g = g_1 - g_3$; vgl. Tabelle 2-6) deutet auf einen sehr geringen Beitrag der Platin-d-Orbitale zum SOMO hin.^[73] Die von Dr. Stanislav Zálíš durchgeführten DFT-Rechnungen für Verbindung **3**^{•-} bestätigen dies. Wie in Abbildung 2-14 dargestellt, liegt die Spindichte im einfach reduzierten Komplex hauptsächlich auf dem Liganden abpy-Cl. Die Spindichte auf dem Platinzentrum beträgt lediglich 1.3 %, was den vorhandenen, aber sehr schwach ausgeprägten Metalleinfluss erklärt. Innerhalb des Liganden ist die Spindichte zwar auf dem gesamten Liganden verteilt, allerdings ist die Azobrücke der Hauptträger. Vergleicht man die Spindichte auf den beiden koordinierten Stickstoffen, so liegt 14 % auf dem Pyridinstickstoff (N1), während 33 % auf dem Azostickstoff (N3) liegt.

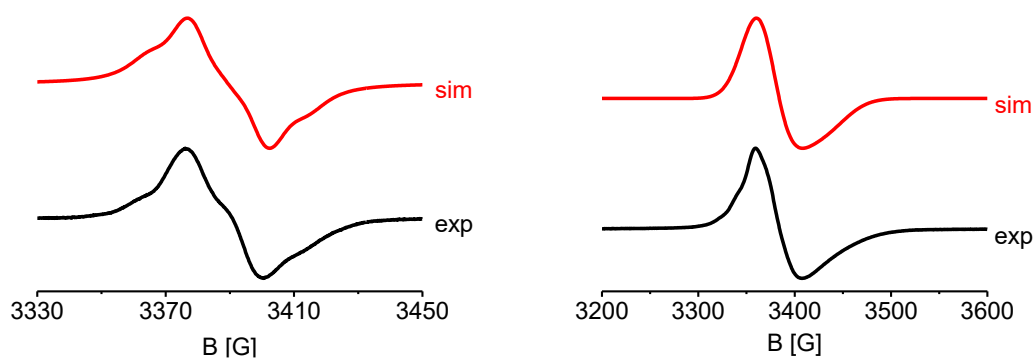


Abbildung 2-13: ESR-Spektren von $3^{\bullet-}$, reduziert mit CoCp_2 in CH_2Cl_2 bei 298 K (links) und 127 K (rechts). Gemessen von Dr. Alexa Paretzki.

Tabelle 2-5: Experimentelle und für Verbindung $3^{\bullet-}$ mittels DFT von Dr. Stanislav Záliš berechnete g-Werte sowie Hyperfeinkopplungskonstanten der Verbindungen $1^{\bullet-}$ - $4^{\bullet-}$ bei 298 K.

	g	$A(^{195}\text{Pt})$ [G]		$A(^{14}\text{N})$ [G]	
		exp.	calc.	exp.	calc.
$1^{\bullet-}$ - $[\text{Pt}(\text{abpy})\text{Me}_3\text{Cl}]^{\bullet-}$	1.995	28		8	
$2^{\bullet-}$ - $[\text{Pt}(\text{abpy-Br})\text{Me}_3\text{Cl}]^{\bullet-}$	1.995	26		10	
$3^{\bullet-}$ - $[\text{Pt}(\text{abpy-Cl})\text{Me}_3\text{Cl}]^{\bullet-}$	1.996	26	- 26.4	8	6.5
$4^{\bullet-}$ - $[\text{Pt}(\text{abpy-CN})\text{Me}_3\text{Cl}]^{\bullet-}$	1.998	27		7	

Tabelle 2-6: Experimentelle und für Verbindung $3^{\bullet-}$ mittels DFT von Dr. Stanislav Záliš berechnete g-Werte der Verbindungen $1^{\bullet-}$ - $4^{\bullet-}$ bei 127 K. $g_{\text{av}} = \frac{g_1 + g_2 + g_3}{3}$

	g_1		g_2		g_3		g_{av}		$g_1 - g_3$
	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	
$1^{\bullet-}$ $[\text{Pt}(\text{abpy})\text{Me}_3\text{Cl}]^{\bullet-}$	2.014		2.007		1.961		1.994		0.053
$2^{\bullet-}$ $[\text{Pt}(\text{abpy-Br})\text{Me}_3\text{Cl}]^{\bullet-}$	2.024		2.002		1.959		1.995		0.065
$3^{\bullet-}$ $[\text{Pt}(\text{abpy-Cl})\text{Me}_3\text{Cl}]^{\bullet-}$	2.007	2.011	2.006	2.008	1.971	1.977	1.995	1.999	0.036
$4^{\bullet-}$ $[\text{Pt}(\text{abpy-CN})\text{Me}_3\text{Cl}]^{\bullet-}$	2.014		2.000		1.978		1.997		0.036

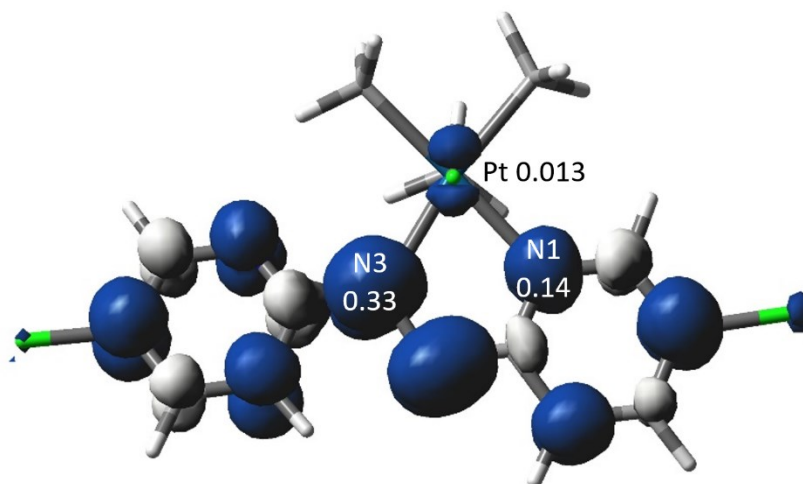


Abbildung 2-14: DFT berechnete Spindichten in Verbindung 3^{2-} . Berechnet von Dr. Stanislav Zálíš.

Zusätzlich zu den Platinkopplungen werden im isotropen Raumtemperatursignal auch Stickstoff-Hyperfeinkopplungen beobachtet. Dabei ist allerdings nur eine Stickstoffkopplung zu $^{14}\text{N}_{\text{AzO}}$ zu sehen. Weitere mögliche Kopplungen zu dem zweiten Azostickstoff sowie den Pyridinstickstoffen liegen unterhalb der Linienbreite und sind daher nicht aufgelöst. Dies ist in Übereinstimmung mit der Literatur, da nur in sehr wenigen Fällen bei abpy-Komplexen überhaupt von aufgelösten Stickstoffkopplungen berichtet wird. In jenen Fällen wird aber ebenfalls nur eine einzige aufgelöste Stickstoffkopplung beobachtet.^[74]

Die Abweichung des g -Wertes von dem g -Wert des freien Elektrons kann durch Mischung des radikalischen Grundzustandes mit höheren angeregten Zuständen erklärt werden. Mit der Stone-Näherung kann der g -Wert als Funktion aus der Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ_k und der Energiedifferenz zwischen dem SOMO (E_0) und dem benachbarten Energielevel (entweder HOMO oder LUMO, E_n) angesehen werden^[72,73] (Formel 2-1).

Formel 2-1: Stone-Näherung

$$g = g_e + \Delta g_s \quad \text{mit} \quad \Delta g_s = -\frac{2}{3} \sum_i \sum_n \sum_{kj} \frac{\langle \Psi_0 | \zeta_k L_{ik} \delta_k | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | L_{ij} \delta_j | \Psi_0 \rangle}{E_n - E_0}$$

Dies führt zu zwei möglichen Fällen: Im ersten Fall findet eine Wechselwirkung mit dem LUMO (Abbildung 2-15, links) statt, wodurch die Energiedifferenz $E_n - E_0$ positiv und der g -Wert im Vergleich mit dem g -Wert des freien Elektrons kleiner wird. Die zweite Möglichkeit ist eine Wechselwirkung mit dem HOMO (Abbildung 2-15, rechts), was zu einer negativen Energiedifferenz und einem größeren g -Wert führt.^[72,73]

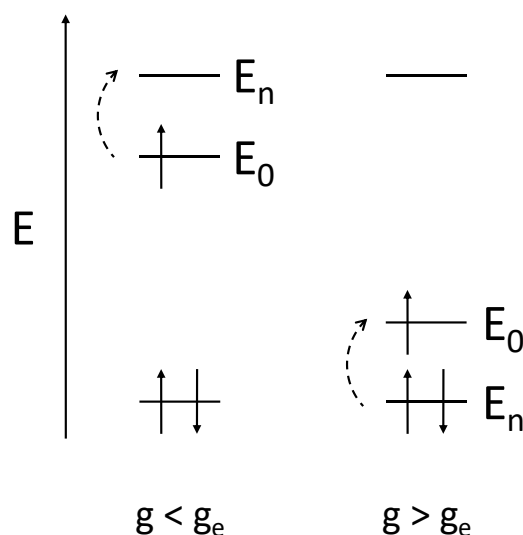


Abbildung 2-15: Energieleveldiagramm für die beiden Fälle $g < g_e$ sowie $g > g_e$

Für die Verbindungen **1** bis **4** mit ihren g -Werten von 1.995 bis 1.998 kann daher geschlossen werden, dass die linke Situation vorherrscht und das SOMO näher am LUMO als am HOMO liegt. Vergleicht man die g -Werte der vier Verbindungen untereinander, so steigen diese von der unsubstituierten Verbindung **1** ($g = 1.995$) zur Verbindung **4** ($g = 1.998$) mit dem stärksten elektronenziehenden Substituenten $-\text{CN}$ an. Da nach Formel 2-1 die Abweichung des g -Wertes Δg_s umgekehrt proportional zur Energiedifferenz $E_n - E_0$ ist, führt eine Vergrößerung der Energiedifferenz (LUMO - SOMO) zu einer geringeren Abweichung und somit zu einem g -Wert, welcher sich dem g -Wert des freien Elektrons annähert. Entsprechend kann aus den ESR-Messungen für die Verbindungen **1** - **4** geschlossen werden, dass die elektronenziehenden Liganden das SOMO energetisch absenken.

2.4.3. UV/Vis-Spektroelektrochemie

Die UV/Vis - spektroelektrochemischen Untersuchungen der Verbindungen wurden in einer OTTLE-Zelle^[75] in 0.1 molarer Bu_4NPF_6 /Dichlormethanolösung durchgeführt. Die Raumtemperaturmessungen der Verbindungen **1** und **3** wurden von Dr. Jan Fiedler aufgenommen. Die Elektronenübergänge der Verbindung **3** wurden von Dr. Stanislav Zálíš berechnet.

Verbindung **1** zeigt dabei, wie zu erwarten (vgl. Kapitel 2.4.1), aufgrund der Dissoziation von Cl^- ein anderes spektroelektrochemisches Verhalten als die Verbindungen **2** - **4**. Die Spektren für Verbindung **1** sind in Abbildung 2-16 bis Abbildung 2-18 dargestellt, die Spektren von Verbindung **3**, zusammen mit den berechneten Spektren, exemplarisch für die Verbindungen **2** - **4** in Abbildung 2-19. Alle weiteren Spektren befinden sich im Anhang.

Grundsätzlich unterscheidet sich die Spektroelektrochemie von Komplex **1** und den Komplexen **2** – **4** hauptsächlich durch das Auftreten des in Kapitel 2.4.1 besprochenen Folgeprozesses, welcher in der OTTLE-Zelle allerdings gegensätzlich zur Cyclovoltammetrie erst nach der zweiten Reduktion auftritt. Wie in Kapitel 2.4.1 besprochen, lässt sich dieser Prozess als Reduktion des gebildeten Folgeproduktes $[\text{Pt}(\text{abpy})\text{Me}_3]^+$ interpretieren. Um dies zu verifizieren, wurden Tieftemperaturmessungen bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt (Abbildung 2-16 bis Abbildung 2-17, rechte Seite). Aufgrund der tiefen Temperatur wird die Dissoziation von Cl^- verlangsamt. Bei diesen Messungen tritt dieser Prozess dann nicht mehr auf, was die in Kapitel 2.4.1 getroffene Annahme, dass es sich dabei um eine Reduktion des Folgeproduktes handelt, bestätigt.

Das UV/Vis-spektroelektrochemische Verhalten der vier Verbindungen ist dem Verhalten der freien Liganden sehr ähnlich.^[64] Die Lage der Übergänge sowie das Entstehen oder Verschwinden neuer Banden während beider Reduktionen stimmt qualitativ überein.^[64] Entsprechend ist der Metallanteil der Orbitale, welche an den im Folgenden besprochenen Übergängen beteiligt sind, als relativ schwach anzusehen und damit verbunden ebenfalls die Metall-Ligand-Wechselwirkung.

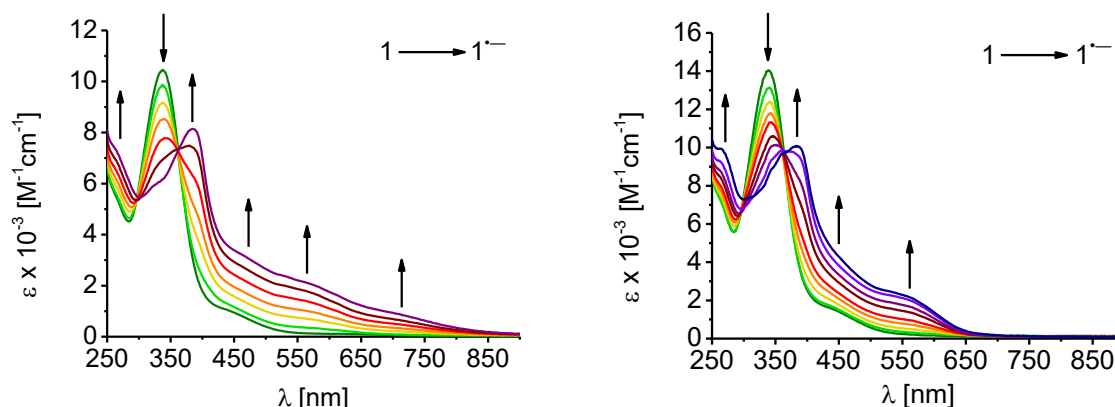


Abbildung 2-16: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von **1** in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 in einer OTTLE-Zelle^[75]. Links: bei 298 K, gemessen von Dr. Jan Fiedler; rechts: bei 223 K.

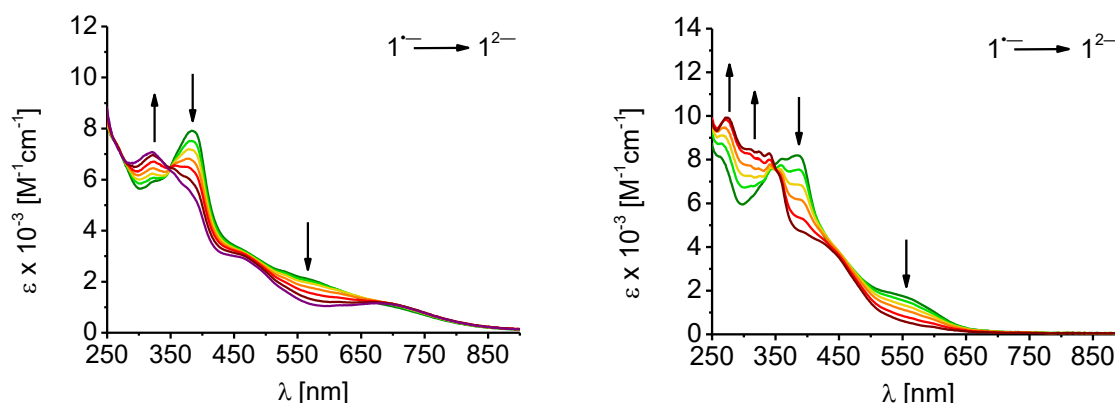


Abbildung 2-17: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von $1^{\bullet-}$ in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 in einer OTTLE-Zelle^[75]. Links: bei 298 K, gemessen von Dr. Jan Fiedler; rechts: bei 223 K.

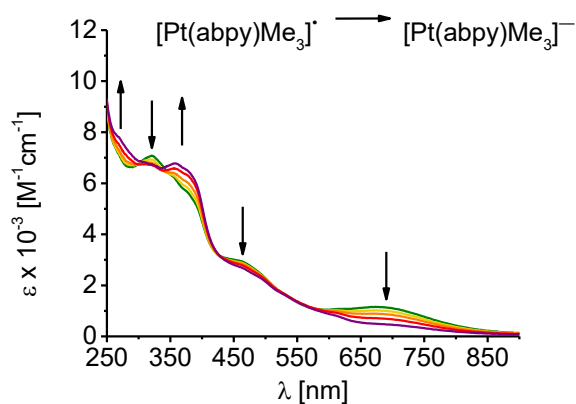


Abbildung 2-18: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion des Folgeproduktes $[\text{Pt}(\text{abpy})\text{Me}_3]^+$ in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K in einer OTTLE-Zelle^[75]. Gemessen von Dr. Jan Fiedler.

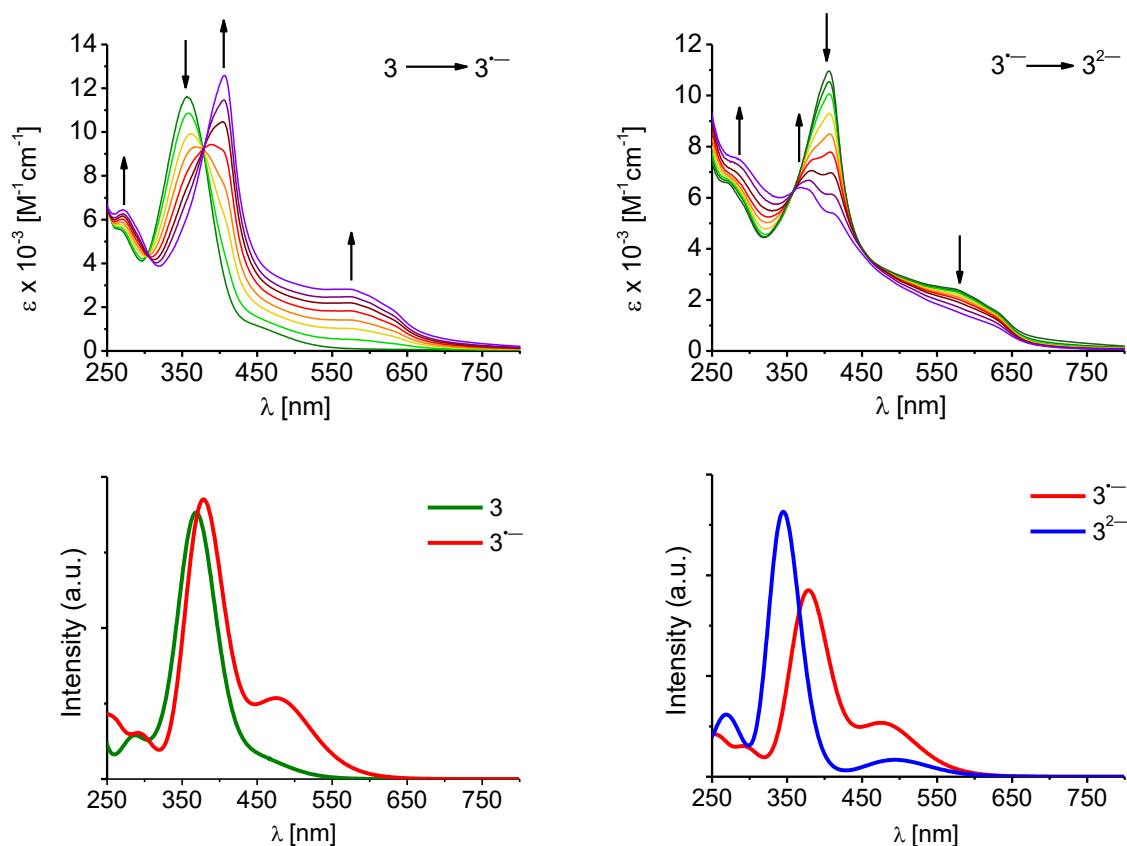


Abbildung 2-19: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung der Verbindung **3** in CH_2Cl_2 mit $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei 298 K in einer OTTE-Zelle^[75]. Oben links: Reduktion von **3**, gemessen von Dr. Jan Fiedler; oben rechts: Reduktion von $\mathbf{3}^{\bullet-}$, gemessen von Dr. Jan Fiedler; unten links: TD-DFT berechnetes elektronisches Spektrum von **3** (grün) und $\mathbf{3}^{\bullet-}$ (rot), berechnet von Dr. Stanislav Zálíš; unten rechts: TD-DFT berechnetes elektronisches Spektrum von $\mathbf{3}^{\bullet-}$ (rot) und $\mathbf{3}^{2-}$ (blau), berechnet von Dr. Stanislav Zálíš.

Alle Verbindungen zeigen im Neutralzustand eine intensive Charge-Transfer-Bande bei etwa $340 - 360 \text{ nm}$ (Tabelle 2-7), die während der Reduktion reversibel bathochrom verschoben wird. Die TD-DFT Berechnungen von Dr. Stanislav Zálíš zeigen, dass sich diese Bande aus drei Übergängen zusammensetzt (Tabelle 2-8 und Abbildung 2-21), die gemeinsam als MLCT (Metall-Ligand-Charge-Transfer) $d(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{abpy})$, gemischt mit Intraligand-Übergängen (ILCT) charakterisiert werden können.

Die schwache Bande bei etwa $450 - 510 \text{ nm}$ kann einem XLCT-Übergang (Halogenid-Ligand-Charge-Transfer),^[7,76] gemischt mit den erwarteten^[6] SBLCT-Übergängen zugeordnet werden. Dabei wird Elektronendichte zum einen aus dem HOMO-1-Orbital ($p_{\pi^*}(\text{Cl}) + d_{\pi^*}(\text{Pt})$), zum anderen aus der $\sigma(\text{Pt-C}_{11})$ -Bindung (HOMO-2 und HOMO-4) in das LUMO ($\pi^*(\text{abpy})$) übertragen. Letzteres ist unerwartet, da hier laut TD-DFT-Rechnungen die äquatoriale $\sigma(\text{Pt-}$

C_{11}) -Bindung in den SBLCT-Übergang involviert ist, während in der Literatur stets von einem $\sigma(\text{Pt}-C_{ax}) \rightarrow \pi^*(\text{Ligand})$ SBLCT^[7,71,76-78] berichtet wird.

Der Einfluss der elektronenziehenden Substituenten auf diese Bande bewirkt eine bathochrome Verschiebung der Übergänge von 445 nm (Verbindung **1**) zu 510 nm (Verbindung **4**). Dies ist in Übereinstimmung mit der in Kapitel 2.4.2 besprochenen Beobachtung, dass die Substituenten das LUMO (im einfach reduzierten Komplex das SOMO) energetisch absenken, wodurch die genannten Übergänge energieärmer werden. Die Energie dieser Bande korreliert dabei mit der Potentialdifferenz $E_{\text{ox1}} - E_{\text{red1}}$ (vgl. Kapitel 3.4.4). Auch wenn die Oxidation bei den vorliegenden Komplexen jeweils außerhalb des Lösungsmittelfensters liegt, kann die Größenordnung des Wertes dennoch unter Verwendung des positiven Randpotentials von 1.7 V des Lösungsmittelfensters von Dichlormethan^[68] als E_{ox} abgeschätzt werden. Bei allen Verbindungen stimmen die beiden Werte sehr gut miteinander überein, z.B. Komplex **1** mit 445 nm \cong 2.79 eV und $E_{\text{ox1}} - E_{\text{red1}} > 2.64$ V oder Komplex **4** mit 510 nm \cong 2.43 eV und $E_{\text{ox1}} - E_{\text{red1}} > 2.05$ V.

Aus den Wellenlängen der XLCT/SBLCT-Bande können auch die Beträge der energetischen Absenkung durch die verschiedenen Substituenten ermittelt werden. Von Verbindung **1** zu Verbindung **2** findet durch die Einführung des Bromidsubstituenten eine Absenkung des LUMOs um $\Delta E_1 = 0.15$ eV statt. Wie in Abbildung 2-20 ersichtlich, liegen die LUMOs der Verbindungen **2** und **3** energetisch fast auf einer Ebene, der energetische Einfluss von Bromid und Chlorid ist also ähnlich groß. Ein deutlich größerer Sprung um $\Delta E_2 = 0.24$ eV liegt dagegen zwischen Komplex **3** und Komplex **4**, da die Cyanofunktion aufgrund ihrer π -Akzeptorfähigkeit einen deutlich stärkeren elektronenziehenden Charakter hat.

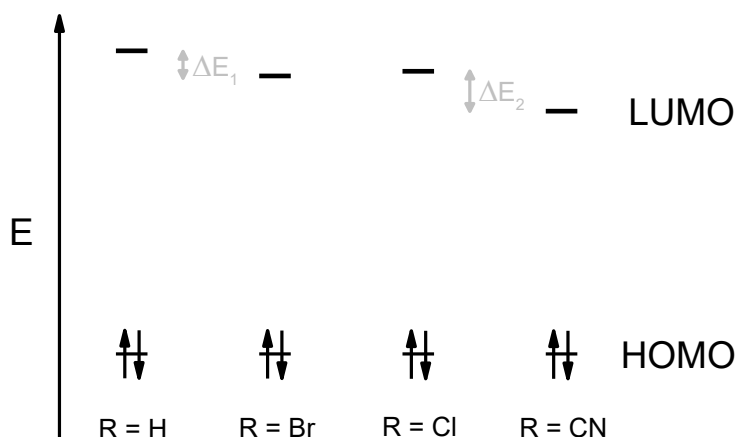


Abbildung 2-20: Energielevelldiagramm mit HOMO und LUMO der Komplexe 1 – 4.

Betrachtet man allerdings die Extinktionskoeffizienten, so ist kein Trend in Abhängigkeit der Substitution zu beobachten. Im Falle der schwachen SBLCT-Übergänge bei $\text{Pt}(\text{abpy})\text{Me}_3\text{Br}$ wurden eine große Energiedifferenz sowie eine schlechte Überlappung der Orbitale als Gründe angenommen.^[6] In Anbetracht der beobachteten Energieabsenkung des LUMOs scheinen allerdings nicht die Energiedifferenz, sondern die Orbitalgeometrien entscheidend zu sein. Dafür spricht die in Kapitel 2.3 beobachtete Verschiebung der PtMe_3Cl -Einheit aus der Ligandenebene, wodurch die $\sigma(\text{Pt-C})$ -Bindung und die $\pi^*(\text{abpy})$ -Orbitale nicht mehr in einer Ebene liegen.

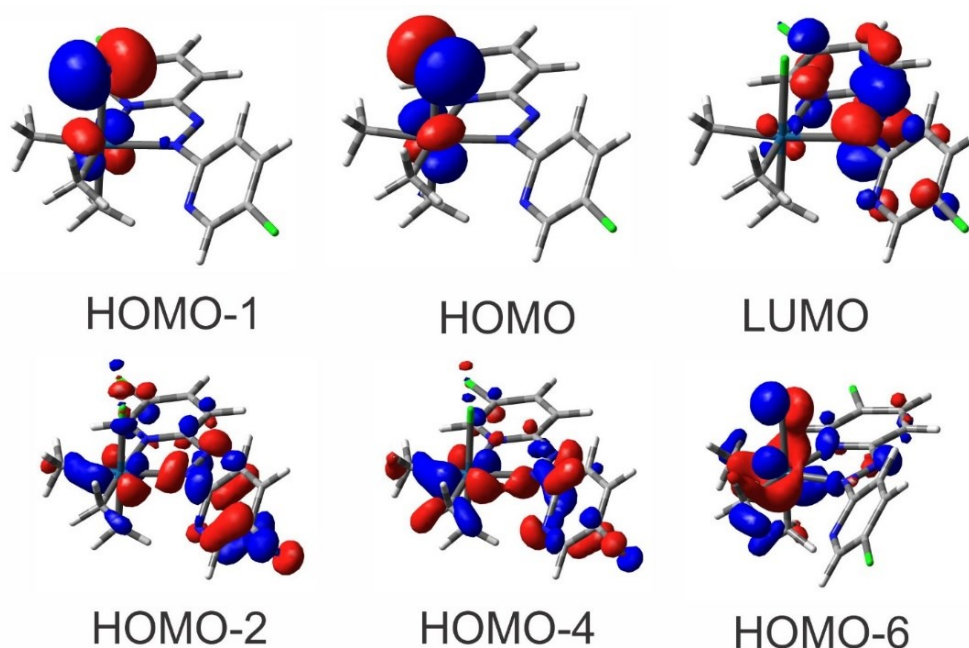


Abbildung 2-21: Molekülorbitale von $[\text{Pt}(\text{abpy-Cl})\text{Me}_3\text{Cl}]$. Berechnet von Dr. Stanislav Záliš.

Während der ersten Reduktion verschiebt sich die intensive MLCT/ILCT-Bande bei etwa 340 – 360 nm für alle vier Verbindungen jeweils um etwa 40 nm bathochrom. Dies ist das Resultat eines geringeren ILCT – Anteils (Tabelle 2-8 und Abbildung 2-22), wodurch die Bande im reduzierten Komplex hauptsächlich als MLCT beschrieben werden kann.

Bei der Reduktion entsteht zudem eine neue Bande bei etwa 550 – 600 nm. Die TD-DFT-Rechnungen zeigen, dass dabei Elektronendichte vom β HOMO in das β LUMO übertragen wird (Tabelle 2-8 und Abbildung 2-22), und somit kann die Bande als ILCT klassifiziert werden, zusammen mit einem gewissen MLCT-Beitrag.

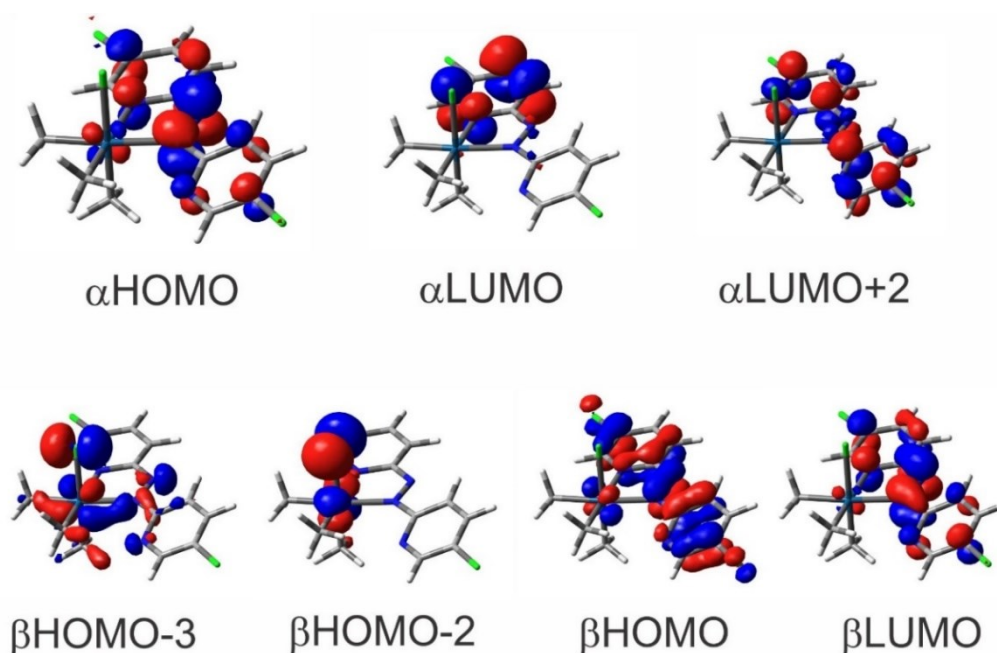


Abbildung 2-22: Molekülorbitale von $[\text{Pt}(\text{abpy-Cl})\text{Me}_3\text{Cl}]^+$. Berechnet von Dr. Stanislav Zálíš.

Im Laufe der zweiten Reduktion nimmt bei allen Verbindungen der ILCT/MLCT-Übergang bei etwa 550 – 600 nm deutlich ab, verschwindet aber nicht komplett. Der MLCT-Beitrag verschwindet, und der Übergang kann nun einem reinen ILCT zugeordnet werden.

Die neu entstehende Bande im Bereich 350 – 420 nm entsteht durch ILCT-Übergänge vom besetzten π^* -Molekülorbital des abpy-Liganden in höher liegende $\pi^*(\text{abpy})$ -Molekülorbitale, gemischt mit Ligand-Metall-Charge-Transfer (LMCT) $\pi^*(\text{abpy}) \rightarrow d(\text{Pt})$ (Tabelle 2-8 und Abbildung 2-23).

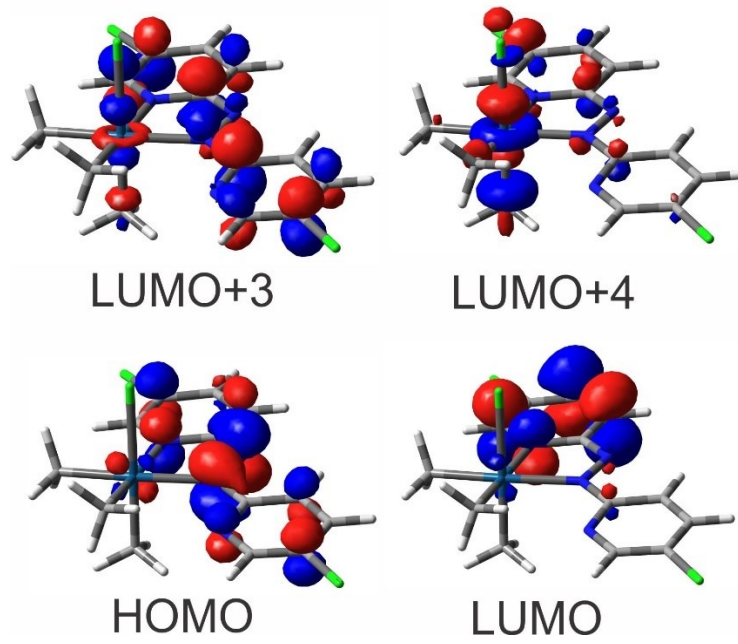


Abbildung 2-23: Molekülorbitale von $[\text{Pt}(\text{abpy-Cl})\text{Me}_3\text{Cl}]^{2-}$. Berechnet von Dr. Stanislav Zálíš.

Tabelle 2-7: Charge-Transfer-Absorptionsmaxima λ (nm) der verschiedenen Oxidationsstufen der Verbindungen **1** – **4** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$, soweit nicht anders angegeben bei Raumtemperatur.

Verbindung		λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$])
1 [Pt(abpy)Me ₃ Cl]	298 K	338 (10400), 445 (1000)
	223 K	338 (14000), 445 sh (1500)
1^{•-} [Pt(abpy)Me ₃ Cl] ^{•-}	298 K	265 sh (7300), 328 sh (6000), 385 (8100), 465 sh (3200), 565 sh (2100), 715 sh (860)
	223 K	265 sh (9900), 343 sh (8800), 385 (1000), 450 sh (4300), 550 sh (2300)
1²⁻ [Pt(abpy)Me ₃ Cl] ²⁻	298 K	320 (7100), 380 sh (5500), 465 sh (2900), 690 (1150)
	223 K	274 (9900), 310 (8500), 324(8400), 340(8300), 350 sh (7300), 450 sh (3800)
1³⁻ [Pt(abpy)Me ₃ Cl] ³⁻	298 K	270 sh (7700), 320 sh (6700), 359 (6700), 378 sh (6500), 465 sh (2700), 690 sh (480)
2 [Pt(abpy-Br)Me ₃ Cl]		275 (5000), 362 (12300), 470 sh (1200)
	2^{•-} [Pt(abpy-Br)Me ₃ Cl] ^{•-}	275 (6200), 408 (11300), 580 sh (2600)
	2²⁻ [Pt(abpy-Br)Me ₃ Cl] ²⁻	285 sh (4200), 320 sh (4200), 340 sh (4500), 355 (4900), 370 (5000), 408 (4800), 470 sh (2300), 580 sh (1000)
3 [Pt(abpy-Cl)Me ₃ Cl]	exp.	265 sh (6450), 357 (11600), 465 sh (980)
	calc.	354 (0.168), 372 (0.471), 454 (0.039)
3^{•-} [Pt(abpy-Cl)Me ₃ Cl] ^{•-}	exp.	270 sh (6450), 406 (12600), 575 sh (2800)
	calc.	380 (0.203), 390 (0.179), 477 (0.180), 520 (0.015)
3²⁻ [Pt(abpy-Cl)Me ₃ Cl] ²⁻	exp.	285 sh (7500), 370 (6400), 411 sh (5400), 575 sh (1500)
	calc.	345 (0.905), 369 (0.049), 409 (0.006), 496 (0.058)
4 [Pt(abpy-CN)Me ₃ Cl]		340 (8700), 510 sh (1200)
	4^{•-} [Pt(abpy-CN)Me ₃ Cl] ^{•-}	320 (5000), 438 (10200), 545 sh (2500), 650 sh (1000)
	4²⁻ [Pt(abpy-CN)Me ₃ Cl] ²⁻	306 (5000), 320 sh (4800), 414 (10800), 660 sh (300)

Tabelle 2-8: Energetisch niedrigste Übergänge von 3^n mit Oszillatorstärken über 0.005. Berechnet mittels TD-DFT (PBE0/PCM-CH₂Cl₂) von Dr. Stanislav Záliš.

Hauptanteil (%)	Übergangs- energie eV (nm)	Oszillatorstärke	exp. Abs.- maximum eV (nm)	mol. Extinktion (M ⁻¹ cm ⁻¹)
n = 0				
84 (HOMO-1 → LUMO)	2.55 (485)	0.010	2.67 (465)	980
50 (HOMO-2 → LUMO) 27 (HOMO-4 → LUMO)	2.73 (454)	0.038		
27 (HOMO-6 → LUMO)	3.27 (379)	0.043	3.47 (357)	11600
35 (HOMO-4 → LUMO) 30 (HOMO-2 → LUMO) 20 (HOMO-6 → LUMO)	3.33 (372)	0.471		
60 (HOMO-6 → LUMO)	3.50 (354)	0.168		
n = -1				
90 (αHOMO → αLUMO)	2.38 (520)	0.016	2.16 (575)	2800
82 (βHOMO → βLUMO)	2.60 (477)	0.180		
38 (αHOMO → αLUMO+2) 82 (βHOMO-2 → βLUMO)	3.18 (390)	0.179	3.05 (406)	12600
63 (βHOMO-2 → βLUMO)	3.26 (380)	0.203		
58 (βHOMO-3 → βLUMO)	3.33 (372)	0.325		
n = -2				
98 (HOMO → LUMO)	2.49 (496)	0.059	2.16 (575)	1500
34 (HOMO → LUMO+3) 58 (HOMO → LUMO+4)	3.36 (369)	0.046	3.35 (370)	6400
60 (HOMO → LUMO+3) 35 (HOMO → LUMO+4)	3.60 (345)	0.905		
90 (HOMO → LUMO+5)	3.70 (335)	0.041		

2.4.4. IR-Spektroelektrochemie

Aufgrund der vorhandenen IR-aktiven CN-Substituenten wurden bei Verbindung **4** IR-Spektroelektrochemie-Messungen durchgeführt. Die Messungen wurden in einer OTTLE-Zelle^[75] in einer 0.1 molaren Bu₄NPF₆/Dichlormethanlösung durchgeführt.

Dabei weist die Verbindung **4** die gleichen charakteristischen IR-Banden wie der freie Ligand abpy-CN^[64] auf. Bei 2240 cm⁻¹ ist die charakteristische Bande der Nitrilgruppe schwach ausgeprägt zu beobachten; bei 1585 cm⁻¹ befindet sich, schwach ausgeprägt, die -N=N-Streckschwingungsbande.

Auch die IR-Spektroelektrochemie verläuft analog zu der IR-SEC des freien Liganden.^[64] Während der ersten Reduktion (Abbildung 2-24) verschiebt sich die Streckschwingung der Nitrilgruppe von 2240 cm⁻¹ auf 2215 cm⁻¹ und wird dabei deutlich intensiver. Im freien Ligand wurde dies auf eine geringfügige Verringerung der Bindungsordnung durch mesomere Effekte^[64] zurückgeführt. Im Laufe der ersten Reduktion entstehen die charakteristischen Pyridinschwingungen^[79] bei 1595 cm⁻¹, wodurch die -N=N-Streckschwingung bei 1585 cm⁻¹ überlagert werden.

Tabelle 2-9: CN und NN-Schwingungen der verschiedenen Oxidationszustände von Verbindung **4** sowie des freien Liganden,^[64] gemessen in CH₂Cl₂ mit 0.1 M Bu₄NPF₆ bei 298 K in einer OTTLE-Zelle^[75].

	Literatur	ν [cm ⁻¹]	
abpy-CN	^[64]	2236	1580
4 - [Pt(abpy-CN)Me ₃ Cl]	diese Arbeit	2240	1585
abpy-CN ^{•-}	^[64]	2200	1580, 1565
4 ^{•-} - [Pt(abpy-CN)Me ₃ Cl] ^{•-}	diese Arbeit	2215, 2200(sh)	1595, 1580, 1575
abpy-CN ²⁻	^[64]	2180, 2200 (sh)	1590, 1560 (sh)
4 ²⁻ - [Pt(abpy-CN)Me ₃ Cl] ²⁻	diese Arbeit	2215, 2190	1595, 1580

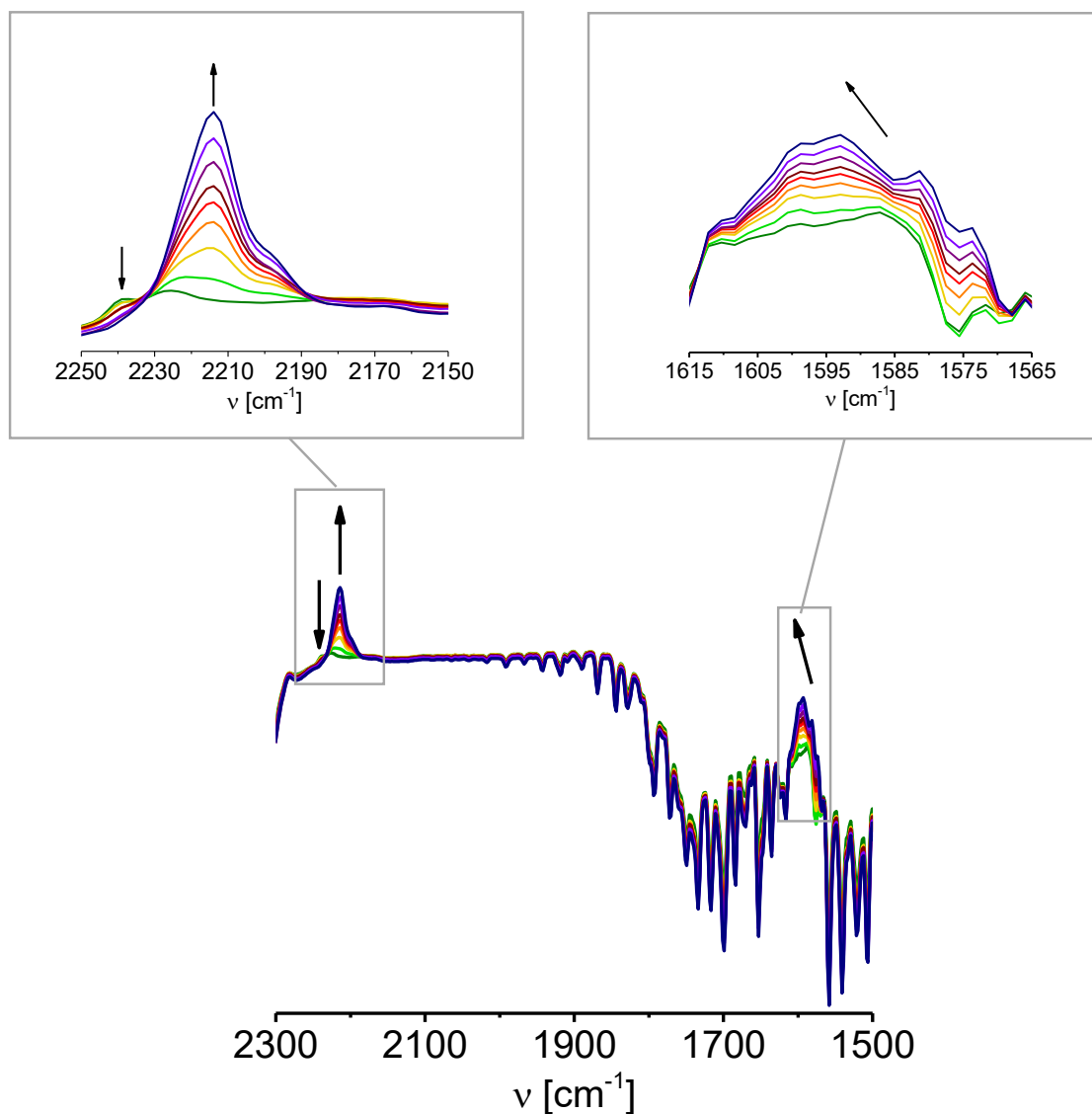


Abbildung 2-24: IR-spektroelektrochemische Untersuchung der ersten Reduktion der Verbindung **4** in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K in einer OTTLE-Zelle^[75], links: CN-Schwingung, rechts: NN-Streckschwingung.

Auch die zweite Reduktion verläuft annähernd analog zum freien Liganden^[64] (Abbildung 2-25). Die Streckschwingung der Nitrilgruppe verschiebt sich nochmals in Richtung geringerer Energie von 2215 cm^{-1} auf 2190 cm^{-1} . Die Schwingungen der Pyridinringe bei 1595 cm^{-1} gewinnen an Intensität.

Da das IR-spektroelektrochemische Verhalten des Komplexes **4** dem Verhalten des Liganden sehr ähnlich ist, bekräftigt dies die Beobachtung aus den Kapiteln 2.4.2 und 2.4.3, dass die beiden Reduktionen vorwiegend am Liganden stattfinden.

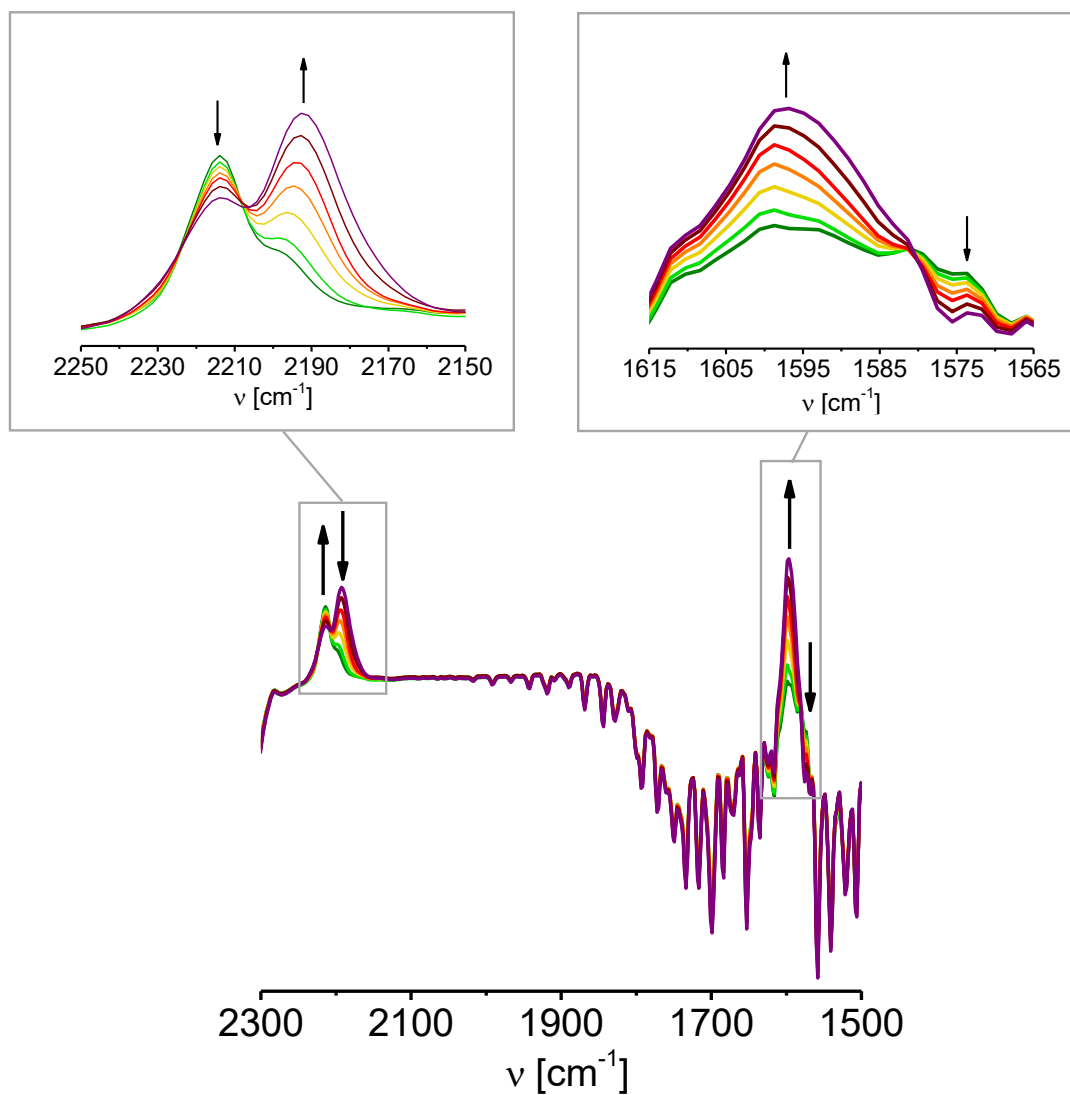


Abbildung 2-25: IR-spektroelektrochemische Untersuchung der zweiten Reduktion der Verbindung **4** in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K in einer OTTLE-Zelle^[75], links: CN-Schwingung, rechts: NN-Streckschwingung.

2.5. Zusammenfassung

Die Verbindungen Pt(abpy)Me₃Cl (**1**), Pt(abpy-Br)Me₃Cl (**2**), Pt(abpy-Cl)Me₃Cl (**3**) und Pt(abpy-CN)Me₃Cl (**4**) wurden hergestellt und charakterisiert. Aufgrund der Einführung des Chloridions als Co-Ligand konnte die von Dogan begonnene Serie aus Pt(abpy)Me₃I und Pt(abpy)Me₃Br^[55] durch Pt(abpy)Me₃Cl (**1**) vervollständigt werden. Durch die für **1** – **3** erhaltenen Kristallstrukturen und die charakteristischen Bindungslängen N-N von ca. 1.265 Å wurde belegt, dass die Verbindungen im Neutralzustand als Pt^{IV}(abpy-R)⁰Me₃Cl vorliegen.

Mittels Cyclovoltammetrie wurde gezeigt, dass Komplexe mit dem PtMe₃Cl-Fragment im Vergleich mit PtMe₃I- und PtMe₃Br-Verbindungen erhöhte Reversibilität der Reduktionsprozesse schon bei Raumtemperatur aufweisen. Die Einführung elektronenziehender Substituenten in den Komplexen **2** – **4** erhöht die Reversibilität zusätzlich; alle Verbindungen können bei Raumtemperatur zweifach reversibel bzw. quasireversibel reduziert werden. Bei Verbindung **1** treten allerdings Folgeprozesse auf, welche auf die Abspaltung des Chloridions zurückzuführen sind. Durch Tieftemperaturmessungen konnten diese zurückgedrängt werden.

Durch ESR-Spektroskopie, TD-DFT-Rechnungen, UV/Vis- und IR-Spektroelektrochemie sowie dem Vergleich der Pt(IV)-Komplexe mit den freien Liganden konnte gezeigt werden, dass die Reduktionen ligandenbasiert ablaufen. Die TD-DFT-Rechnungen zeigen, dass die Elektronendichte dabei zwar zu einem gewissen Teil über den ganzen Liganden verteilt wird, der Hauptanteil aber auf der Azobrücke liegt.

Wie in der Einleitung erwähnt, diente die Einführung der elektronenziehenden Substituenten unter anderem der Klärung der für Pt(abpy)Me₃Br beobachteten schwachen SBLCT-Übergänge und der damit einhergehenden Fragestellung, ob dies, wie von Dogan et al. für Pt(abpy)Me₃Br postuliert^[6], auf eine große Energiedifferenz sowie eine schlechte Überlappung der Orbitale ($\sigma(\text{Pt-C})$ und $\pi^*(\text{abpy})$) zurückgeführt werden kann.

Durch die ESR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass für alle Verbindungen die Metall-Ligand-Wechselwirkungen ziemlich schwach ausgeprägt sind, da trotz der hohen isotropen Kopplungskonstante des Platinzentrums nur relativ geringe ¹⁹⁵Pt-Hyperfeinkopplungen

beobachtet wurden (26 – 28 G). Zudem zeigen die Verbindungen in glasartig erstarrter Lösung eine wenig ausgeprägte g-Anisotropie, was den sehr geringen Beitrag der Platin-d-Orbitale zum SOMO ebenfalls belegt. Durch DFT-Rechnungen an Verbindung **3** wurde bestätigt, dass die Spindichte im einfach reduzierten Komplex hauptsächlich auf dem Liganden abpy-Cl liegt und lediglich 1.3 % der Spindichte dem Metallzentrum zugeordnet werden können.

Die elektronenziehenden Substituenten bewirken einen Anstieg des isotropen g-Wertes von $g = 1.995$ für die unsubstituierte Verbindung **1** zu $g = 1.998$ bei Verbindung **4** mit dem stärksten elektronenziehenden Substituenten –CN. Mithilfe der Stone-Näherung lässt sich daraus eine energetische Absenkung des SOMOs durch die elektronenziehenden Substituenten in der Reihenfolge $-\text{Br} < -\text{Cl} < -\text{CN}$ ableiten.

Folgeprozesse infolge der Abspaltung des Chloridions bei Verbindung **1** konnten auch in der UV/Vis-Spektroelektrochemie durch Tieftemperaturmessungen verlangsamt werden. Alle Verbindungen zeigen im Neutralzustand zwei charakteristische Banden: eine intensive MLCT/ILCT-Bande bei etwa 340 - 360 nm sowie eine schwache XLCT/SBLCT-Bande bei etwa 450 – 510 nm. Der SBLCT-Übergang involviert hier allerdings die äquatoriale $\sigma(\text{Pt}-\text{C}_{11})$ – Bindung, während die Literatur von einem $\sigma(\text{Pt}-\text{C}_{\text{ax}}) \rightarrow \pi^*(\text{Ligand})$ SBLCT^[7,71,76–78] berichtet.

Der bei der ESR-Spektroskopie beobachtete Effekt der energetischen Absenkung des SOMOs durch die elektronenziehenden Substituenten zeigt sich auch in der UV/Vis-Spektroelektrochemie beim XLCT/SBLCT-Übergang, welcher durch die energetische Absenkung energieärmer und dadurch bathochrom von 445 nm (Verbindung **1**) zu 510 nm (Verbindung **4**) verschoben wird. Daraus lässt sich folgende Energieniveaus für die LUMOs ableiten: $E_{\text{LUMO},-\text{H}} > E_{\text{LUMO},-\text{Br}} \approx E_{\text{LUMO},-\text{Cl}} > E_{\text{LUMO},-\text{CN}}$. Die Intensität dieses Überganges ist allerdings unabhängig von der Substitution, was impliziert, dass die Energiedifferenz der Orbitale nicht der dominierende Faktor für die schwachen Interaktionen ist. Stattdessen scheint die schlechte Überlappung der Orbitale der Ursprung zu sein. Dafür spricht die Verschiebung der PtMe_3Cl -Einheit aus der Ligandenebene, welche bei den substituierten Verbindungen beobachtet wird, wodurch die $\sigma(\text{Pt}-\text{C})$ -Bindung und die $\pi^*(\text{abpy})$ -Orbitale nicht mehr in einer Ebene liegen, sondern um ca. 7 °verkippt zueinander stehen (Abbildung 2-26).

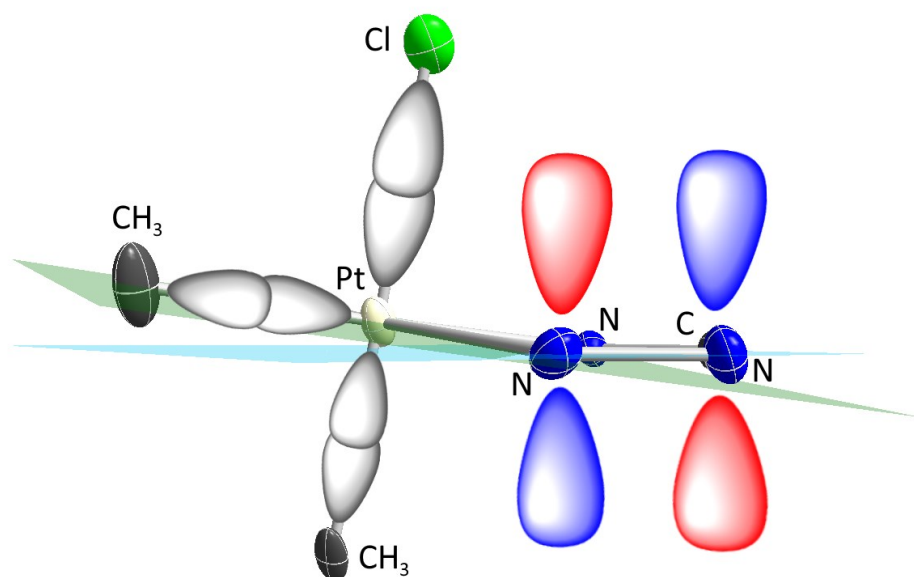


Abbildung 2-26: Darstellung der $\sigma(\text{Pt-C})$ - bzw. $\sigma(\text{Pt-Cl})$ -Bindungen (in grau) sowie des LUMOs (siehe Kapitel 2.4.3). Der besseren Übersichtlichkeit halber wurden der Ligand sowie das LUMO auf die koordinierende NCNN-Einheit reduziert. Das LUMO steht senkrecht zu der Ligandenebene, in hellblau dargestellt. Die $\sigma(\text{Pt-C}_{\text{ax}})$ - bzw. $\sigma(\text{Pt-Cl})$ -Bindungen stehen senkrecht zu der vom Platinzentrum und den äquatorialen Methylgruppen aufgespannten Ebene, in grün dargestellt.

3. Tricarbonylchlororhenium(I)-Komplexe mit BIAN-Liganden

3.1. Einleitung

Die Umwandlung von CO₂, welches bei Verbrennungsprozessen entsteht, ist aufgrund der zunehmenden CO₂-Konzentration in der Atmosphäre und dem damit verbundenen Klimawandel in der aktuellen Forschung von ganz besonderem Interesse.^[80,81,82] Die elektrokatalytische Reduktion von CO₂ ist zudem auch der potentielle Ausgangspunkt für eine Reihe von nutzbaren nicht-fossilen Kohlenwasserstoffen.^[32,80]

Das dem PtMe₃Cl-Fragment isolobale Re(CO)₃X-Fragment (siehe Kapitel 1) ist in Kombination mit α-Diimin-Liganden für seine katalytischen Eigenschaften bei der Reduktion von CO₂ zu CO bekannt.^[32,82,83,84,85,86] Bereits Mitte der 1980er Jahre wurden von der Gruppe um Jean-Marie Lehn die Mechanismen der elektrochemisch beziehungsweise photochemisch katalysierten Reduktionsprozesse von CO₂ mit Re(CO)₃Cl(bpy) aufgeklärt.^[83,86] Bei der elektrochemischen Variante werden im Laufe des Katalysezykluses zwei Elektronen und zwei Protonen aufgenommen und es entsteht dabei Kohlenstoffmonoxid und Wasser.^[83,87]

Die alternative photochemische Katalyse ist in Abbildung 3-1 dargestellt. In einem ersten Schritt wird der Komplex in einen optisch angeregten Zustand versetzt. Durch die parallel stattfindende Oxidation einer Opferverbindung (z.B. Triethanolamin (TEOA)⁸⁸) wird ein Elektron in das durch die optische Anregung freie HOMO aufgenommen. Daraus resultiert eine Abspaltung des labilen Coliganden X, woraufhin CO₂ an die frei gewordene Koordinationsstelle koordinieren kann. Durch Aufnahme eines zweiten Elektrons von einem weiteren einfach reduzierten Komplex (OER = „one electron reduced species“)^[88] findet im CO₂-Addukt dann die Reduktion des CO₂ zu CO statt. Anschließende Freisetzung von Kohlenstoffmonoxid und Rekoordination des labilen Coliganden führen wieder zum Ausgangskomplex.^[85–87]

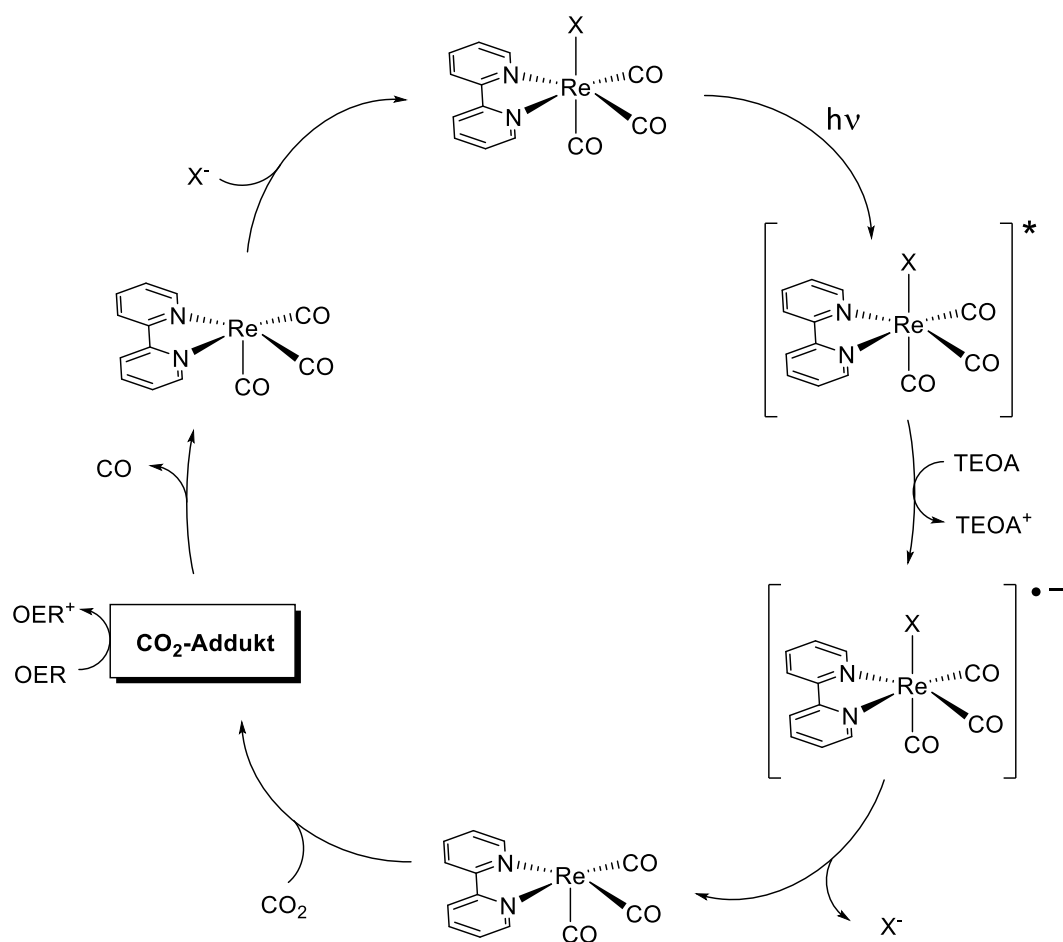


Abbildung 3-1: Vereinfachter Katalysezyklus der photochemisch katalysierten Reduktion von CO₂ mit $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{bpy})$.^[85-87]

Essentiell für die katalytischen Eigenschaften der $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\alpha\text{-Diimin})$ -Komplexe ist das energetisch tiefliegende π^* -Orbital (LUMO), was sowohl das niedrige Reduktionspotential und somit die leichte Reduktion^[79,89] als auch die Anregung der Verbindung durch eine langwellige MLCT-Absorption^[89,90] und damit die Funktion als Photosensibilisator ermöglicht. Zudem sind $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\alpha\text{-Diimin})$ -Komplexe für die Labilität des Coliganden bekannt,^[80,89] wodurch die Koordinationsstelle für das CO₂ überhaupt erst verfügbar wird.

Vor diesem Hintergrund wurde vor einigen Jahren begonnen, das $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{R-BIAN})$ -System (BIAN = 1,2-Diiminoacenaphthen) auf sein Potential in der photokatalytischen CO₂-Reduktion zu untersuchen.^[32] Zuvor war von Fedushkin et al. gezeigt worden, dass 1,2-Bis(2,6-diisopropylphenyl-imino)acenaphthen (iPr-BIAN) in Anwesenheit von Na⁺-Ionen schrittweise bis zu 4 Elektronen aufnehmen kann.^[91] Falls die Komplexe ähnliches elektrochemisches

Verhalten aufweisen, so könnten sie aufgrund ihrer Multielektronentransferreaktivität äußerst potente Katalysatoren darstellen. Auch wenn gezeigt werden konnte, dass die Aufnahme von mehr als zwei Elektronen im Komplex erschwert ist,^[80] so konnten sie dennoch erfolgreich als Katalysatoren in der CO₂-Reduktion getestet werden.^[32]

Aufgrund der interessanten elektrochemischen,^[83,89,92] photophysikalischen und photokatalytischen^[29,88,90,93] Eigenschaften von Re(CO)₃X(α-Diimin)-Komplexen wurden Verbindungen des Typs Re(CO)₃Cl(R-BIAN) zusätzlich noch auf weitere Anwendungsmöglichkeiten untersucht. Unter anderem wurden dabei potentielle Anwendungen als biokompatible CO-Trägermoleküle mit photoaktivierter Freisetzung des Kohlenmonoxids diskutiert, mit therapeutischem Potential in der Wundheilung, Organtransplantation und beim Schutz des Herz-Kreislaufsystems.^[29] Ebenfalls denkbar wäre die photoinduzierte Katalyse der Wasserstoffbildung durch Re(CO)₃Cl(R-BIAN)-Komplexe^[30] oder die Verwendung als Photosensibilisator bei der Umwandlung von Solarenergie in Solarzellen.^[31]

Re(CO)₃Cl(R-BIAN)-Komplexe haben demnach ein breites potentielles Anwendungsgebiet. Um die Eigenschaften der Komplexe je nach gewünschter Anwendung gezielt variieren zu können, ist allerdings zunächst ein genaues Verständnis der elektronischen Struktur notwendig. Daher wurden in der vorliegenden Arbeit mehrere Re(CO)₃Cl(R-BIAN)-Komplexe synthetisiert und auf ihre elektrochemischen und photochemischen Eigenschaften untersucht. Da in der Literatur häufig elektronenschiebende Substituenten gewählt wurden, soll hier gezielt ein BIAN-Ligand mit elektronenschiebenden Substituenten (Mes-BIAN, Abbildung 3-2, rechts) einem Liganden mit elektronenziehenden Substituenten (CF₃-BIAN, Abbildung 3-2, links) gegenüber gestellt werden, um den elektronischen Einfluss der Substituenten auf das System zu studieren. In anderen Katalysesystemen hatten sich oft Komplexe mit asymmetrischen BIAN-Liganden als leistungsstark herausgestellt.^[94] Daher wird auch ein Komplex mit einem asymmetrischen Liganden, sowohl mit elektronenziehenden, als auch mit elektronenschiebenden Substituenten (CF₃/Mes-BIAN, Abbildung 3-2, Mitte) hergestellt und charakterisiert.

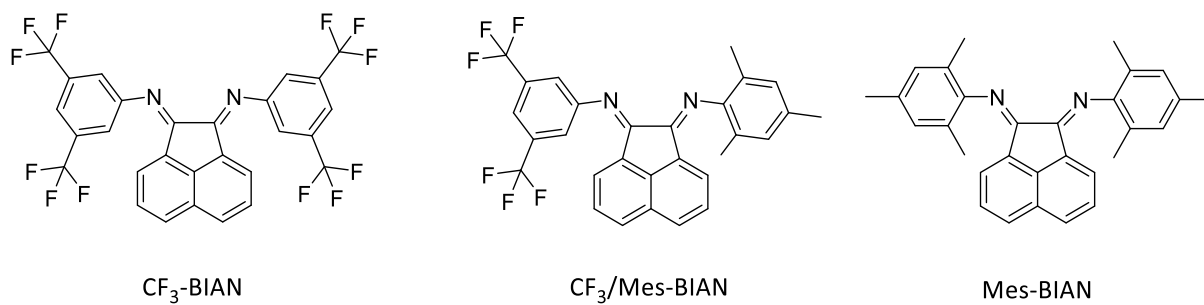


Abbildung 3-2: Im Folgenden verwendete Liganden.

3.2. Synthese der Komplexe

Die Verbindungen *fac*-Re(CO)₃Cl(CF₃-BIAN) (**5**), *fac*-Re(CO)₃Cl(CF₃/Mes-BIAN) (**6**) und *fac*-Re(CO)₃Cl(Mes-BIAN) (**7**), Abbildung 3-3, wurden entsprechend einer Literaturvorschrift^[95] aus Pentacarbonylchlororhenium(I) und dem entsprechenden BIAN-Liganden hergestellt.

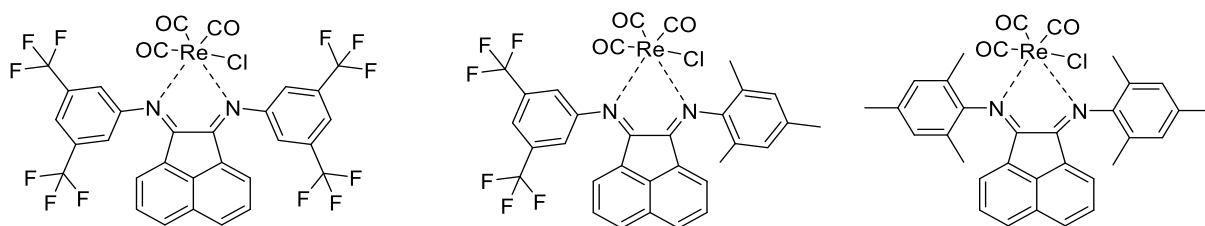


Abbildung 3-3: Strukturen der Komplexe **5** – **7** (jeweils *fac*-Konfiguration).

Die Reaktionslösung aus Pentacarbonylchlororhenium(I) und Ligand in Tetrahydrofuran wurde dabei über 3 Stunden mit einer leistungsstarken UV-Lampe bestrahlt, Abbildung 3-4, dabei bildeten sich die intensiv dunkelroten Verbindungen. Durch die photochemische Synthese entstehen offenbar wenig Nebenprodukte; die Verbindungen lassen sich leicht durch Umkristallisation aus THF/*n*-Pentan aufreinigen und werden in guten Ausbeuten von etwa 70 - 90 % erhalten. Die literaturbekannte Verbindung **5** (Kapitel 3.1) wurde von Knör et al. durch thermische Synthese in Toluol erhalten.^[31,32] Beide Syntheserouten, thermisch und photochemisch, sind im Hinblick auf Ausbeute und Reinheit äquivalent.

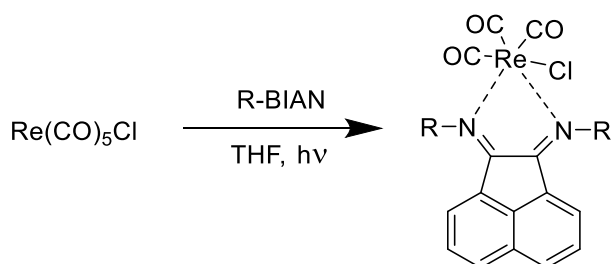


Abbildung 3-4: Synthese der Verbindungen **5** - **7**.

Die Verbindungen wurden mittels ¹H-NMR, IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Massenspektrometrie charakterisiert (vgl. Experimentaltteil).

3.3. Molekülstrukturen

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung **6** wurden aus einer mit *n*-Hexan überschichteten Dichlormethanlösung bei -18°C erhalten. Von Verbindung **5** konnten ebenfalls Kristalle aus Dichlormethan und *n*-Hexan erhalten werden, diese wiesen allerdings eine hohe Fehlordnung aufgrund einer Verkippung an der Spiegelebene auf. Einkristalle ohne Fehlordnung konnten dagegen aus einer mit Toluol überschichteten Dichlormethanlösung bei Raumtemperatur erhalten werden. Von Verbindung **7** konnten mehrere Einkristalle erhalten werden (aus $\text{CDCl}_3/n\text{-Hexan}$, $\text{DCM}/n\text{-Hexan}$, Aceton, Aceton/*n*-Pentan sowie aus Toluol), doch alle erhaltenen Kristalle waren, wie bei Verbindung **5**, massiv fehlgeordnet und entsprechend von schlechter Qualität. Da von Verbindung **7** schon eine Molekülstruktur von sehr guter Qualität literaturbekannt ist,^[31] wird daher im Folgenden auf eine Darstellung der erhaltenen Struktur verzichtet und stattdessen die Literaturstruktur diskutiert.

Die Kristalle wurden an einem Bruker Apex II Duo - Diffraktometer bei 130 K von Dr. Wolfgang Frey gemessen. Nach einer multi-scan (**5**)- bzw. numerischen (**6**)-Absorptionskorrektur wurden die Kristallstrukturen mit der Pattersonmethode gelöst. Die Verfeinerung der Strukturen bis zur Konvergenz erfolgte mit der *full-matrix-least-squares on F_2* -Methode. Die Wasserstoffatome wurden mittels des *riding model* geometrisch hinzugefügt. Alle Atome außer den Wasserstoffatomen wurden anisotrop verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel sind in Tabelle 3-1 aufgeführt und die Kristalldaten befinden sich im Anhang.

Die Verbindung **5** kristallisiert in guter Qualität mit zwei unabhängigen Molekülen und einem Molekül Toluol pro Elementarzelle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Eine CF_3 -Gruppe von Molekül A sowie drei CF_3 -Gruppen von Molekül B sind fehlgeordnet, da sie rotieren; die Struktur wurde daher jeweils mit zwei Splitpositionen gelöst. In Abbildung 3-5 ist der Übersichtlichkeit halber jeweils nur die stärker besetzte Splitposition dargestellt.

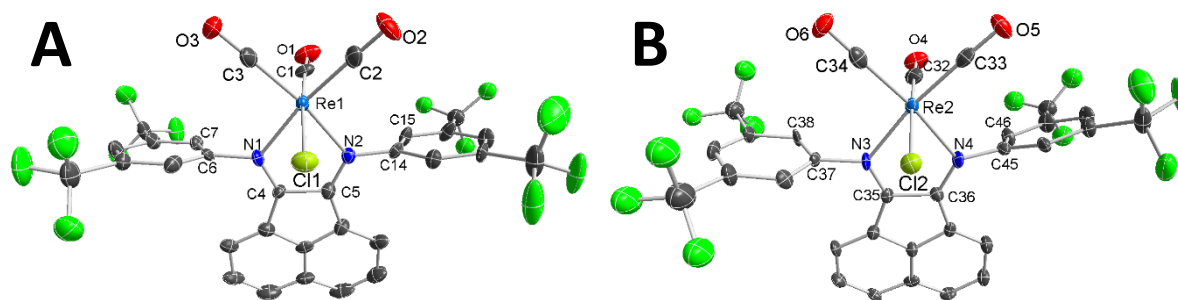


Abbildung 3-5: Molekülstrukturen der beiden unabhängigen Moleküle von Verbindung **5**, jeweils abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%. Der besseren Übersichtlichkeit halber wurden das Toluolmolekül und die Wasserstoffatome weggelassen. Kristallographische Messung von Dr. Wolfgang Frey.

Verbindung **6** kristallisiert in sehr guter Qualität in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ ohne Einbau von Lösungsmitteln (Abbildung 3-6).

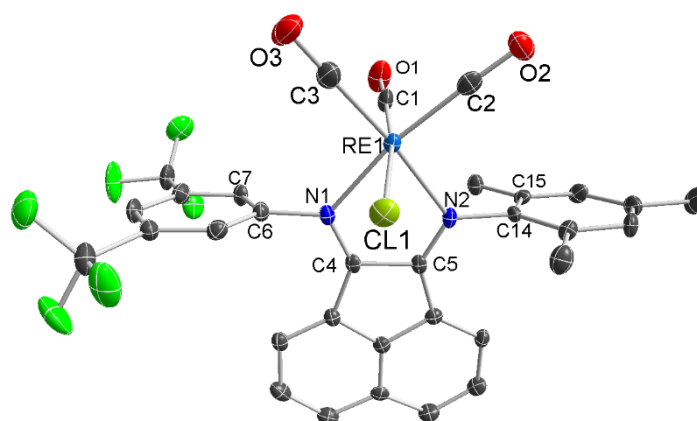


Abbildung 3-6: Molekülstruktur von Verbindung **6**. Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%. Der besseren Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome weggelassen. Kristallographische Messung von Dr. Wolfgang Frey.

Alle drei Verbindungen liegen in der für Tricarbonylchlororheniumverbindungen typischen^[31,79,80,87,96,97] *fac*-Konformation vor. Das Rheniumzentrum ist verzerrt oktaedrisch koordiniert, wie dies unter anderem auch schon für die strukturell ähnlichen Verbindungen $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{tBu-DAB})$,^[96] $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{OMe-BIAN})$ ^[31] und $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{iPr-BIAN})$ ^[80] beobachtet wurde. Die $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ -Einheit ist gegenüber der Naphthalinebene des Liganden verkippt, siehe Abbildung 3-7. Entsprechend sind die N1-Re-N2- sowie die N-Re-Cl-Winkel kleiner als 90° , die N-Re-CO_{ax}-Winkel dagegen größer als 90° (Tabelle 3-1). Die beiden *ortho*-

Methylgruppen der Mesitylringe in Komplex **6** und Komplex **7** haben dadurch unterschiedliche Koordinationsumgebungen – eine Methylgruppe befindet sich in unmittelbarer Nähe zu einem Chloratom (3.47 Å für Verbindung **6**), während sich die andere Methylgruppe in etwas größerem Abstand zu der CO_{ax}-Gruppe befindet ($d(\text{CH}_3\text{--O}_{\text{ax}}) = 3.70 \text{ \AA}$ für Verbindung **6**). Diese „arretierte“ Konformation wurde schon für $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{iPr-BIAN})$ beschrieben^[80] und lässt sich auch im ¹H-NMR-Spektrum nachweisen; die *ortho*-Methylgruppen sind im ¹H-NMR-Spektrum nicht-äquivalent (siehe Experimentalteil), weshalb für die Komplexe **6** und **7** jeweils drei Methylsignale beobachtet werden.

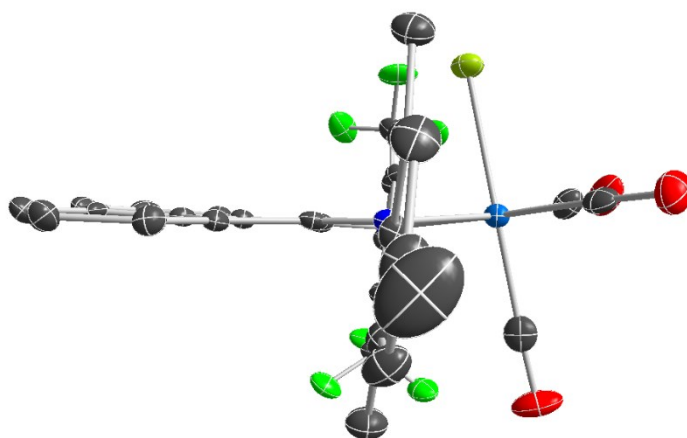


Abbildung 3-7: Seitliche Darstellung der Molekülstruktur von Verbindung **6**, repräsentativ für die Verbindungen **5** – **7**. Deutlich sichtbar ist die Verkipfung der $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ -Einheit gegenüber der Naphthalinebene des Liganden. Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%. Der besseren Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome weggelassen.

Die N-Arylringe stehen in allen drei Verbindungen annähernd orthogonal zur Naphthalinebene. In der gemischten Verbindung **6** ist dies am stärksten ausgeprägt mit Winkeln von 86 ° bzw 87 ° zwischen der Naphthalinebene und den N-Arylebenen. Zudem stehen hier die beiden N-Arylringe annähernd planar zueinander mit einem Torsionswinkel zwischen den von den N-Arylringen aufgespannten Ebenen von 1.83 °. Auch in Molekül **A** von Verbindung **5** stehen die beiden N-Arylringe annähernd planar zueinander, allerdings etwas weniger orthogonal zur Naphthalinebene (75 ° bzw. 77 ° Naphthalin ↔ N-Aryl). In **5B** und **7** dagegen sind die N-Arylringe leicht gegeneinander verkippt mit Torsionswinkeln von 13.37 °(**7**) bzw. 30.53 °(**5B**).

Tabelle 3-1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie Torsionswinkel der Verbindungen 5-7.

	5 Re(CO) ₃ Cl(CF ₃ -BIAN)	6 Re(CO) ₃ Cl(CF ₃ /Mes- BIAN)	7 ^[31] Re(CO) ₃ Cl(Mes-BIAN)
Ausgewählte Bindungslängen [Å]			
Re1-C _{ax} (trans zu Cl)	1.915(8) / 1.923(9)	1.907(5)	1.910(1) ^a
Re1-C _{eq} (trans zu N1)	1.912(8) / 1.923(8)	1.916(5)	1.922(8) ^a
Re1-C _{eq} (trans zu N2)	1.909(8) / 1.910(8)	1.924(5)	1.917(8) ^a
Re1-N1 / Re2-N3	2.163(5) / 2.155(5)	2.160(3)	2.180(6) ^a
Re1-N2 / Re2-N4	2.160(5) / 2.179(5)	2.183(3)	2.185(6) ^a
Re1-Cl1 / Re2-Cl2	2.445(2) / 2.462(2)	2.491(2)	2.462(2) ^a
N1-C4 / N3-C35	1.274(8) / 1.294(8)	1.299(5)	1.280(8) ^a
N2-C5 / N4-C36	1.292(8) / 1.306(8)	1.286(5)	1.294(8) ^a
C4-C5 / C35-C36	1.483(9) / 1.480(9)	1.483(6)	1.501(9) ^a
Ausgewählte Bindungswinkel [°]			
C3-Re1-N1 / C34-Re2-N3	96.8(3) / 97.2(3)	99.90(17)	96.2(3) ^a
C2-Re1-N2 / C33-Re2-N4	99.0(3) / 98.1(2)	94.55(16)	96.0(3) ^a
C1-Re1-N1 / C32-Re2-N3	95.5(3) / 94.3(3)	94.09(17)	95.7(3) ^a
C1-Re1-N2 / C32-Re2-N4	91.4(3) / 88.6(3)	96.48(16)	98.2(3) ^a
N1-Re1-Cl1 / N3-Re2-Cl2	83.86(16) / 82.91(15)	82.14(10)	85.5(2) ^a
N2-Re1-Cl1 / N4-Re2-Cl2	84.24(16) / 86.77(15)	89.34(9)	85.6(2) ^a
N1-Re1-N2 / N3-Re2-N4	74.8(2) / 74.7(2)	75.37(13)	75.8(2) ^a
C4-N1-Re1 / C35-N3-Re2	115.6(4) / 116.8(4)	115.1(3)	114.6(5) ^a
C5-N2-Re1 / C36-N4-Re2	116.0(5) / 115.9(4)	114.9(3)	113.1(5) ^a
N1-C4-C5 / N3-C35-C36	117.4(6) / 116.6(6)	117.0(4)	116.9(6) ^a
N2-C5-C4 / N4-C36-C35	115.6(6) / 115.9(6)	117.0(4)	117.6(6) ^a
Ausgewählte Torsionswinkel [°]			
C4-N1-C6-C7 / C35-N3-C37-C38	-76.9(9) / -93.4(8)	-84.2(5)	-74.2(8) ^a
C5-N2-C14-C15 / C36-N4-C45-C46	79.6(9) / 65.9(9)	-98.7(5)	89.2(9) ^a
Re1-N1-C4-C5 / Re2-N3-C35-C36	-5.3(8) / -3.4(8)	-7.6(5)	-7.2(8) ^a
Re1-N2-C5-C4 / Re2-N4-C36-C35	5.3(8) / 1.5(8)	4.5(5)	13.2(8) ^a
N1-C4-C5-N2 / N3-C35-C36-N4	0.0(10) / 1.3(9)	2.1(6)	-4.2(9) ^a

^a ausgelesen aus der CCDC-Struktur 973347^[31]

Der Chloridligand liegt in allen Verbindungen abgeschirmt zwischen den CF₃- bzw. CH₃-Gruppen. In Verbindung **6** stehen, wie im vorherigen Absatz besprochenen, die N-Arylringe stärker orthogonal; damit sich das Chloridatom daher zwischen den CF₃- bzw. CH₃-Gruppen befinden kann, muss die Re-Cl-Bindung in dieser Verbindung also länger sein. Während die Re-Cl-Bindung in **5** und **7** zwischen 2.445(2) Å und 2.462(2) Å lang ist, liegt sie in Verbindung **6** bei 2.491(2) Å. Der Abschirmungseffekt ist für Verbindung **5** am größten, der aus CF₃-Cl-CF₃ aufgespannte Winkel liegt hier bei 166 °(**5A**) bzw. 168 °(**5B**), die drei Gruppen liegen also annähernd linear zueinander. Für Verbindung **6** beträgt dieser Winkel dagegen nur noch 150 ° und für Verbindung **7** 146 °.

Die Re-CO-Bindungslängen sind vergleichbar mit denen in anderen [Re(CO)₃Cl(R-BIAN)]-Komplexen.^[31,80] Dabei ist Re-CO_{ax} nicht signifikant länger als Re-CO_{eq}; ein trans-Einfluss, wie in Kapitel 2.3 für PtMe₃Cl(abpy-R) beschrieben, tritt demnach nicht auf.

Die N-C- bzw. C-C-Bindungslängen geben Auskunft über den Redoxzustand des Liganden. Wie in Abbildung 3-8 dargestellt, führt eine schrittweise Reduktion der α-Diimin-Einheit zur einer längeren N-C- und einer kürzeren C-C-Bindung. Bei den Verbindungen **5** – **7** liegen die BIAN-Liganden mit N-C-Bindungslängen von 1.274(8) Å (**5A**) bis 1.306(8) Å (**5B**) und C-C-Bindungslängen von 1.480(9) Å (**5B**) bis 1.501(9) Å (**7**) demnach nicht reduziert vor. Die minimale Abweichung von den in Abbildung 3-8 genannten Bindungslängen belegt zudem, dass nur eine sehr geringe π-Rückbindung zwischen den Rheniumzentren und den BIAN-Liganden besteht. Eine leichte Verkürzung der C-C-Bindung ausgehend von Komplex **7** mit 1.501(9) Å zu Komplex **5B** mit 1.480(9) Å deutet aber auf eine Verstärkung der π-Rückbindung durch Einführung der elektronenziehenden Substituenten hin. Wird die Verbindung Re(CO)₃Cl(ⁱPr-BIAN) [d(C-C) = 1.521(4) Å],^[80] welche noch stärker elektronenschiebende Substituenten als **7** aufweist, in die Reihe mit aufgenommen, wird dieser Effekt besonders deutlich.

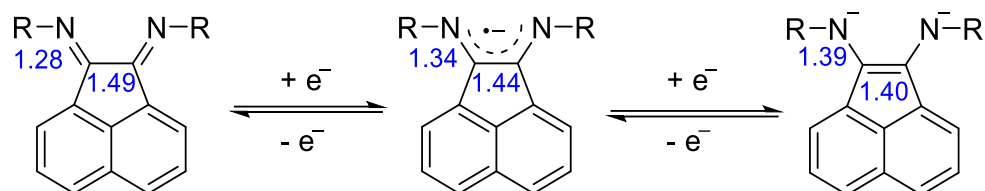


Abbildung 3-8: Charakteristische Bindungslängen für BIAN-Liganden in verschiedenen Oxidationszuständen. ^[98]

Die stärkere π -Rückbindung zeigt sich auch in kürzer werdenden Re-N- Bindungen. Allerdings fließt hier noch ein weiterer Effekt ein, die sterische Hinderung durch die ortho-ständigen Substituenten. Beide Effekte kombiniert sorgen für Re-N-Bindungslängen von etwa 2.18 Å zu den mesitylsubstituierten Stickstoffatomen sowie von etwa 2.16 Å zu den 3,5-(CF₃)₂-Ph-substituierten Stickstoffatomen. Besonders deutlich wird dies in der asymmetrischen Verbindung **6** mit zwei deutlich unterschiedlichen Re-N-Bindungslängen von 2.160(3) Å bzw. 2.183(3) Å.

3.4. Elektronentransferverhalten

3.4.1. Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammetrische Messungen der Verbindungen **5** – **7** wurden jeweils bei Raumtemperatur in einer 0.1 molaren Lösung von Bu_4NPF_6 in Dichlormethan unter Argonatmosphäre durchgeführt. Als Arbeits- und Gegenelektroden wurden Platinelektroden verwendet, als Referenzelektrode eine Silberelektrode. Als interner Standard diente das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+).

Das elektrochemische Verhalten der drei Verbindungen ist größtenteils analog; sie weisen alle drei eine quasireversible Oxidation und eine reversible Reduktion auf. Zusätzlich wird für die Verbindungen **5** und **6** jeweils eine zweite quasireversible Reduktion beobachtet. Die Cyclovoltammogramme sind in Abbildung 3-9 dargestellt, die elektrochemischen Daten der Komplexe sowie der dazugehörigen Liganden in Tabelle 3-2.

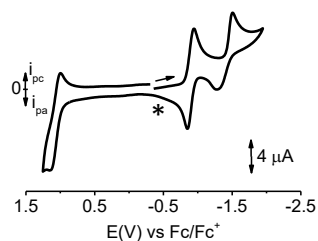
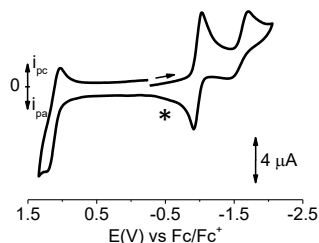
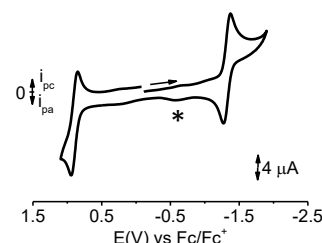
Re(CO)₃Cl(CF₃-BIAN)**Re(CO)₃Cl(Mes/CF₃-BIAN)****Re(CO)₃Cl(Mes-BIAN)**

Abbildung 3-9: Cyclovoltammogramme der Verbindungen **5** (links), **6** (Mitte) und **7** (rechts) in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Pt-Elektrode.

Vergleichbar mit literaturbekannten $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ -Verbindungen^[80,90,99] findet auch bei den Verbindungen **5** – **7** der Oxidationsprozess metallbasiert statt. Dabei scheinen die Substituenten des BIAN-Liganden nur einen sehr geringen Einfluss auf das Oxidationspotential zu haben. Schon bei den drei hier beschriebenen Verbindungen ist kein klarer Trend zu erkennen (Tabelle 3-2); wird aber die Verbindung $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{iPr-BIAN})$ ^[80] mit ihrem Oxidationspotential von 1.17 V in die Reihe mit aufgenommen, so wird dies besonders deutlich. Die für $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{iPr-BIAN})]^+$ DFT-berechnete Spindichte^[80] bestätigt den

ausgeprägten Metallcharakter (73 % Spindichte) nach der Oxidation sowie den sehr geringen Einfluss des Liganden ($\approx 1\%$).

Tabelle 3-2: Elektrochemische Daten der $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{R-BIAN})$ -Komplexe **5** – **7** sowie der Liganden (CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 , Platinelektrode, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, Raumtemperatur).

	1. Oxidation E [V] (ΔE [mV])	1. Reduktion E [V] (ΔE [mV])	2. Reduktion E [V] (ΔE [mV])
$\text{CF}_3\text{-BIAN}$	-	-1.47 (280)	-1.81 (irrev.)
5 - $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{CF}_3\text{-BIAN})$	1.07 (144)	-0.90 (88)	-1.39 (227)
Mes/ $\text{CF}_3\text{-BIAN}$	-	-1.80 (430)	-2.24 (270.)
6 - $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{Mes}/\text{CF}_3\text{-BIAN})$	1.12 (176)	-0.97 (116)	-1.57 (266)
Mes-BIAN	-	-2.26 (irrev.)	-
7 - $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{Mes-BIAN})$	0.90 (91)	-1.32 (100)	-

$\Delta E = E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$, $E_{1/2}$ für reversible bzw. quasireversible Prozesse, E_{pc} bzw. E_{pa} für irreversible Prozesse

Die reversible Einelektronen-Reduktion des BIAN-Liganden, sowohl im freien Liganden, als auch im Komplex^[69,89,95] zeigt dagegen eine starke Abhängigkeit von der Wahl der Substituenten. Die elektronenziehende CF_3 -Gruppe verringert die Elektronendichte auf dem Liganden, was in einer leichteren Reduktion und einem anodisch verschobenen Reduktionspotential resultiert; die elektronenschiebende Methyl-Gruppe bewirkt das Gegenteil. Entsprechend werden die Reduktionspotentiale in den freien Liganden von -1.47 V ($\text{CF}_3\text{-BIAN}$) zu -2.26 V (Mes-BIAN) kathodisch verschoben. Derselbe Effekt wird auch im Komplex beobachtet mit einer kathodischen Verschiebung von -0.90 V (**5**) über -0.97 V (**6**) zu -1.32 V (**7**).

Wie erwartet^[69,95] sind die Komplexe deutlich leichter zu reduzieren als die freien Liganden. Zudem sind die Reduktionsprozesse im Komplex deutlich reversibler als im freien Liganden. Dies resultiert aus einer starken energetischen Absenkung des π^* -LUMO durch die Metallkoordination.^[73] Entsprechend wird das Reduktionspotential der ersten Reduktion vom freien Liganden zum entsprechenden Komplex deutlich anodisch verschoben: Die Potentialdifferenz $\Delta E = E_{\text{red1,Komplex}} - E_{\text{red1,Ligand}}$ beträgt für Verbindung **5** $\Delta E = 0.57$ V, für Verbindung **6** $\Delta E = 0.83$ V, für Verbindung **7** $\Delta E = 0.94$ V und für die literaturbekannte Verbindung $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{iPr-BIAN})$ ($E_{1/2,\text{Red1}} = -1.11$ V)^[80] mit den elektronenschiebenden *iso*-

Propyl-Substituenten $\Delta E = 0.95$ V. Bei genauerer Betrachtung fällt allerdings ein zweiter Trend auf: Auch wenn alle Reduktionspotentiale anodisch verschoben werden, so ist die Verschiebung doch für Komplex **5** mit den elektronenziehenden CF_3 -Substituenten am geringsten und für Komplex **7** mit den elektronenschiebenden Methylgruppen am stärksten. Dies lässt sich auf den bereits in Kapitel 3.3 diskutierten Trend der stärkeren π -Rückbindung ($\text{Re} \rightarrow \text{R-BIAN}$) bei elektronenärmeren Liganden zurückführen, wodurch die Elektronendichte am Liganden erhöht und die Reduktion erschwert wird.^[100] Die beobachteten $\Delta E = E_{\text{red1,Komplex}} - E_{\text{red1,Ligand}}$ -Werte stellen entsprechend die Summe der beiden Effekte dar.

Die zweite Reduktion ist für die Komplexe **5** und **6** quasireversibel und liegt bei -1.39 V (**5**) bzw. -1.57 V (**6**); bei Verbindung **7** liegt sie außerhalb des Lösungsmittelfensters von Dichlormethan.^[101] Im Vergleich mit $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{iPr-BIAN})$ ^[80] ist die zweite Reduktion für die beiden Verbindungen **5** und **6** deutlich reversibler. Dennoch zeigen die Verbindungen die typischen Zeichen von Chloriddissoziation,^[80,89,102] welche bereits nach der ersten Reduktion in geringem Umfang beginnt,^[89] durch die zweite Reduktion aber noch deutlich verstärkt wird. Ursache dieser Dissoziation ist die Labilisierung der Rhenium-Chloro-Bindung durch die Übertragung von Elektronendichte aus dem parallelen elektronenreichen π -System des einfach oder zweifach reduzierten Liganden (Abbildung 3-10). Durch die elektronenziehenden Substituenten wird dieser Effekt abgemildert, was die erhöhte Reversibilität der zweiten Reduktion von Komplex **5** erklärt. An den mit * markierten Stellen in Abbildung 3-9 wird das Nebenprodukt $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{R-BIAN})]^*$ oxidiert.

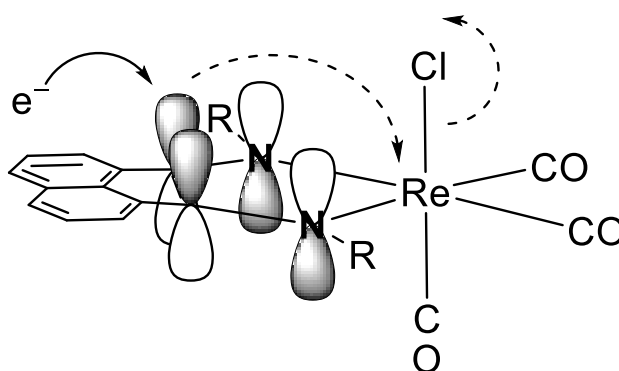


Abbildung 3-10: Chloriddissoziation, resultierend aus einer Übertragung von Elektronendichte aus dem π^* (α -Diimin)-Orbital auf das Rheniumzentrum.^[80,89,90]

3.4.2. X-Band-ESR-Spektroskopie

Die im Grundzustand diamagnetischen Komplexe **5** – **7** können durch Einelektronen-Oxidation oder -Reduktion in paramagnetische und dadurch potentiell ESR-aktive Komplexe umgewandelt werden. Die Oxidation erfolgte dabei unter Schutzgas in einer Dichlormethan-Lösung der Verbindungen mit AgBF_4 , die Reduktion erfolgte ebenfalls unter Schutzgas mit Cobaltocen. Die Lösungen wurden in beiden Fällen über Celite gefiltert, um Reste des Oxidations- bzw. Reduktionsmittels zu eliminieren. Die experimentell erhaltenen Daten wurden mit den Programmen MATLAB® und easyspin^[70] simuliert. Das Raumtemperatur-ESR-Spektrum der Verbindung **7**^{•-} ist in Abbildung 3-11 exemplarisch für alle Verbindungen dargestellt. Die weiteren Spektren befinden sich im Anhang; die simulierten Werte in Tabelle 3-3.

Für die oxidierten Verbindungen wurden ESR-Messungen bei Raumtemperatur, 77 K sowie 4 K durchgeführt, jedoch konnte auch bei sehr tiefen Temperaturen kein ESR-Signal erhalten werden. Für die verwandte Verbindung $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{iPr-BIAN})$ durchgeführte DFT-Rechnungen deuten auf eine hauptsächlich metallbasierte Oxidation hin mit 73 % Spindichte auf dem Rheniumzentrum und 17.4 % Spindichte auf dem Chlorid.^[80] Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen für $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{tBu-DAB})]^+$.^[103] Entsprechend kann bei den Komplexen **5**⁺ - **7**⁺ ebenfalls von einer Oxidation der Metall-Chlorid-Einheit ausgegangen werden, was wiederum das Ausbleiben eines Signals erklärt: Durch die hohe Spin-Bahn-Kopplungskonstante^[104] des Rheniums und die energetisch nahe beieinander liegenden HOMO- und HOMO-1- Orbitale kommt es zu einer schnellen Elektronenspinrelaxation.^[87,95,103]

Die reduzierten Komplexe **5**^{•-}, **6**^{•-} und **7**^{•-} zeigen bei Raumtemperatur ein isotropes Signal mit Rhenium- und Stickstoffkopplungen. Die g-Werte liegen mit Werten von 2.004 (**5**^{•-}) bis 2.006 (**7**^{•-}) (Tabelle 3-3) nahe an dem g-Wert für das freie Elektron ($g_e = 2.0023$), was auf ein organisches Radikal und entsprechend auf eine ligandenbasierte Reduktion hinweist. In Tabelle 3-4 sind zum Vergleich die g-Werte anderer Tricarbonylchlororhenium(I)-Komplexe angegeben, welche in der reduzierten Form ebenfalls als $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{L}^-)]^{\bullet-}$ vorliegen. Die g-Werte der Komplexe **5**^{•-}, **6**^{•-} und **7**^{•-} stimmen mit dieser Formulierung überein.

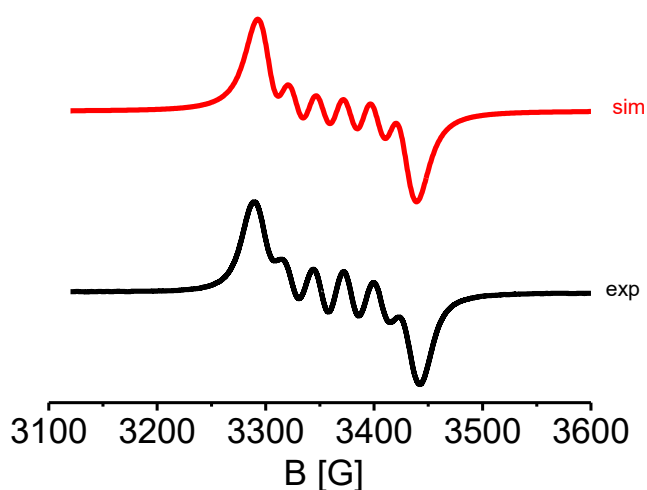


Abbildung 3-11: ESR-Spektrum von $7^{\bullet-}$, reduziert mit CoCp_2 in CH_2Cl_2 bei 298 K (unten), Simulation mit den in Tabelle 3-3 angegebenen Werten (oben).

Die ESR-Spektren zeigen die für eine Kopplung mit dem Rheniumzentrum typische Aufspaltung in sechs Linien. Die Rhenium-Hyperfeinkopplungen von 21 – 25 G liegen, verglichen mit anderen $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{L})]^{\bullet-}$ -Komplexen,^[79,80,89,105] im oberen Teil des typischen Bereichs von etwa 8 – 35 G, vgl. Tabelle 3-4. Die hohe Hyperfeinkopplung von 34.9 G von Verbindung $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{iPr-BIAN})]^{\bullet-}$ ^[80] tritt bei den hier vorliegenden $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{R-BIAN})$ -Komplexen nicht auf, diese sind eher vergleichbar mit den Werten der Verbindungen $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{abpy})]^{\bullet-}$ ^[79] und $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{tBu-DAB})]^{\bullet-}$ ^[89]. Auch wenn die Rhenium-Hyperfeinkopplungen im typischen Bereich liegen, so sind sie doch in Anbetracht der hohen isotropen Kopplungskonstante des Rheniums (^{185}Re , $I = 5/2$, 37.4 % natürliche Häufigkeit, $A_{\text{iso}} = 3188$ G; ^{187}Re , $I = 5/2$, 62.6 % natürliche Häufigkeit, $A_{\text{iso}} = 3221$ G)^[72,89] relativ schwach ausgeprägt. Der Metalleinfluss ist demnach eher gering.

Tabelle 3-3: g-Werte sowie Hyperfeinkopplungskonstanten der Verbindungen $5^{\bullet-}$ - $7^{\bullet-}$ bei 298 K.

	g	$A(^{185/187}\text{Re})$ [G]	$2 \times A(^{14}\text{N})$ [G]
$5^{\bullet-}$ - $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{CF}_3\text{-BIAN})]^{\bullet-}$	2.004	22.5	10.0
$6^{\bullet-}$ - $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{CF}_3/\text{Mes-BIAN})]^{\bullet-}$	2.005	21.2	5.0*
$7^{\bullet-}$ - $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{Mes-BIAN})]^{\bullet-}$	2.006	25.3	4.9*

* Angegebene Kopplungen sind in der Größenordnung der Linienbreite, wurden aber bei der Simulation für die Linienform verwendet

Für die Verbindung $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{iPr-BIAN})]^{*--}$ durchgeführte Spindichteberechnungen^[80,95] belegen den ligandenzentrierten Charakter der Reduktion mit 88 % Spindichte auf dem Liganden. Dabei ist die Spindichte allerdings nicht einheitlich auf dem gesamten BIAN-System verteilt, sondern vor allem auf der α -Diimin-Einheit zentriert.^[80]

Tabelle 3-4: g-Werte sowie Hyperfeinkopplungskonstanten verschiedener Literaturverbindungen

	Quelle	g	$A(^{185/187}\text{Re})$ [G]	$2x A(^{14}\text{N})$ [G]
$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{tap})]^{*--}$	[89]	2.0003	16	-
$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{bpdz})]^{*--}$	[89]	2.0018	14	-
$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{bpz})]^{*--}$	[89]	2.0023	16	-
$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{terpy})]^{*--}$	[89]	2.0025	10	-
$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{bpym})]^{*--}$	[89]	2.0026	10	-
$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{bpip})]^{*--}$	[105]	2.0027	14.4	-
$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{bpm})]^{*--}$	[89]	2.0028	8	-
$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{bpy})]^{*--}$	[89]	2.0032	12	-
$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{tBu-DAB})]^{*--}$	[89]	2.0032	19	-
$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{bptz})]^{*--}$	[105]	2.0038	16.2	-
$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{abpy})]^{*--}$	[79]	2.0041	23.8	-
$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{iPr-BIAN})]^{*--}$	[80]	2.0042	34.9	6.1
$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{big})]^{*--}$	[106]	2.0050	2.8	-

tap = 1,4,7,10-Tetraazaphenanthren; bpdz = 3,3'-Bipyridazin; bpz = 2,2'-Bipyrazin; terpy = η^2 -2,2',2''-Terpyridin; bpym = 2,2'-Bipyrimidin; bpip = 2,5-Bis(1-phenyliminoethyl)pyrazin; bpm = 4,4'-Bipyrimidin; bpy = 2,2'-Bipyridin; tBu-DAB = 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-diazabutadien; bptz = 3,6-Bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin; abpy = 2,2'-Azobispyridin; iPr-BIAN = 1,2-Bis(2,6-diisopropylphenylimino)acenaphthen; big = Bis(1-methyl-2-imidazolyl)glyoxal

3.4.3. IR-Spektroelektrochemie

Die IR-Spektroelektrochemie-Messungen wurden in einer OTTLE-Zelle^[75] in einer 0.1 molaren Bu_4NPF_6 /Dichlormethanlösung bzw. einer 0.1 molaren Et_4NCl /Dichlormethanlösung durchgeführt. Die Verbindungen **5** und **7** wurden von Dr. Jan Fiedler (J. Heyrovsky Institut, Prag) gemessen. Das Spektrum der Oxidation von **6** ist in Abbildung 3-12 dargestellt, das Spektrum der Reduktion von Verbindung **7**, exemplarisch für die Verbindungen **5** – **7**, in Abbildung 3-13. Alle weiteren Spektren befinden sich im Anhang.

Alle drei Verbindungen weisen im Neutralzustand die für Tricarbonylchlororhenium(I)-Komplexe typischen drei Carbonyl-Streckschwingungsbanden auf, mit einer Bande etwas oberhalb von 2000 cm^{-1} (CO_{ax}) sowie zwei energetisch nahe beieinander liegende Banden bei $\approx 1900 - 1940\text{ cm}^{-1}$ (CO_{eq}).^[79,80,89,103,105]

Im Gegensatz zur quasireversiblen Oxidation in der cyclovoltammetrischen Messung verläuft die Oxidation von Komplex **5** und Komplex **7** in der OTTLE^[75]-Zelle komplett irreversibel. Bei Komplex **5** konnte während der Messung sogar Gasentwicklung beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass sich die Komplexe in beiden Fällen durch die Oxidation zersetzen und CO freisetzen.^[80,90,92,96,103] Die neu entstehenden Banden oberhalb von 2100 cm^{-1} (siehe Tabelle 3-5) könnten dementsprechend auf freiwerdendes CO zurückzuführen sein (freies CO: $\nu = 2143\text{ cm}^{-1}$ ^[107]). Die Oxidation von Komplex **6** dagegen verläuft deutlich reversibler; es treten isosbestische Punkte auf und das Ausgangsspektrum kann bei der Re-Reduktion zu etwa 60 % wiederhergestellt werden.

Bei allen drei Verbindungen verschieben sich die Carbonylstreckschwingungen während der Oxidation zu höheren Wellenzahlen. Die metallbasierte Oxidation führt zu einer verringerten Elektronendichte am Rheniumzentrum, was wiederum in einer schwächeren π -Rückbindung zwischen dem Metall und den $\pi^*(\text{CO})$ -Orbitalen resultiert. Dadurch wird die CO-Bindung gestärkt und die Anregung derselben benötigt mehr Energie.^[103,108] Diese Verschiebung zu höheren Wellenzahlen fällt für die Komplexe **5** und **6** deutlich geringer mit $\Delta_{\text{ox}} = 7 - 21\text{ cm}^{-1}$ aus als für Komplex **7** ($\Delta_{\text{ox}} = 67 - 100\text{ cm}^{-1}$). Wie in Kapitel 3.4.2 besprochen, liegt die Spindichte im oxidierten Komplex nicht ausschließlich auf dem Metallzentrum, sondern ist zu

einem gewissen Anteil (ca. 15 – 20 %) auch auf dem Chlorid verteilt.^[80] Die geringere Verschiebung deutet darauf hin, dass bei 5^+ und 6^+ der Metallanteil des HOMOs geringer ist.

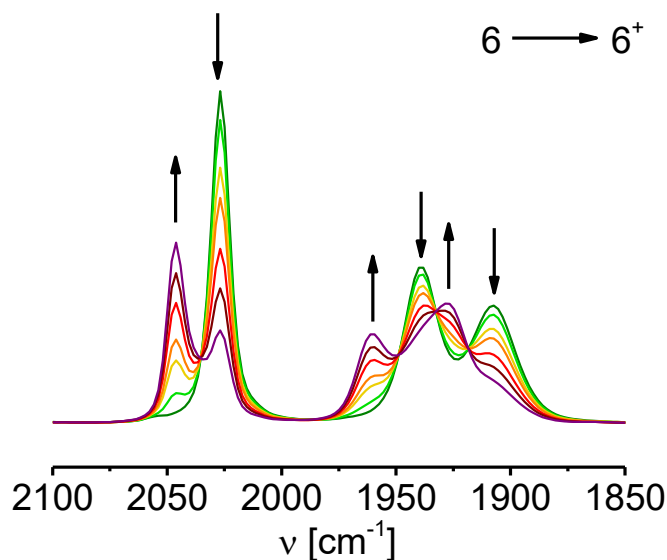


Abbildung 3-12: IR-spektroelektrochemische Untersuchung der Oxidation von Verbindung **6** in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K in einer OTTLE-Zelle^[75].

Während der Reduktion verschieben sich die Carbonylbanden zu niedrigeren Wellenzahlen, siehe Abbildung 3-13. Bei den Verbindungen **5** und **6** ist dieser Prozess reversibel, bei Verbindung **7** treten dagegen eine zusätzliche Bande bei 1959 cm^{-1} sowie eine leichte Schulter bei $\approx 1835\text{ cm}^{-1}$ auf, wenn die Messung mit 0.1 M Bu_4NPF_6 als Leitsalz durchgeführt wird. Diese Beobachtung lässt sich auf die in Kapitel 3.4.1 diskutierte Chloriddissoziation nach der ersten Reduktion zurückführen. Selbiges wurde auch für den Komplex $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{iPr-BIAN})]^{+\bullet-}$ beobachtet; dabei entstanden durch die langsame Abspaltung des Chlorids zusätzliche Banden für die chloridfreie Spezies bei 1961 cm^{-1} , 1853 cm^{-1} sowie 1841 cm^{-1} (sh).^[80] Dass in Verbindung **7** vermeintlich nur zwei zusätzliche Banden auftreten, liegt daran, dass die erwartete Bande der chloridfreien Spezies bei etwa 1850 cm^{-1} unter der Bande des chloridhaltigen Komplexes bei 1859 cm^{-1} liegt.

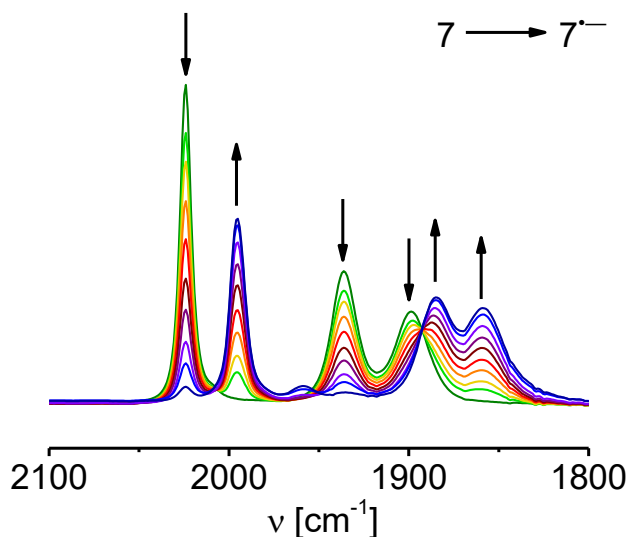


Abbildung 3-13: IR-spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von Verbindung **7** in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Et_4NCl bei 298 K in einer OTTLE-Zelle^[75]. Gemessen von Dr. Jan Fiedler.

Im Vergleich mit $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{iPr-BIAN})]^{*-}[80]$ sind die zusätzlichen Banden in Verbindung 7^{*-} aber deutlich weniger intensiv, was auf eine langsamere Chloriddissoziation hindeutet. Der stärkere elektronenschiebende Einfluss der *iso*-Propylgruppen scheint die Abspaltung des Chlorids zu verstärken. Wird das Bu_4NPF_6 gegen 0.1 M Et_4NCl ersetzt, so werden die beiden Banden der chloridfreien Spezies deutlich schwächer (Abbildung 3-14). Die Dissoziation kann somit durch das Einbringen von zusätzlichem freiem Chlorid in das System vermindert werden.

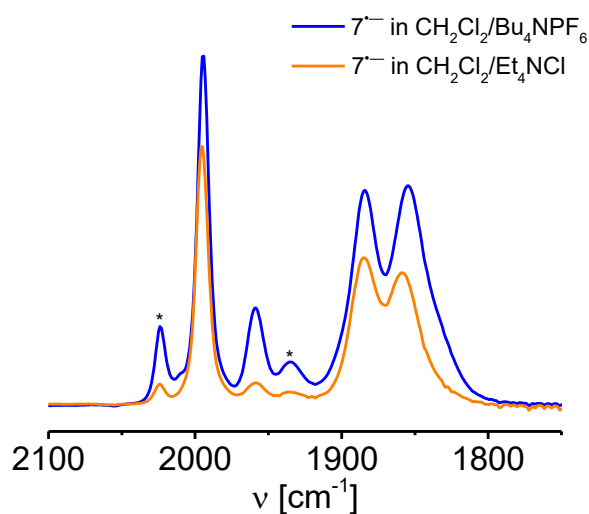


Abbildung 3-14: Vergleich der durch elektrochemische Reduktion in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 (blau) bzw. 0.1 M Et_4NCl (orange) erhaltenen IR-Spektren von 7^{*-} bei 298 K in einer OTTLE-Zelle^[75]. Die mit * markierten Stellen sind Reste der Banden der neutralen Verbindung **7**. Gemessen von Dr. Jan Fiedler.

Die Verschiebung von ca. $25\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ der drei CO-Banden zu niedrigerer Energie ist vergleichbar mit der Situation in ähnlichen Komplexen^[80,103,105] und ist ein Zeichen dafür, dass die Reduktion hauptsächlich am Ligand stattfindet und der Metalleinfluss eher gering ist.^[95] Durch die Reduktion wird die Elektronendichte auf dem Liganden erhöht, was die π -Akzeptorfähigkeit des Liganden und somit die $d(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{R-BIAN})$ -Rückbindung schwächt. Dies führt wiederum zu einer stärkeren π -Rückbindung $d(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ und damit zu einer Schwächung der CO-Bindung. Dadurch wird weniger Energie benötigt, um die Bindung anzuregen.

Bei der zweiten Reduktion, welche sowohl für $5^{\bullet-}$, als auch für $6^{\bullet-}$ irreversibel ist, tritt derselbe Effekt auf; durch nochmalige Erhöhung der Elektronendichte auf dem Liganden werden die CO-Banden zu noch niedrigeren Wellenzahlen verschoben, siehe Tabelle 3-5, Abbildung 8-15 und Abbildung 8-16. Durch die zweite Reduktion beginnt allerdings auch in den Verbindungen 5^{2-} und 6^{2-} die Chloriddissoziation.

Da die Verschiebung der CO-Banden nur indirekt mit dem Liganden zusammenhängt, zeigen alle drei Komplexe trotz der verschiedenen Substituenten ein sehr ähnliches Verhalten. Dennoch ist ein leichter Trend zu beobachten, dass elektronenziehende Substituenten zu einer etwas schwächeren Verschiebung der CO-Banden führen (Tabelle 3-5, z.B. $\Delta_{\text{red1}} = -30\text{ cm}^{-1}$ in $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{iPr-BIAN})^{\bullet-}$ ^[80] \leftrightarrow $\Delta_{\text{red1}} = -25\text{ cm}^{-1}$ in $5^{\bullet-}$). Die Substituenten verteilen die Elektronendichte besser auf dem gesamten Liganden, wodurch die Elektronendichte auf der α -Diimineinheit reduziert wird, was zu einer geringeren Schwächung der $d(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{R-BIAN})$ -Rückbindung führt.

Tabelle 3-5: CO-Schwingungen der verschiedenen Oxidationszustände von **5** – **7**, gemessen in CH₂Cl₂ mit 0.1 M Bu₄NPF₆ bei 298 K in einer OTTLE-Zelle^[75].

Verbindung	v [cm ⁻¹]						
	Δ _{ox} ^a	n = +1	n = 0	n = -1	Δ _{red1} ^b	n = -2	Δ _{red2} ^c
5ⁿ [Re(CO) ₃ Cl(CF ₃ -BIAN)] ⁿ	11	2040	2029	2004	-25	1980	-24
	7	1949	1942	1894	-48	1857	-37
	18	1933	1915	1876	-39	1840 sh	-36
		(2136)					
		(2114)					
		(2095)					
		(2070)					
6ⁿ [Re(CO) ₃ Cl(CF ₃ /Mes-BIAN)] ⁿ	19	2046	2027	2000	-27	1974	-26
	21	1960	1939	1890	-49	1867 sh	-23
	21	1928	1907	1868	-39	1845	-23
						(1945)	
7ⁿ [Re(CO) ₃ Cl(Mes-BIAN)] ⁿ	67	2091	2024	1996 ^d	-28	-	
	100	2035 sh	1935	1886 ^d	-49		
	91	1990 sh	1899	1859 ^d	-40		
		(2115)					
		(2069)					
Re(CO) ₃ Cl(ⁱ Pr-BIAN) ^[80]	68	2093	2025	1995	-30		
	102	2039	1937	1894	-53		
	101	2005	1904	1859	-45		

a: CO-Streckschwingungsdifferenz zwischen n = +1 und n = 0; b: CO-Streckschwingungsdifferenz zwischen n = 0 und n = -1; c: CO-Streckschwingungsdifferenz zwischen n = -1 und n = -2; gemessen in CH₂Cl₂ mit 0.1 M Et₄NCl

3.4.4. UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie

Die UV/Vis - spektroelektrochemischen Untersuchungen wurden in einer OTTLE-Zelle^[75] in 0.1 molarer Bu₄NPF₆/Dichlormethanlösung bzw. in 0.1 molarer Et₄NCl/Dichlormethanlösung (Reduktion von **7**, vgl. Kapitel 3.4.3) bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Verbindungen **5** und **7** wurden von Dr. Jan Fiedler gemessen. Die Spektren der Oxidation von **5** und **7** sind in Abbildung 3-16 abgebildet. Das Spektrum der Reduktion von **6** ist in Abbildung 3-17 exemplarisch für alle drei Verbindungen dargestellt. Weitere Spektren befinden sich im Anhang.

Alle drei Verbindungen weisen im Ausgangszustand Absorptionen bei ca. 290 nm und ca. 510 nm auf. Die langwelligeren Absorptionen sind charakteristisch für Tricarbonylrhenium(I)-Verbindungen mit α -Diiminliganden^[29,31,79,80,89,92,103,105,108] und können einem MLCT (d(Re) \rightarrow $\pi^*(\text{BIAN})$) zugeordnet werden. Die für Re(CO)₃Cl(*i*Pr-BIAN) durchgeführten TD-DFT-Rechnungen zeigen, dass es sich um einen MLCT vom HOMO-1 (d(Re)) in das LUMO ($\pi^*(\alpha$ -Diimin)) handelt.^[80] Dabei besteht das HOMO-1, wie auch das energetisch nahe liegende HOMO, zwar größtenteils aus den d-Orbitalen des Rheniums, enthält aber auch Beiträge der Chlorid- und Carbonylliganden, siehe Abbildung 3-15.^[95] Die intensive Bande bei etwa 290 nm resultiert aus Intraligand-Übergängen.^[95]

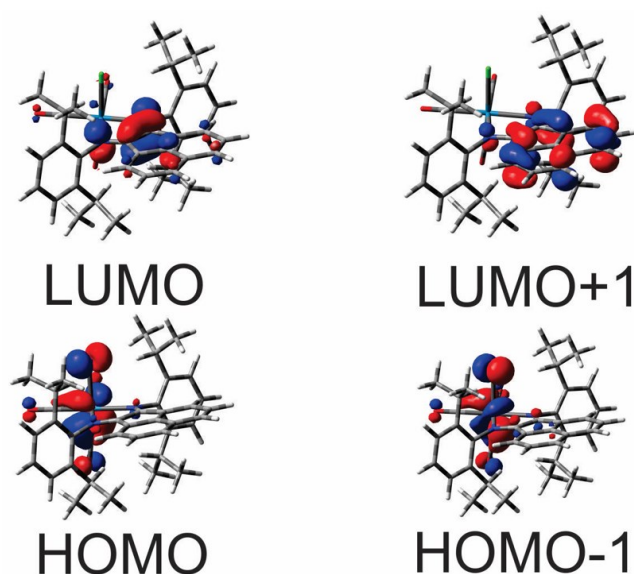


Abbildung 3-15: Darstellung der an den MLCT-Übergängen beteiligten Molekülorbitale von Re(CO)₃Cl(*i*Pr-BIAN).^[80]

Die Energie E_{op} des langwelligen MLCT-Überganges kann näherungsweise mit der Potentialdifferenz $\Delta E_{red/ox} = E_{ox1} - E_{red1}$ nach Formel 3-1 korreliert werden.^[80,89,92] χ steht für den energetischen Beitrag der inter- und intramolekularen Reorganisation aufgrund der Anregung, den Franck-Condon-Beiträgen.^[92]

Formel 3-1: Zusammenhang zwischen optischer Absorptionsenergie und Potentialdifferenz

$$E_{op} = \Delta E_{red/ox} + \chi$$

In Tabelle 3-6 sind die Werte für die Verbindungen **5** – **7** sowie für einige Literaturverbindungen angegeben. Die Franck-Condon-Beiträge sind bei den BIAN-Verbindungen, darunter auch $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{iPr-BIAN})$,^[95] geringer als bei $\text{Re}(\text{CO})\text{Cl}(\text{tBu-DAB})$ ^[89] oder $\text{Re}(\text{CO})\text{Cl}(\text{bpym})$.^[89] Dies deutet entweder auf eine geringere strukturelle Änderung bei Anregung der BIAN-Komplexe oder auf einen geringeren MLCT-Charakter des Überganges hin.^[89,95] Da der Übergang für $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{iPr-BIAN})$ aber mit 97 % MLCT-Charakter berechnet wurde,^[95] liegt die erste Erklärung näher, gerade auch in Anbetracht der strukturellen Rigidität der BIAN-Verbindungen.^[80] Die Zunahme der Franck-Condon-Beiträge von den elektronenschiebend substituierten BIAN-Komplexen zu den elektronenziehend substituierten Verbindungen ($\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{iPr-BIAN}) < \mathbf{7} < \mathbf{6} < \mathbf{5}$) dagegen dürfte ein Resultat erhöhten MLCT-Charakters sein. Durch die elektronenziehenden Liganden wird die Elektronendichte besser auf dem gesamten Liganden verteilt, was den MLCT verstärkt.

Tabelle 3-6: Optische Absorptionsenergie, Potentialdifferenz sowie Franck-Condon-Beiträge ausgewählter Verbindungen.

	E_{op} (eV)	$\Delta E_{red/ox}$ (V)	χ
5 - $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{CF}_3\text{-BIAN})]$	2.36	1.97	0.39
6 - $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{CF}_3/\text{Mes-BIAN})]$	2.43	2.09	0.34
7 - $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{Mes-BIAN})]$	2.51	2.22	0.29
$\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{iPr-BIAN})$ ^[95]			0.22
$\text{Re}(\text{CO})\text{Cl}(\text{tBu-DAB})$ ^[89]			0.64
$\text{Re}(\text{CO})\text{Cl}(\text{bpym})$ ^[89]			0.78

Zusätzlich zu den beiden bereits beschriebenen Übergängen, welche in allen drei Verbindungen auftauchen, wird bei den Verbindungen **6** und **7** jeweils noch eine Bande bei etwa 370 nm beobachtet, welche laut DFT-Rechnungen ebenfalls einem MLCT zugeordnet werden kann. Dabei wird Elektronendichte vom HOMO in das LUMO+1-Orbital übertragen, welches aus dem π^* (Naphthalin) Orbital aufgebaut ist, siehe Abbildung 3-15.^[80,95] Bei Verbindung **7** tritt zudem noch eine Schulter bei 330 nm auf, welche aus Intraligand-Übergängen resultiert.^[95]

Die Oxidation verläuft bei allen drei Verbindungen in der OTTLE-Zelle^[75] irreversibel. Dennoch können die Ausgangsspektren nach Re-Reduktion zu etwa 80 % zurückgehalten werden. Während der Oxidation verschiebt sich die MLCT-Bande von etwa 520 nm zu ca. 450 nm, siehe Tabelle 3-7. Der vormals fast reine MLCT-Charakter geht zurück und der Übergang bekommt gemischten Charakter.^[95] Zudem entsteht in den Verbindungen **6** und **7** eine NIR-Bande bei etwa 900 nm, siehe Abbildung 3-16. Diese Bande wurde als LMCT berechnet;^[95] durch die Metalloxidation ist ein d-Orbital halb voll, was den LMCT ($\pi(\text{BIAN}) \rightarrow d(\text{Re})$) ermöglicht, aber auch die geringe Intensität des Überganges erklärt. Die elektronenziehenden Substituenten in Verbindung **5** verringern die Elektronendichte auf der α -Diimineinheit, weshalb der LMCT bei diesem Komplex unterdrückt ist. Bei allen drei Verbindungen entsteht außerdem eine neue Bande bei etwa 350 nm, welche von 5^+ zu 7^+ intensiver wird. Bei diesem Übergang kann von einem gemischten Charakter ausgegangen werden.^[103]

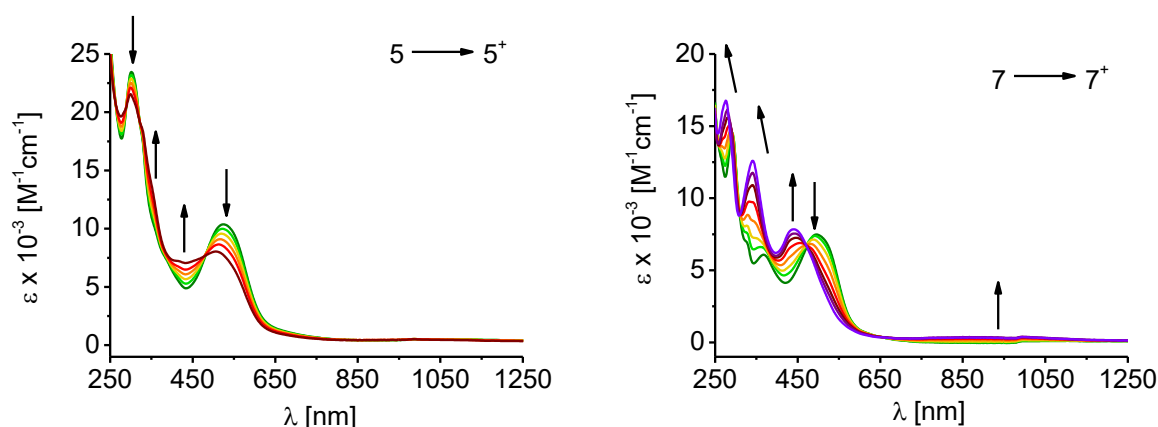


Abbildung 3-16: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemische Untersuchungen der Oxidation von Verbindung **5** (links) und Verbindung **7** (rechts) in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K in einer OTTLE-Zelle^[75]. Gemessen von Dr. Jan Fiedler.

Bei der reversiblen Reduktion verliert der MLCT-Übergang bei ca. 510 nm aufgrund der Besetzung des $\pi^*(\text{BIAN})$ -Orbitals/LUMOs mit einem Elektron an Intensität. Der MLCT-Übergang bei etwa 370 nm wird dagegen stärker, zudem entsteht bei Verbindung **7** eine zusätzliche Schulter bei 330 nm, welche ebenfalls als $d(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{Naphthalin})$ MLCT klassifiziert werden kann.^[80,95] Im Vergleich untereinander nimmt die Intensität des MLCTs von **5** zu **7** ab, was ein Resultat der höheren Elektronendichte auf der α -Diimineinheit aufgrund der elektronenschiebenden Substituenten ist.

Im NIR-Bereich entsteht bei etwa 1000 – 1200 nm eine breite neue Bande. Diese entsteht durch Intraligand-Übergänge zwischen dem SOMO $\pi^*(\alpha\text{-Diimin})$ und dem LUMO $\pi^*(\text{Naphthalin})$.^[80] Diese beiden Orbitale liegen laut TD-DFT-Rechnungen bei $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{iPr-BIAN})$ in der unreduzierten Form 0.71 eV auseinander.^[80] Durch die Besetzung des vorherigen LUMOs, nun SOMOs, mit einem Elektron wird dieses stabilisiert und energetisch abgesenkt,^[73] weshalb die Energiedifferenz zwischen den beiden Orbitalen größer wird. Dieser Übergang liegt in **5**⁻ bei 990 nm (1.25 eV), in **6**⁻ bei 1040 nm (1.19 eV) und in **7**⁻ bei 1200 nm (1.03 eV). Es kann davon ausgegangen werden, dass die elektronenziehenden Substituenten vor allem auf das $\pi^*(\alpha\text{-Diimin})$ -Orbital einen Einfluss haben und dieses energetisch absenken, während der Einfluss auf das $\pi^*(\text{Naphthalin})$ vermutlich eher gering ist. Dadurch wird die Energiedifferenz zwischen beiden Orbitalen immer größer, je elektronenziehender die Substituenten gewählt werden.

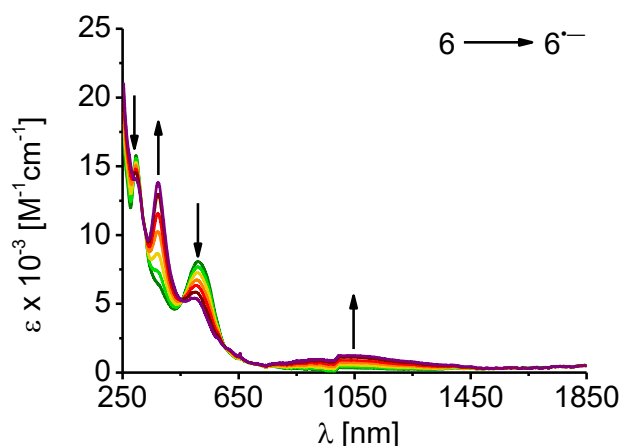


Abbildung 3-17: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von Verbindung **6** in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K in einer OTTLE-Zelle.^[75]

Die zweite Reduktion von **5** und **6** verläuft in der OTTLE-Zelle^[75] in beiden Fällen irreversibel. Die Komplexe zersetzen sich aufgrund der Chloriddissoziation, wodurch alle Banden zurückgehen (Abbildung 8-20 und Abbildung 8-21).

Tabelle 3-7: Charge-Transfer-Absorptionsmaxima λ (nm) der verschiedenen Oxidationsstufen der Verbindungen **5** – **7** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei Raumtemperatur.

	λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$])
5^{•+} [Re(CO) ₃ Cl(CF ₃ -BIAN)] ^{•+}	300 (21400), 350 sh (13500), 504 (8000)
5 [Re(CO) ₃ Cl(CF ₃ -BIAN)]	300 (23300), 525 (10400)
5^{•-} [Re(CO) ₃ Cl(CF ₃ -BIAN)] ^{•-}	300 sh (21600), 374 (22300), 505 sh (6900), 660 sh (1500), 990 (1800)
5²⁻ [Re(CO) ₃ Cl(CF ₃ -BIAN)] ²⁻	300 (12600), 360 (11000), 505 (3300), 645 sh (1200)
6^{•+} [Re(CO) ₃ Cl(CF ₃ /Mes-BIAN)] ^{•+}	290 (15300), 330 sh (11500), 445 (7100), 500 sh (6400), 910 (900)
6 [Re(CO) ₃ Cl(CF ₃ /Mes-BIAN)]	297 (15200), 330 sh (9800), 375 sh (6100), 511 (8100)
6^{•-} [Re(CO) ₃ Cl(CF ₃ /Mes-BIAN)] ^{•-}	295 sh (14100), 373 (13800), 500 (5400), 580 sh (2400), 615 sh (1700), 1040 (1300)
6²⁻ [Re(CO) ₃ Cl(CF ₃ /Mes-BIAN)] ²⁻	300 sh (12700), 367 (13400), 505 (6300), 580 sh (3800), 615 (3000)
7^{•+} [Re(CO) ₃ Cl(Mes-BIAN)] ^{•+}	275 (16700), 340 (12600), 440(7900), 900 (400)
7 [Re(CO) ₃ Cl(Mes-BIAN)]	291 (14400), 330 sh (7000), 367 (6100), 495 (7500)
7^{•-} [Re(CO) ₃ Cl(Mes-BIAN)] ^{•-}	288 (14800), 330 sh (9200), 377 (10100), 495 (4400), 1200 (700)

3.5. Zusammenfassung

Die Verbindungen $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{CF}_3\text{-BIAN})$ (**5**), $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{CF}_3/\text{Mes-BIAN})$ (**6**) und $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{Mes-BIAN})$ (**7**) (Abbildung 3-3) wurden hergestellt und charakterisiert. Die erhaltenen Kristallstrukturen von **5** und **6** sowie die Literaturstruktur von **7**^[31] weisen charakteristische N-C-Bindungslängen von 1.27 – 1.31 Å und C-C-Bindungslängen von 1.48 – 1.50 Å auf. Dies zeigt, dass die Verbindungen im Neutralzustand als $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{R-BIAN})^0$ vorliegen. Die π -Rückbindung zwischen den Rheniumzentren und den BIAN-Liganden ist nur schwach ausgeprägt, nimmt aber bei Einführung elektronenziehender Substituenten, also von Verbindung **7** zu Verbindung **5**, zu.

Für alle drei Verbindungen konnte je eine quasireversible Oxidation und eine reversible Reduktion beobachtet werden. Die Verbindungen **5** und **6** weisen zudem eine zweite quasireversible Reduktion auf. Durch ESR-Spektroskopie, UV/Vis/NIR- und IR-Spektroelektrochemie sowie durch den Vergleich der Komplexe mit anderen Tricarbonylchlororhenium(I)-Verbindungen konnte das in Abbildung 3-18 dargestellte Redoxschema für die drei Verbindungen etabliert werden.

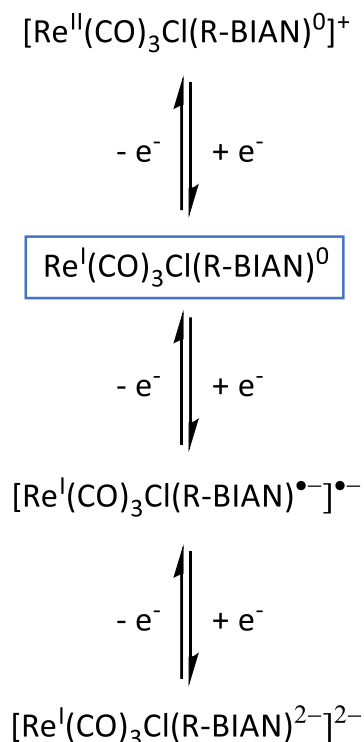


Abbildung 3-18: Redoxschema der $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{R-BIAN})$ -Komplexe.

In der IR-Spektroelektrochemie belegt die Verschiebung der drei für Tricarbonylchlororhenium(I)-Komplexe typischen Carbonylstreckschwingungen zu höheren Wellenzahlen, dass die Oxidation der Komplexe metallbasiert ist. Die Verschiebung fällt dabei für die Verbindungen **5** und **6** deutlich geringer aus als für Komplex **7**, was daraufhin deutet, dass bei **5⁺** und **6⁺** der Metallanteil des HOMOs geringer ist. Auch die UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie zeigt den metallbasierten Charakter der Oxidation, da im Zuge derselben die MLCT-Bande zurückgeht und ein neuer LMCT-Übergang entsteht. Dabei kann vermutet werden, dass die elektronenziehenden Substituenten die Elektronendichte auf der α -Diimineinheit verringern, weshalb der LMCT von **7⁺** zu **5⁺** schwächer wird. Diese experimentellen Ergebnisse stimmen mit DFT-Rechnungen überein, die für ähnliche Komplexe in der oxidierten Form 73 % Spindichte auf dem Rheniumzentrum und 17.4 % Spindichte auf dem Chlorid vorhersagen.^[80,103] Die hohe Spin-Bahn-Kopplungskonstante^[104] des Rheniums und energetisch nahe beieinander liegende Orbitale führen zu einer schnellen Spinrelaxation, weshalb selbst bei 4 K kein ESR-Signal der oxidierten Spezies erhalten werden kann.

Während die Oxidation in der Cyclovoltammetrie als quasireversibel klassifiziert werden kann, ist der Prozess in der UV/Vis/NIR- und IR-Spektroelektrochemie irreversibel. Gasentwicklung während der Messung deutet auf die Zersetzung des Komplexes und freiwerdendes Kohlenmonoxid hin.

Werden die Komplexe reduziert, so zeigen sie in der Cyclovoltammetrie, UV/Vis/NIR- und IR-Spektroelektrochemie die typischen Anzeichen von Chloriddissoziation. Diese beginnt bereits in geringem Umfang nach der ersten Reduktion, wird durch die zweite Reduktion aber noch deutlich verstärkt. Ursache dafür ist die Labilisierung der Rhenium-Chloro-Bindung durch die Übertragung von Elektronendichte aus dem elektronenreichen π -System des Liganden. Mit elektronenziehenden Substituenten wird dieser Effekt abgemildert, weshalb Komplex **5** eine erhöhte Reversibilität aufweist. Zudem wird der Chloridligand durch die arretierte Konformation des Komplexes von den CF_3 - bzw. CH_3 -Gruppen abgeschirmt, wobei dieser Abschirmungseffekt für Verbindung **5** ebenfalls am größten ist.

In der UV/Vis/NIR- und IR-Spektroelektrochemie kann die Chloriddissoziation bei der ersten Reduktion durch zusätzliches freies Chlorid im System, etwa indem Bu_4NPF_6 gegen Et_4NCl

ausgetauscht wird, minimiert werden. Die zweite Reduktion dagegen ist trotz freiem Chlorid immer irreversibel und zeigt starke Zersetzungsprozesse.

Die reduzierten Verbindungen $5^{\bullet-}$ bis $7^{\bullet-}$ weisen bei Raumtemperatur g-Werte von 2.004 bis 2.006 auf, was die ligandenbasierte Reduktion der Komplexe belegt und in Übereinstimmung mit DFT-Rechnungen ist, welche für einen ähnlichen Komplex 88 % Spindichte auf dem ganzen Liganden, größtenteils aber auf der α -Diimin-Einheit, vorhersagen.^[80] In der Cyclovoltammetrie ist der Einfluss der Substituenten zu beobachten: Elektronenziehende Substituenten führen zu anodisch verschobenen Reduktionspotentialen, elektronenschiebende Substituenten zu kathodisch verschobenen Potentialen. Dem gegenläufig ist der ebenfalls beobachtete, aber deutlich schwächere Effekt, dass die stärkere π -Rückbindung ($Re \rightarrow R\text{-BIAN}$) bei elektronenärmeren Liganden die Reduktion erschwert. Der Einfluss der Substituenten zeigt sich auch in der IR- und UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie: Die elektronenziehenden Substituenten führen, aufgrund der besseren Verteilung der Elektronendichte auf dem gesamten Liganden, zu einer etwas schwächeren Verschiebung der CO-Banden bei der Reduktion. In den UV/Vis/NIR-Spektren nimmt die Intensität des MLCTs von $5^{\bullet-}$ zu $7^{\bullet-}$ ab, was an der höheren Elektronendichte auf der α -Diimineinheit aufgrund der elektronenschiebenden Substituenten liegt.

Bei der Reduktion entsteht eine neue NIR-Bande, welche aus Intraligand-Übergängen zwischen dem SOMO $\pi^*(\alpha\text{-Diimin})$ und dem LUMO $\pi^*(\text{Naphthalin})$ aufgebaut ist. Dieser Übergang wird von **5** zu **7** immer weiter zu niedrigerer Energie verschoben, da die elektronenziehenden Substituenten das $\pi^*(\alpha\text{-Diimin})$ -Orbital energetisch absenken, aber nur einen geringen Einfluss auf das $\pi^*(\text{Naphthalin})$ -Orbital haben. Entsprechend lässt sich die Energiedifferenz zwischen den beiden Orbitalen durch die Wahl der Substituenten beeinflussen; sie wird umso größer, je elektronenziehender die Substituenten gewählt werden.

Dieser Effekt kann auch für die in der Einleitung besprochene Katalyse der CO_2 -Reduktion genutzt werden. Durch die energetische Absenkung des $\pi^*(\alpha\text{-Diimin})$ -Orbitals wird die optische Anregung sowie die anschließende Reduktion des Katalysators erleichtert. Allerdings konnte auch gezeigt werden, dass elektronenziehende Substituenten die Labilität des

Chloridliganden verringern. Die Chloriddissoziation ist aber, wie in Kapitel 3.1 gezeigt, ein wesentlicher Schritt im Katalysezyklus und darf deswegen nicht unterdrückt werden. Entsprechend sollten bei Verwendung von elektronenziehenden Substituenten weniger stark elektronenziehende Gruppen als die CF_3 -Gruppe gewählt werden. Die hier gezeigten Ergebnisse deuten aber auch darauf hin, dass Komplexe mit asymmetrischen BIAN-Liganden vielversprechende Katalysatoren sein könnten. Die elektronenziehenden Substituenten verbessern die Photosensibilisatorfunktion und die elektronenschiebenden Substituenten stellen die Labilität des Chloridliganden sicher.

4. Dimesitylplatin(II)-Verbindungen mit N-Donor-Liganden

4.1. Einleitung

Die quadratisch planaren Platin(II)-Verbindungen tendieren aufgrund ihrer offenen Koordinationsstellen häufig zur Ausbildung von Pt-Pt-^[109,110,111,112,113] und π - π -Wechselwirkungen^[109,112-114]. Ein bekanntes Beispiel für Pt-Pt-Wechselwirkungen ist das grüne Magnus'sche Salz $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$, dessen Herstellung bereits 1828 von Gustav Magnus beschrieben wurde.^[115] Die Struktur der Verbindung konnte jedoch erst 1957 aufgeklärt werden^[116] und ist in Abbildung 4-1 dargestellt. Es handelt sich dabei um eine Kette von alternierenden $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ - und PtCl_4^{2-} -Einheiten mit Pt-Pt-Abständen von 3.3 Å^[5]. Die Tendenz zur Ausbildung von Pt-Pt-Wechselwirkungen kann auch gezielt für Selbstassemblierungsprozesse ausgenutzt werden.^[110,113,117]

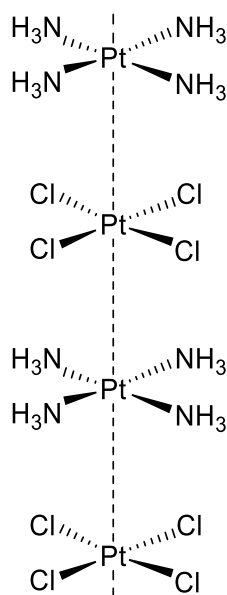


Abbildung 4-1: Struktur von $\text{PtCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$, dem grünen Magnus'schen Salz.^[116]

Die offenen Koordinationsstellen und die niedrige Oxidationsstufe des Metallzentrums in den quadratisch planaren Platin(II)-Verbindungen eröffnen zudem die Möglichkeit für oxidative Additionsreaktionen,^[8] wie in Abbildung 4-2 dargestellt.

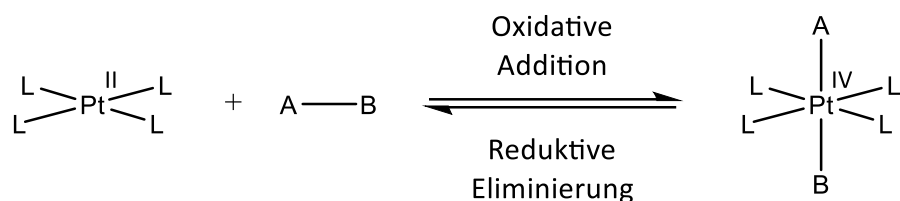


Abbildung 4-2: Oxidative Addition eines Moleküls AB an einen PtL_4 -Komplex bzw. Reduktive Eliminierung.

Die oxidative Addition wird durch eine erhöhte Elektronendichte am Metall erleichtert,^[8] weshalb Komplexe mit σ -gebundenen Alkyl- oder Arylliganden besonders reaktiv sind.^[67] Daher wurden Verbindungen des Typs $\text{PtR}_2(\alpha\text{-Diimin})$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}$) ausgiebig auf ihre Eigenschaften in der Aktivierung von C-H-,^[40,45,118] C-X-,^[42,44,46,119] O-O-^[37-39], N-O-^[40] oder Si-C-Bindungen^[41] untersucht. Oxidative Additionsreaktionen an Platin(II)-Komplexen werden auch gezielt zur Synthese der gewünschten Pt(IV)-Verbindungen ausgenutzt.^[49,120]

Zwischen den quadratisch-planaren Pt(II)-Verbindungen und den oktaedrischen Pt(IV)-Verbindungen stehen die Pt(III)-Verbindungen, von denen aber nur sehr wenige Verbindungen bekannt sind. Die Schwierigkeit liegt im Nachweis der Oxidationsstufe,^[5] da die Verbindungen zur Disproportionierung zu Pt(II) und Pt(IV)^[121] oder zur weiteren Oxidation zu Pt(IV)^[122] tendieren. Zudem bilden sie bevorzugt dimere oder oligomere Komplexe aus. Diese Dimere oder Oligomere enthalten in der Regel nur formell Pt(III)-Spezies; tatsächlich handelt es sich um Aggregate aus Pt(II)- und Pt(IV)-Verbindungen^[5,123] oder um „Platinblau“-Verbindungen.^[124,125] Das in Abbildung 4-3 dargestellte Platinblau, welches von der Gruppe um Lippard 1977 charakterisiert wurde,^[126] kann formell als Verbindung von drei Pt(II)-Zentren mit einem Pt(III)-Zentrum angesehen werden. Über ESR-Studien konnte gezeigt werden, dass das ungepaarte Elektron auf der Platinachse delokalisiert ist, es sich demnach um eine $[\text{Pt}^{2.25}(\text{NH}_3)_2\text{L}_2]_4$ -Verbindung handelt.^[123,124]

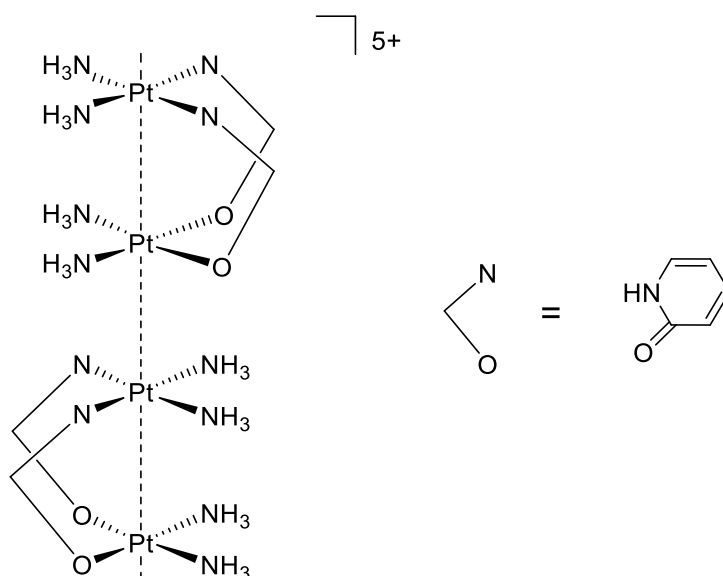
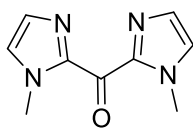


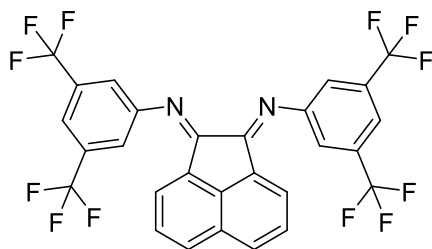
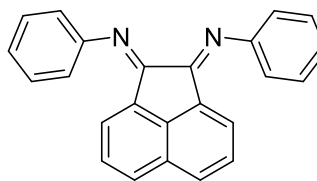
Abbildung 4-3: Schematische Darstellung des Platinblau von Lippard

Durch die Wahl von sterisch anspruchsvollem Mesityl (= Mes) als Alkylgruppen können die axialen Koordinationsstellen in L_2PtMes_2 abgeschirmt werden, was oxidative Additionsreaktionen und Pt-Pt-Wechselwirkungen der Pt(II)-Verbindungen erschwert.^[127–129] Dadurch ist Mes in der Lage, Pt(III)-Verbindungen so weit zu stabilisieren, dass UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Untersuchungen möglich sind.^[33,127] Die Pt(III)-Komplexe sind jedoch nur wenige Minuten stabil, bevor sie Folgereaktionen eingehen.^[33,127] In der vorliegenden Arbeit werden daher Verbindungen hergestellt, welche neben dem $PtMes_2$ -Fragment auch sterisch anspruchsvolle NN-Liganden enthalten, um den Effekt der zusätzlichen Abschirmung auf die Stabilität der Pt(III)-Verbindungen zu untersuchen. Als Referenz für sterisch wenig anspruchsvolle Liganden wurden der bik-Ligand (bik = Bis(1-methyl-2-imidazolyl)keton, Abbildung 4-4 oben links) sowie Ph-BIAN (Abbildung 4-4 oben rechts) gewählt. Sterisch anspruchsvolle Liganden sind dagegen das CF_3 -BIAN mit CF_3 -Gruppen in 3,5-Stellung (Abbildung 4-4 unten links) und das Mes-BIAN mit Methylgruppen in 2,4,6-Stellung (Abbildung 4-4 unten rechts).

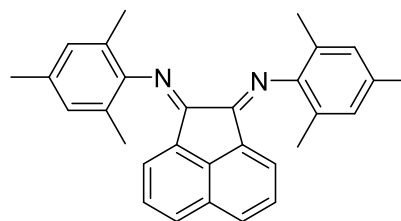
bik



Ph-BIAN



CF₃-BIAN



Mes-BIAN

Abbildung 4-4: In diesem Kapitel verwendete Liganden.

4.2. Synthese der Komplexe

Da die Synthese der Dimesitylplatin(II)-Verbindungen nicht über eine direkte Arylierung des Vorläufers (Chelatligand)-Dichloroplatin [(N^N)PtCl₂] möglich ist,^[33] muss zunächst ausgehend von K₂PtCl₄ eine Platinvorstufe mit leicht austauschbaren Liganden wie COD oder DMSO (L₂PtMes₂ mit L = COD, DMSO) hergestellt werden. Vor einiger Zeit wurde gezeigt, dass die Synthese dieser Vorstufe nur mit Dimethylsulfoxid als Co-Ligand erfolgreich ist;^[33] eine etwas neuere Vorschrift berichtet dagegen von einer erfolgreichen Synthese von (COD)PtMes₂.^[130] Aufgrund der Toxizität des für die Herstellung von (DMSO)₂PtMes₂ benötigten Zinnorganyls wurde daher zunächst die Syntheseroute mit COD gewählt (Abbildung 4-5). Dabei wurde Kaliumtetrachloroplatinat in *n*-Propanol und Wasser unter Anwesenheit von Zinnchlorid mit COD umgesetzt. Anschließend wurden die Chloridliganden durch Iodidliganden ausgetauscht, welche laut Vorschrift^[130] im folgenden Schritt wiederum mittels des eingesetzten Grignard-Reagenzes Mesitylmagnesiumbromid durch Mesitylliganden ersetzt werden sollten. Dabei bestätigte sich allerdings die Beobachtung von Klein, dass die Dimesitylverbindung mit dieser Syntheseroute nicht dargestellt werden kann.^[33] Es entsteht nicht (COD)PtMes₂, wie in der Literaturvorschrift angegeben, sondern die asymmetrische Mesityliodoverbindung (COD)PtMesI.

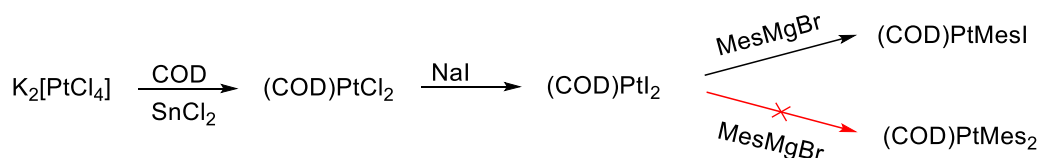


Abbildung 4-5: Syntheseroute zur Herstellung von (COD)PtMes₂.^[130]

Um die Dimesitylverbindungen herzustellen, wurde daher auf die bewährte Syntheseroute mit DMSO als Co-Liganden zurückgegriffen (Abbildung 4-6).^[131,132] Dabei wurde ausgehend von Kaliumtetrachloroplatinat (DMSO)₂PtCl₂ hergestellt. In einem nächsten Schritt wird dieses bei 90 °C mit Trimethylmesitylzinn umgesetzt. Dieses Zinnreagenz kann aus Trimethylzinnchlorid und der Grignard-Verbindung Mesitylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran hergestellt werden.

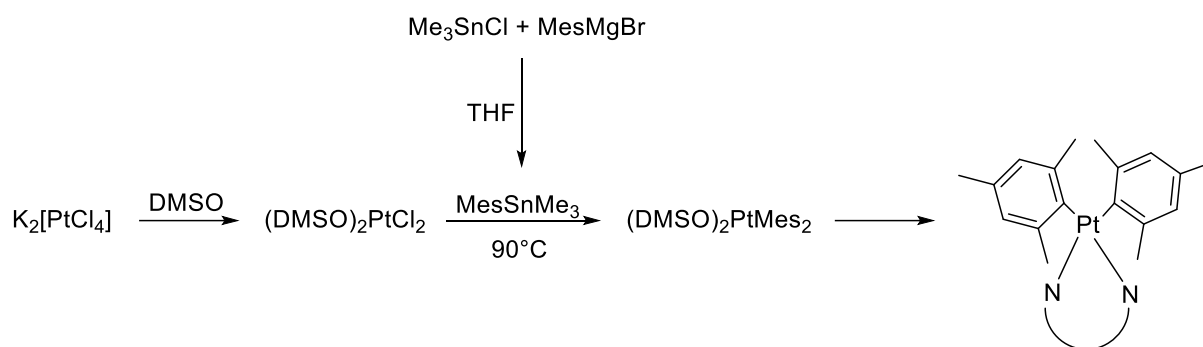


Abbildung 4-6: Syntheseroute der Verbindungen **8 – 11**.^[131,132]

Die Synthese von $(DMSO)_2PtMes_2$ erfolgte dabei analog zu der Vorschrift von Eaborn et al.,^[132] bei der Aufarbeitung wurden dagegen einige Änderungen durchgeführt. Statt der beschriebenen Entfernung des Lösungsmittels (DMSO) und des anschließenden Waschens mit Diethylether wurde Wasser in die Reaktionslösung gegeben und mit Diethylether extrahiert.^[131] Dies ist möglich, da sich $(DMSO)_2PtMes_2$ in Diethylether löst, was auch der Grund sein dürfte, weshalb die Originalvorschrift zu etwas schlechteren Ausbeuten führt. Nach der Extraktion wurde die organische Phase mit Wasser gewaschen, getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit kaltem *n*-Pentan gewaschen, wodurch die Verbindung als weißer Feststoff analysenrein erhalten werden konnte. Durch diese Variation der Aufarbeitung konnte die Ausbeute von 23 % auf 30 % erhöht werden. Zudem entfällt das Entfernen des hochsiedenden Dimethylsulfoxids (Siedetemperatur $189^\circ C$), was eine deutliche Vereinfachung und Zeitersparnis bedeutet.

Die Vorstufe $(DMSO)_2PtMes_2$ wurde entsprechend einer Literaturvorschrift^[67] mit einer äquimolaren Menge des gewünschten Liganden in trockenem Toluol umgesetzt. Durch Ligandenaustausch entstehen dabei die gewünschten Dimesitylplatin(II)-Komplexe $PtMes_2(bik)$ (**8**), $PtMes_2(Ph-BIAN)$ (**9**), $PtMes_2(CF_3-BIAN)$ (**10**) und $PtMes_2(Mes-BIAN)$ (**11**), Abbildung 4-7.

Die Komplexe wurden mittels 1H - und ^{195}Pt -NMR, Elementaranalyse und Massenspektrometrie charakterisiert (vgl. Experimentalteil).

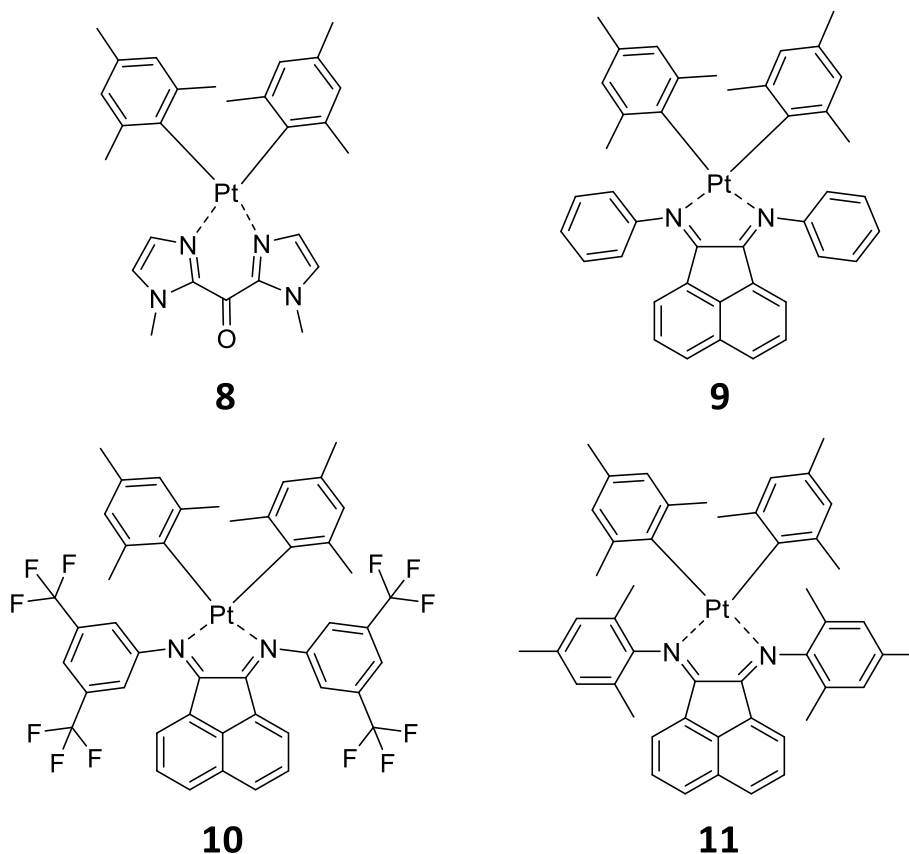


Abbildung 4-7: Strukturen der Verbindungen **8** – **11**.

Um die sterische Abschirmung des Platinzentrums noch weiter zu verbessern, wurden auch Versuche unternommen, statt Mesitylliganden Triisopropylphenylliganden (Tipp) in das System einzuführen. Zu diesem Zweck wurde die oben beschriebene Syntheseroute für $(\text{DMSO})_2\text{PtMes}_2$ durchgeführt, allerdings unter Verwendung von $(\text{Tipp})\text{SnMe}_3$, Abbildung 4-8. Die Umsetzung von $(\text{DMSO})_2\text{PtCl}_2$ mit $(\text{Tipp})\text{SnMe}_3$ wurde bei verschiedenen Temperaturen ($90\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $120\text{ }^\circ\text{C}$ über mehrere Tage sowie $180\text{ }^\circ\text{C}$ bei erhöhtem Druck in der Mikrowelle) durchgeführt, doch in keinem Fall wurde Produkt erhalten. Durch ^{119}Sn -NMR konnte nachgewiesen werden, dass die Triisopropylphenylliganden auch nach mehreren Tagen weiterhin an das Zinnzentrum koordiniert sind und keine Übertragung auf das Platinzentrum stattgefunden hat. Nach etwa sieben Tagen mussten die Synthesversuche jeweils abgebrochen werden, da durch die konstant hohen Temperaturen die Ausgangsverbindung $(\text{DMSO})_2\text{PtCl}_2$ zersetzt wird und elementares Platin entsteht.

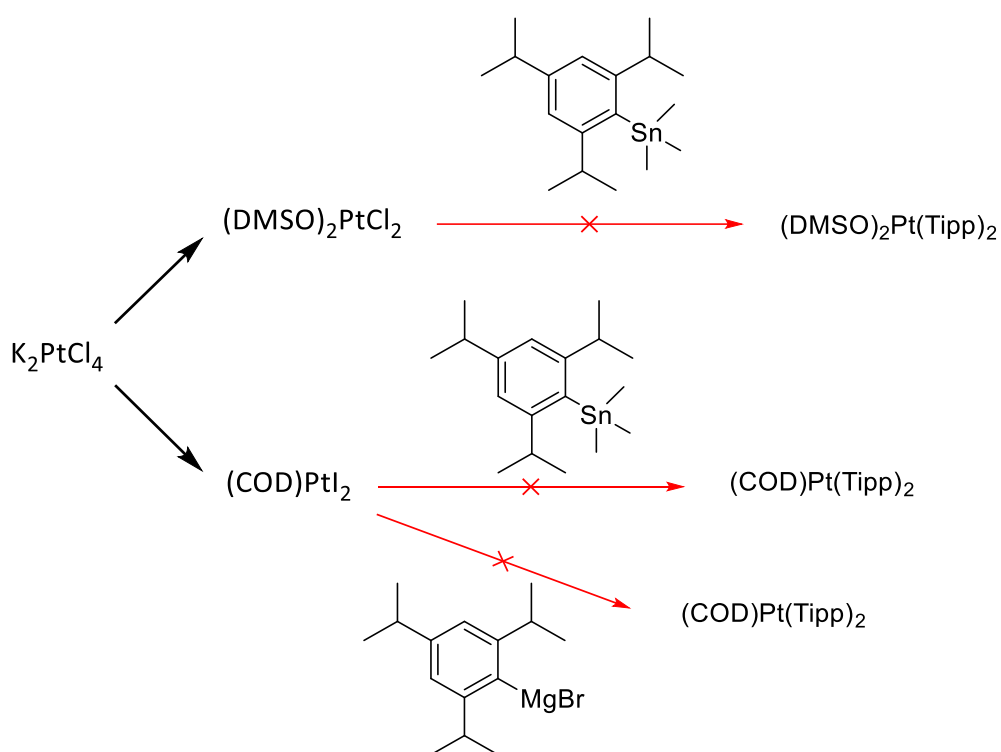


Abbildung 4-8: Syntheseveruche zur Herstellung von $(\text{DMSO})_2\text{Pt}(\text{Tipp})_2$ oder $(\text{COD})\text{Pt}(\text{Tipp})_2$.

Auch wenn für die Dimesitylverbindungen die Syntheseroute mit COD nicht erfolgreich war und stattdessen zu der asymmetrischen Mesityliodoverbindung $(\text{COD})\text{PtMeSnI}$ führte, so wurden dennoch Versuche unternommen, $\text{PtI}_2(\text{COD})$ mit $(\text{Tipp})\text{SnMe}_3$ oder $(\text{Tipp})\text{MgBr}$ umzusetzen. Dabei zeigte sich allerdings dasselbe Verhalten wie mit $\text{PtCl}_2(\text{DMSO})_2$: Auch nach mehreren Tagen ist keine Übertragung von Tipp auf das Platinzentrum beobachtbar und durch die langen Reaktionszeiten und hohen Temperaturen entsteht elementares Platin. Der sterische Anspruch der Triisopropylphenylliganden scheint zu groß zu sein, um Koordination an das $\text{Pt}(\text{DMSO})_2$ -Fragment zuzulassen.

Ebenso führte die Umsetzung von $(\text{DMSO})_2\text{PtMe}_2$ mit ${}^i\text{Pr}$ -BIAN nicht zum gewünschten Dimesitylplatin(II)-Komplex. Auch in diesem Fall kann davon ausgegangen werden, dass die sterische Abstoßung der *ortho*-ständigen *iso*-Propylgruppen des BIAN-Liganden sowie der Methylgruppen der Mesitylliganden zu groß ist.

4.3. Molekülstrukturen

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindungen **8** und **11** konnten jeweils aus einer mit *n*-Hexan überschichteten Dichlormethanlösung bei Raumtemperatur erhalten werden. Von Verbindung **10** wurden Kristalle aus Aceton und *n*-Hexan ebenfalls bei Raumtemperatur erhalten, während Verbindung **9** in verschiedenen Ansätzen keine geeigneten Einkristalle bildete.

Die kristallographischen Messungen wurden an einem Bruker Apex II Duo - Diffraktometer bei 130 K von Dr. Wolfgang Frey durchgeführt. Nach einer numerischen Absorptionskorrektur wurden die Kristallstrukturen mit Hilfe direkter Methoden gelöst. Die Strukturen wurden bis zur Konvergenz durch die *full-matrix-least-squares on F₂*- Methode verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden mittels des *riding model* geometrisch hinzugefügt. Alle Atome außer den Wasserstoffatomen wurden anisotrop verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel sind in Tabelle 4-1 aufgeführt und die Kristalldaten sind im Anhang zu finden.

Verbindung **8** kristallisiert in guter Qualität mit vier Molekülen pro Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Abbildung 4-9). Die „Propeller“-Anordnung von $\text{PtMes}_2(\text{bpy})$ ^[128] wird in dieser Struktur nicht beobachtet; stattdessen finden sich aber π - π -Wechselwirkungen zwischen den bik-Liganden, siehe Abbildung 4-10. Die Moleküle sind gegenläufig orientiert, wodurch die bik-Liganden in entgegengesetzter Richtung leicht versetzt übereinanderliegen. Der interplanare Abstand zwischen den beiden Ligandenebenen beträgt 3.653 Å und ist somit etwas größer als in $\text{PtMes}_2(\text{dppz})$ (3.427 Å, dppz = Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin)^[133] und $\text{PtMes}_2(\text{tmphen})$ (3.52 Å, tmphen = 3,4,7,8-Tetramethyl-1,10-phenanthrolin),^[134] aber noch innerhalb des typischen Bereichs von 3.3 – 3.8 Å für π - π -Wechselwirkungen.^[57–59] Der kleinere interplanare Abstand von $\text{PtMes}_2(\text{dppz})$ und $\text{PtMes}_2(\text{tmphen})$ resultiert aus den größeren dppz- bzw tmphen-Liganden, wodurch die voluminösen PtMes_2 -Gruppen weiter entfernt voneinander liegen und entsprechend weniger Abstoßung vorherrscht.

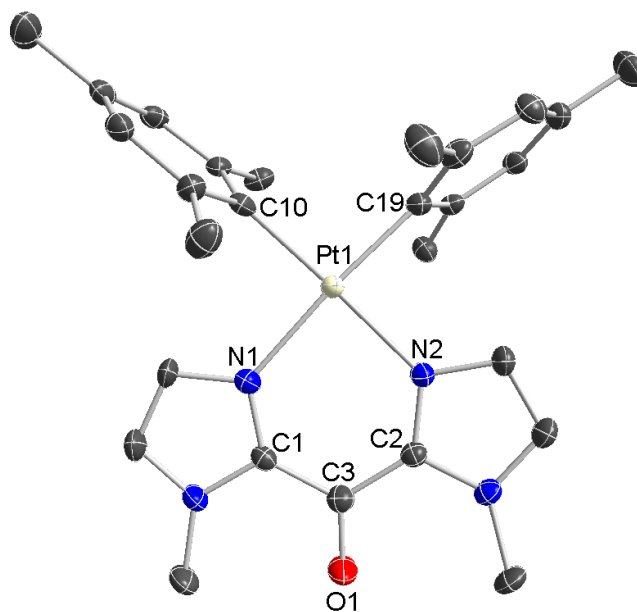


Abbildung 4-9: Molekülstruktur von Verbindung **8**. Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%. Der besseren Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome weggelassen. Kristallographische Messung von Dr. Wolfgang Frey.

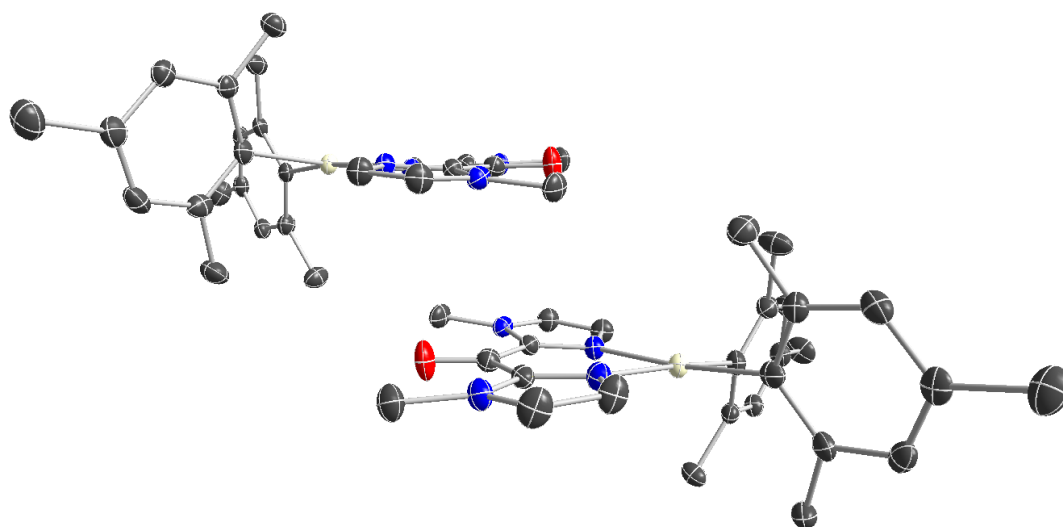


Abbildung 4-10: Darstellung der π - π -Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen von Verbindung **8**. Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%. Der besseren Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome weggelassen.

Die Verbindungen **10** und **11** kristallisieren jeweils mit vier Molekülen pro Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (**10**, Abbildung 4-11) bzw. $P2_1/c$ (**11**, Abbildung 4-12). Bei beiden Verbindungen weisen die Kristallstrukturen keine Pt-Pt- oder π - π -Wechselwirkungen auf.

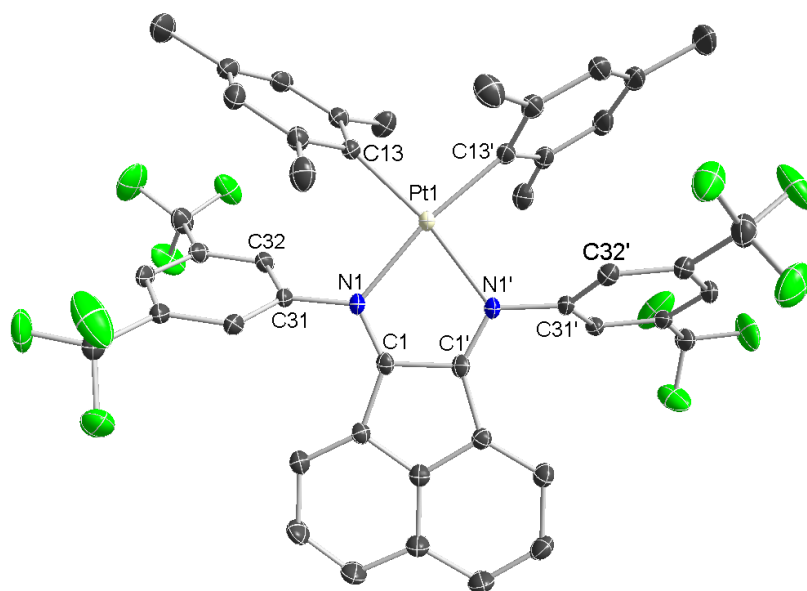


Abbildung 4-11: Molekülstruktur von Verbindung **10**. Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%. Der besseren Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome weggelassen. Kristallographische Messung von Dr. Wolfgang Frey.

Das Platinzentrum weist in allen drei Molekülstrukturen eine annähernd perfekte quadratisch-planare Koordinationsgeometrie auf. Der Diederwinkel, welcher jeweils zwischen der C-Pt-C-Ebene und der N-Pt-N-Ebene aufgespannt wird und bei perfekter quadratisch-planarer Koordination gegen 0° geht, beträgt in Verbindung **8** 6.87° , in Verbindung **10** 3.14° und in Verbindung **11** 3.30° . Der Diederwinkel von Verbindung **8** ist vergleichbar mit denen der Verbindungen $\text{PtMes}_2(\text{phen})$ (6.4° , phen = 1,10-Phenanthrolin)^[135] oder $\text{PtMes}_2(\text{bpy})$ (7.0°)^[128]; die Diederwinkel der BIAN-Verbindungen sind vergleichbar mit $\text{PtMes}_2(\text{iPr-DAB})$ (4.1°)^[136]. In den Verbindungen **10**, **11** und $\text{PtMes}_2(\text{iPr-DAB})$ liegen die α -Diimin-Liganden annähernd perfekt planar vor, in den Verbindungen **8** und $\text{PtMes}_2(\text{bpy})$ weisen sie dagegen eine Verdrillung auf; der Diederwinkel und somit die Koordinationsgeometrie am Platinzentrum scheinen also abhängig von der Planarität des Liganden zu sein.

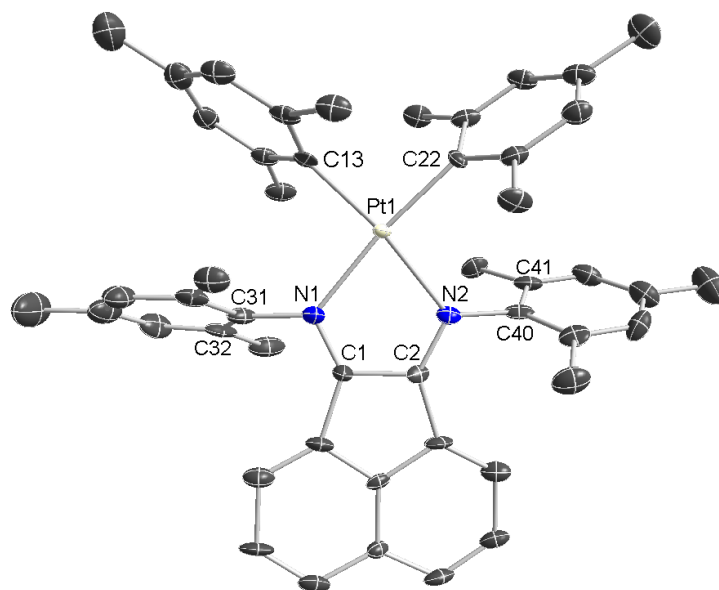


Abbildung 4-12: Molekülstruktur von Verbindung **11**. Abgebildet mit einer Ellipsoidwahrscheinlichkeit von 50%. Der besseren Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome weggelassen. Kristallographische Messung von Dr. Wolfgang Frey.

Auch der Bisswinkel N-Pt-N ist abhängig vom Liganden: In den Verbindungen **10**, **11**, $\text{PtMes}_2(\text{bpy})^{[128]}$ und $\text{PtMes}_2(\text{iPr-DAB})^{[136]}$ liegt jeweils eine N-C-C-N-Einheit vor und alle Verbindungen weisen Bisswinkel von ca. $77 - 78^\circ$ auf (siehe Tabelle 4-1). Zusätzlicher sterischer Zwang aufgrund des erweiterten π -Systems in $\text{PtMes}_2(\text{phen})$ weitet den Bisswinkel zu 79.2° auf.^[135] In Verbindung **8** liegt dagegen eine N-C-C-C-N-Einheit vor und entsprechend wird bei der Koordination ein sechsgliedriger statt eines fünfgliedrigen Ringes ausgebildet, wodurch die Ringspannung deutlich geringer ist. Der Bisswinkel ist mit 87.4° dementsprechend größer.

Die Pt-N- sowie die Pt-C-Bindungslängen sind vergleichbar mit denen in anderen $\text{PtMes}_2(\text{N-Donor})$ -Komplexen,^[128,133–137] wobei jeweils die Pt-Mesityl-Bindungen etwas kürzer sind als die Bindungen zum N-Donor-Liganden.

Tabelle 4-1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie Torsionswinkel der Komplexe **8**, **10** und **11**.

	8 PtMes ₂ (bik)	10 PtMes ₂ (CF ₃ -BIAN)	11 PtMes ₂ (Mes-BIAN)
Ausgewählte Bindungslängen [Å]			
Pt-N1	2.129(3)	2.1189(15)	2.132(8)
Pt-N2	2.115(3)	2.1189(15)	2.143(8)
Pt-C10 (8) bzw. Pt-C13	2.031(4)	2.0217(18)	2.025(10)
Pt-C19 (8) bzw. Pt-C22	2.040(4)	2.0217(18)	2.033(9)
N1-C1	1.344(5)	1.289(2)	1.277(12)
N2-C2	1.344(5)	1.289(2)	1.314(12)
C1-C2	-	1.480(3)	1.486(12)
C1-C3 (8)	1.467(6)	-	-
C2-C3 (8)	1.457(5)	-	-
C3-O1 (8)	1.229(5)	-	-
Pt-C _{ortho} ^a	3.266 / 3.272	3.287	3.291 / 3.276
Ausgewählte Bindungswinkel [°]			
C10-Pt-C19 (8) bzw. C13-Pt-C22	94.43(15)	96.35(10)	93.3(4)
C10-Pt-N1 (8) bzw. C13-Pt-N1	90.61(14)	93.34(7)	93.8(3)
C19-Pt-N2 (8) bzw. C22-Pt-N2	87.95(14)	siehe C13-Pt-N1	95.1(3)
N1-Pt1-N2	87.39(13)	77.05(8)	77.8(3)
C1-N1-Pt	127.0(3)	114.73(12)	113.9(7)
C2-N2-Pt	128.3(3)	siehe C1-N1-Pt	112.8(6)
N1-C1-C3 (8) bzw. N1-C1-C2	128.4(3)	116.74(10)	118.2(9)
N2-C2-C3 (8) bzw. N2-C2-C1	127.7(4)	siehe N1-C1-C2	116.9(9)
C1-C3-C2 (8)	120.4(3)	-	-
Ausgewählte Torsionswinkel [°]			
Pt-N1-C1-C3 (8) bzw. Pt-N1-C1-C2	9.8(6)	1.1(2)	-4.1(13)
Pt-N2-C2-C3 (8) bzw. Pt-N2-C2-C1	7.3(6)	siehe Pt-N1-C1-C2	4.8(11)
N1-C1-C2-N2	-	-1.5(2)	-0.5(14)
Diederwinkel (N1-Pt-N2) / (C10/C13-Pt- C19/C22)	6.87	3.14	3.30
Torsionswinkel Mes-Ringe / Pt-Ebene	74.85 / 73.67	70.19	72.29 / 62.83

 a: Abstand zur jeweils nächstgelegenen *ortho*-Methylgruppe der beiden Mesitylliganden

Auskunft über den Redoxzustand des Liganden geben die CO-Bindungslänge in Komplex **8** bzw. die N-C- und C-C-Bindungslängen in den Komplexen **10** und **11**. Im freien Liganden beträgt die CO-Bindungslänge von bik 1.223(2) Å, für den reduzierten Liganden wurde sie mit 1.339 Å berechnet.^[138] In Komplex **8** ist die CO-Bindung 1.229(5) Å lang, entsprechend liegt der Ligand nicht reduziert vor. Die leichte Verlängerung der CO-Bindung und der N-C-Bindungen (N1-C1 bzw. N2-C2) sowie die Verkürzung der C-C-Bindungen (C1-C3 bzw. C2-C3) im Vergleich zum freien Liganden (N-C = 1.331(2) Å / C-C = 1.472(2) bzw. 1.474(2) Å)^[138] resultiert aus der schwachen π -Rückbindung zwischen dem Platinzentrum und dem bik-Liganden.

Die N-C- und C-C-Bindungslängen der Komplexe **10** und **11** können entsprechend Abbildung 3-8 ausgewertet werden. Mit N-C-Bindungslängen von 1.289(2) Å (**10**) und 1.277(12) Å bzw. 1.314(12) Å (**11**) sowie C-C-Bindungslängen von 1.480(3) Å (**10**) bis 1.486(12) Å (**11**) liegen die BIAN-Liganden in beiden Verbindungen nicht reduziert vor. Wie bei den $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{R-BIAN})$ -Komplexen aus Kapitel 3.3 ist auch bei den $\text{PtMes}_2(\text{R-BIAN})$ -Komplexen die π -Rückbindung vom Metall zum BIAN-Liganden eher schwach ausgeprägt.

Wie in ähnlichen Komplexen^[128,133,134,136] stehen die Mesitylringe in den Verbindungen **8**, **10** und **11** nicht orthogonal zur Metall-Ligand-Ebene, sondern in einem Winkel von etwa 70°. Dieser Wert ist annähernd konstant für alle Verbindungen und resultiert vermutlich aus den Abstoßungseffekten der ortho-Methylgruppen untereinander und gegenüber den Liganden. Während bei orthogonaler Stellung die sterische Abstoßung der ortho-Methylgruppen beider Mesitylringe jeweils am stärksten ist, so ist sie bei 70° offenbar minimiert.

Durch diese Anordnung liegt jeweils eine *ortho*-Methylgruppe pro Mesitylring auf der Achse des Komplexes, wodurch das Platinzentrum abgeschirmt wird. Die Platin-C_{ortho}-Abstände liegen im Bereich von 3.266 Å (**8**) bis 3.291 Å (**11**) und sind damit etwas länger als in der Verbindung $\text{PtMes}_2(\text{bpy})$ (3.209 bzw. 3.236 Å)^[128], aber vergleichbar mit $\text{PtMes}_2(\text{tmphen})$ (3.268 bzw. 3.282 Å).^[134] Da bei diesen Abständen mögliche agostische Wechselwirkungen zwischen dem Platinzentrum und den Protonen der *ortho*-Methylgruppe denkbar sind, wurden Tieftemperatur-NMR-Messungen von Verbindung **8** bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Bei Raumtemperatur sind die Protonen der *ortho*-Methylgruppe äquivalent,

aber auch bei sehr tiefen Temperaturen (-50 °C) wird nur ein Signal für die Protonen der *ortho*-Methylgruppe beobachtet (vgl. Experimentalteil). Entsprechend können agostische Wechselwirkungen ausgeschlossen werden.

Der Platin-C_{ortho}-Abstand ist in den Verbindungen **10** und **11** etwas länger als in Verbindung **8**. Vermutlich resultiert dies aus der sterischen Abstoßung der Mesitylringe von den substituierten Phenylringen der BIAN-Liganden. In Abbildung 4-13 sind die drei Verbindungen als Kalottenmodell dargestellt. Dabei werden die Verbindungen nicht als Ellipsoide dargestellt, sondern entsprechend ihrer Van-der-Waals-Radien. Die Abbildung zeigt die beiden Abschirmungseffekte: Zum einen die axiale Abschirmung durch die beiden in der Achse des Komplexes liegenden *ortho*-Methylgruppen. Dieser Effekt wird sowohl bei den Verbindungen **8**, **10** und **11**, als auch bei den diskutierten Literaturverbindungen^[128,133–137] beobachtet und wird auch im Kalottenmodell von PtMes₂(bpy) deutlich.^[127] Zum anderen ist in den Verbindungen **10** (Abbildung 4-13, Mitte) und **11** (Abbildung 4-13, rechts) der zusätzliche Abschirmungseffekt durch die Substituenten zu erkennen. Auch wenn diese nicht wie die *ortho*-Methylgruppen direkt auf der Achse des Komplexes liegen, so schirmen sie dennoch das Platinzentrum effektiv ab, da der Angriff von rechts oder links auf die offenen Koordinationsstellen verhindert wird. Dabei wird deutlich, dass die 2,4,6-Methylgruppen von Verbindung **11** aufgrund ihrer Position effektiver abschirmen sollten als die 3,5-CF₃-Gruppen von Verbindung **10**, welche weiter vom Platinzentrum entfernt sind.

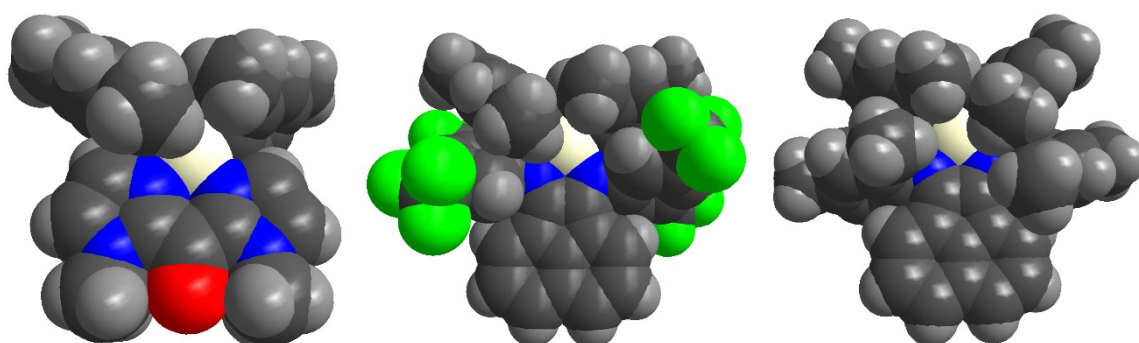


Abbildung 4-13: Molekülstrukturen der Verbindungen **8** (links), **10** (Mitte) und **11** (rechts); dargestellt als Kalottenmodell.

4.4. Elektronentransferverhalten

4.4.1. Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammetrische Messungen der Verbindungen **8** – **11** wurden jeweils in einer 0.1 molaren Lösung von Bu_4NPF_6 in Dichlormethan bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre durchgeführt. Platinelektroden wurden als Arbeits- und Gegenelektroden verwendet, eine Silberelektrode als Referenzelektrode. Als interner Standard diente das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+).

Die Verbindungen verhalten sich in der Cyclovoltammetrie größtenteils analog, wobei Verbindung **9** in Bezug auf die Reversibilität der Prozesse eine Ausnahme bildet. Alle Verbindungen weisen eine Oxidation bei ca. 0.2 – 0.4 V auf, welche bei den Verbindungen **8**, **10** und **11** reversiblen Charakter und bei Verbindung **9** lediglich quasireversiblen Charakter aufweist. Eine zweite Oxidation tritt bei etwa 0.9 – 1.2 V auf; diese ist aber für alle vier Verbindungen irreversibel. Die Verbindungen **8**, **10** und **11** weisen zudem eine reversible Reduktion auf; bei Verbindung **9** ist die Reduktion dagegen ebenfalls quasireversibel. Bei Verbindung **10** wird zusätzlich eine zweite quasireversible Reduktion beobachtet; bei den anderen drei Verbindungen liegt diese außerhalb des Lösungsmittelfensters von Dichlormethan (1.7 V bis -2.0 V vs. Fc/Fc^+ , Pt-Elektrode).^[68]

Die Cyclovoltammogramme der Verbindungen **8** und **10** sind in Abbildung 4-14 dargestellt, die elektrochemischen Daten der Komplexe in Tabelle 4-2. Alle weiteren Cyclovoltammogramme befinden sich im Anhang.

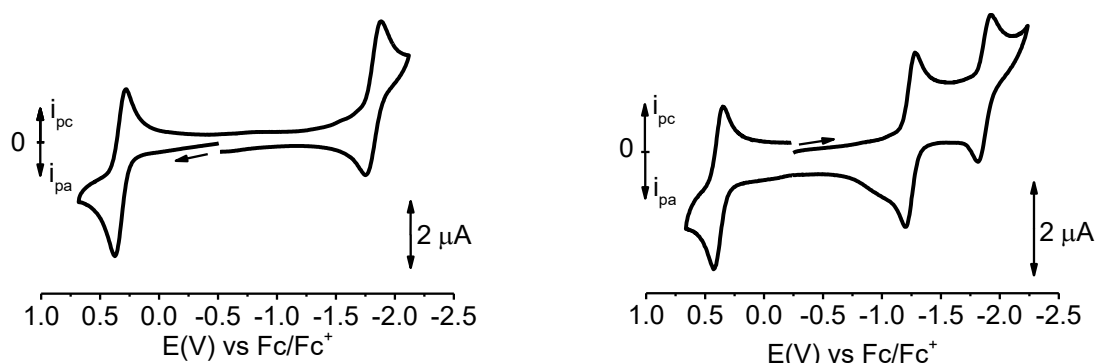


Abbildung 4-14: Cyclovoltammogramme der Verbindungen **8** (links) und **10** (rechts) in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K, Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s, Pt-Elektrode

Das oben beschriebene elektrochemische Verhalten der Komplexe mit einer reversiblen Oxidation, gefolgt von einem irreversiblen zweiten Oxidationsprozess sowie einer ersten reversiblen Reduktion und einem quasireversiblen zweiten Reduktionsschritt ist in Übereinstimmung mit dem elektrochemischen Verhalten, welches für ähnliche $\text{PtMes}_2(\text{L})$ -Komplexe beobachtet wurde.^[33,127,128,135,137,139]

Die Reduktion beziehungsweise die beiden Reduktionen (Verbindung **10**) können demnach auch bei den hier vorliegenden Verbindungen als ligandenbasiert eingestuft werden. Die Verbindungen nehmen dabei schrittweise Elektronen in das $\pi^*(\text{bik})$ - beziehungsweise $\pi^*(\text{BIAN})$ -Orbital auf.^[135,139] Da das Reduktionspotential abhängig von der π -Akzeptorfähigkeit ist,^[33] belegt der Vergleich des Reduktionspotentials von Komplex **8** mit denen der Komplexe **9**, **10** und **11**, dass die BIAN-Liganden bessere π -Akzeptoren als der bik-Ligand sind.

Der Einfluss der Substituenten an den BIAN-Liganden äußert sich in der anodischen Verschiebung des Reduktionspotentials durch die elektronenziehenden CF_3 -Substituenten in Verbindung **10** sowie bei dem freien CF_3 -BIAN-Liganden und auch in der kathodischen Verschiebung durch die elektronenschiebenden Methylgruppen in Verbindung **11** sowie bei dem freien Mes-BIAN-Liganden. Die anodische Verschiebung bei Verbindung **10** ermöglicht die Beobachtung der zweiten Reduktion innerhalb des Lösungsmittelfensters von Dichlormethan. Die Substitutionen führen bei den beiden Verbindungen **10** und **11** zudem auch zu einer erhöhten Reversibilität der ersten Reduktion, verglichen mit dem unsubstituierten Ph-BIAN-Komplex **9**.

Tabelle 4-2: Elektrochemische Daten der Komplexe **8** – **11** sowie der entsprechenden Liganden (CH₂Cl₂ / 0.1 M Bu₄NPF₆, Platinelektrode, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s, Raumtemperatur).

	1. Oxidation E [V] (ΔE [mV])	2. Oxidation E [V] (ΔE [mV])	1. Reduktion E [V] (ΔE [mV])	2. Reduktion E [V] (ΔE [mV])
bik	-	-	-2.25 (irrev.)	
8 - PtMes ₂ (bik)	0.33 (90)	1.00 (irrev.)	-1.82 (119)	-
Ph-BIAN ^[140]	0.61 (irrev.)	1.12(irrev.)	-1.88 (410)	-
9 - PtMes ₂ (Ph-BIAN)	0.33 (160)	1.20 (irrev.)	-1.47 (205)	-
CF ₃ -BIAN	-	-	-1.47 (280)	-1.81 (irrev.)
10 - PtMes ₂ (CF ₃ -BIAN)	0.39 (86)	1.00 (irrev.)	-1.24 (93)	-1.89 (179)
Mes-BIAN	-	-	-2.26 (irrev.)	-
11 - PtMes ₂ (Mes-BIAN)	0.20 (100)	0.86 (irrev.)	-1.70 (86)	-

ΔE = E_{pa}-E_{pc}, E_{1/2} für reversible bzw. quasireversible Prozesse, E_{pc} bzw. E_{pa} für irreversible Prozesse

Der reversible erste Oxidationsprozess kann analog zu Literaturverbindungen^[33,127,128,135,137,139] als metallbasierte Oxidation des Pt(II)-Zentrums zu einem Pt(III)-Zentrum klassifiziert werden. Die für die Verbindungen **8** – **11** beobachteten Oxidationspotentiale von 0.20 – 0.39 V liegen etwas niedriger als bei den Literaturverbindungen mit ca. 0.4 – 0.6 V. Dabei ist allerdings zu beachten, dass die Literaturverbindungen meistens in THF gemessen wurden, während die hier vorliegenden Messungen in Dichlormethan durchgeführt wurden. Für die Verbindung PtMes₂(bpy) wurden cyclovoltammetrische Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln, unter anderem auch in 1,2-Dichlorethan, durchgeführt und das dort beobachtete Oxidationspotential von 0.38 V^[128] ist in guter Übereinstimmung mit den für die Verbindungen **8** – **11** beobachteten Oxidationspotentialen. Das Oxidationspotential ist demnach vom verwendeten Lösungsmittel abhängig; in den nicht-koordinierenden chlorierten Kohlenwasserstoffen Dichlormethan bzw. 1,2-Dichlorethan findet die Oxidation bei niedrigerem Potential statt.

Die bei der Reduktion beobachtete Abhängigkeit des Potentials von der π-Akzeptorfähigkeit des Liganden kann bei der Oxidation nicht beobachtet werden. Der Komplex **8** mit dem bik-Liganden wird bei demselben Potential (E_{1/2} = 0.33 V) oxidiert wie Komplex **9** mit dem Ph-BIAN, welcher aber der bessere π-Akzeptor ist. Dies deutet auf eine metallbasierte Oxidation

hin. Einen Einfluss haben dagegen die Substituenten: Durch die elektronenziehenden CF_3 -Gruppen wird die Oxidation erschwert ($E_{1/2} = 0.39 \text{ V}$), durch die elektronenschiebenden Methylgruppen dagegen erleichtert ($E_{1/2} = 0.20 \text{ V}$). Auch bei der Oxidation führen Substituenten am BIAN-Liganden zu einer erhöhten Reversibilität des Oxidationsprozesses. Dies kann als erster Beleg für die Wirksamkeit der zusätzlichen axialen Abschirmung auf das Platinzentrum angesehen werden; die Beobachtung wird in Kapitel 4.4.3 weiter aufgegriffen und diskutiert.

Der zweite Oxidationsprozess ist, wie für diese Systeme üblich,^[33,127,128,135,137,139] irreversibler Natur. Wahrscheinlich findet dabei eine weitere Oxidation des Platinzentrums von Pt(III) zu Pt(IV) statt. Das Platin(IV)-Zentrum mit seiner d^6 -Konfiguration ist allerdings in der quadratisch-planaren Koordination nicht stabil.^[33] Eine alternative Erklärung wäre die Oxidation des Liganden, was zur Zersetzung des Komplexes führt.^[127]

4.4.2. X-Band-ESR-Spektroskopie

Durch Einelektronen-Oxidation oder -Reduktion können die im Grundzustand diamagnetischen Komplexe **8** – **11** in paramagnetische und dadurch potentiell ESR-aktive Komplexe umgewandelt werden. Die Oxidation wurde, jeweils bei Raumtemperatur unter Argon, entweder chemisch in einer Dichlormethan-Lösung mit AgBF_4 oder elektrochemisch *in situ* mit einer Zweielektrodenanordnung^[69] in 0.1 molarer Bu_4NPF_6 /Dichlormethan-Lösung durchgeführt. In beiden Fällen wurde die Lösung anschließend schnellstmöglich eingefroren, um die kationische Pt(III)-Spezies zu konservieren. Die Reduktion erfolgte unter Argon mit Cobaltocen. Die experimentell erhaltenen Spektren wurden mit den Programmen MATLAB® und easyspin^[70] simuliert. Die ESR-Spektren der Verbindung **8**^{•+} sind in Abbildung 4-16 dargestellt, die weiteren Spektren befinden sich im Anhang; die aus Simulationen erhaltenen Werte finden sich in Tabelle 4-3 und Tabelle 4-4.

Die oxidierten Verbindungen zeigen weder bei Raumtemperatur, noch bei 77 K oder 4 K ESR-Signale. Die Ursache dafür liegt vermutlich in der großen Spin-Bahn-Kopplungskonstante^[104] des Platins und in energetisch nahe beieinander liegenden d_{z^2} - und d_{xy} -Orbitalen, was sehr schnelle Elektronenspinrelaxation zulässt.^[33,137]

Von Dr. Stanislav Zálíš durchgeführte DFT-Rechnungen belegen zum einen den metallbasierten Charakter der Oxidation, zeigen aber auch den nicht-unschuldigen Charakter der Mesitylliganden auf: In **8**^{•+} liegen tatsächlich nur 31 % der Spindichte auf dem Metallzentrum, aber 69 % Spindichte auf den Mesitylliganden, siehe Abbildung 4-15. Dies ist in Übereinstimmung mit DFT-Berechnungen zu der Zusammensetzung des HOMOs von $\text{PtMes}_2(\text{bpy})$, welche 33 % Metallanteil und 67 % Mesitylanteil ergab.^[134] DFT-Rechnungen zu vergleichbaren Pt(α -Diimin)-Komplexen mit je zwei Methyl- oder *iso*-Propylgruppen als Co-Liganden zeigten, dass der Beitrag dieser Co-Liganden zum HOMO deutlich geringer ist (bei $\text{CH}_3 \approx 8 - 12 \%$, bei $i\text{Pr} \approx 24 \%$).^[134,141]

Das elektrochemische Verhalten ist ebenfalls stark vom Co-Liganden abhängig: So konnte gezeigt werden, dass eine reversible Oxidation nur mit Mes als Co-Ligand möglich ist; Komplexe mit Methyl- oder Phenylliganden weisen dagegen irreversible Oxidationsprozesse

auf.^[127,134,135,139,141] Der große Spindichtenanteil der Co-Liganden in den oxidierten Dimesitylplatinverbindungen wirft daher die Frage auf, ob der Oxidationszustand des Metallzentrums in diesen Verbindungen tatsächlich eindeutig als Pt(III) definiert werden kann oder ob auch in der oxidierten Verbindung zu einem gewissen Teil der Pt(II)-Charakter erhalten bleibt. Möglicherweise liegt die tatsächliche Oxidationsstufe des Platinzentrums zwischen Pt(II) und Pt(III), was in der quadratisch-planaren Koordinationsumgebung zusätzlich stabilisierend wirken dürfte. Die Pt-C-Bindung weist demnach kovalenten Charakter auf. Neben der axialen Abschirmung durch die *ortho*-Methylgruppen des Mesitylliganden könnte demnach auch der nicht-unschuldige Charakter des elektronenreichen Co-Liganden einen wesentlichen Faktor bei der Stabilisierung der oxidierten Form ausmachen.

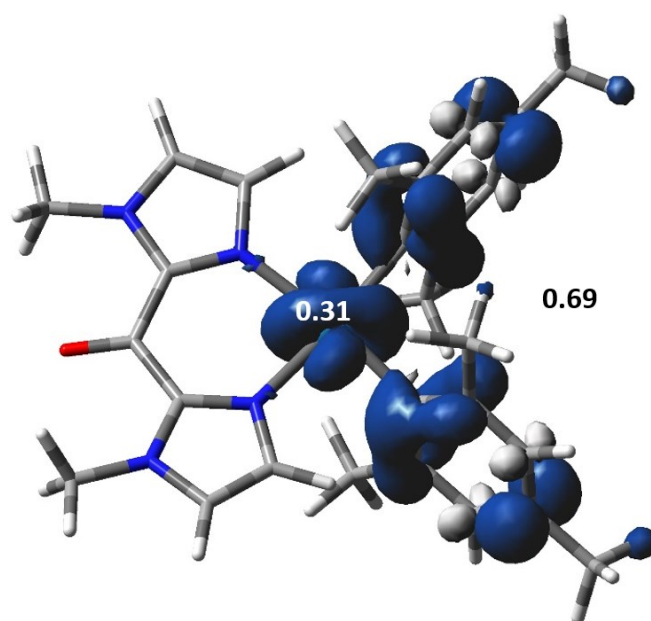


Abbildung 4-15: DFT berechnete Spindichten in Verbindung **8⁺**. Berechnet von Dr. Stanislav Zálíš.

Die reduzierten Komplexe **8⁻**, **9⁻**, **10⁻** und **11⁻** weisen bei Raumtemperatur jeweils ein isotropes Signal mit g-Werten nahe dem des freien Elektrons auf (Abbildung 4-16 und Tabelle 4-3), was auf eine ligandenbasierte Reduktion hindeutet. Dabei ist der g-Wert von Komplex **8⁻** ($g_{\text{iso}} = 2.001$) kleiner als der g-Wert des freien Elektrons ($g_e = 2.0023$), während die g-Werte der BIAN-Komplexe größer als 2.0023 sind. Dies zeigt, dass sich die Grenzorbitalsituation von Komplex **8⁻** von derjenigen der Komplexe **9⁻**, **10⁻** und **11⁻** unterscheiden. Wie in Abbildung 2-15 (Kapitel 2.4.2) bereits dargestellt, liegt das SOMO im Fall von $g < g_e$ energetisch näher am LUMO als am HOMO; dies ist der Fall in Verbindung **8⁻**. In den Verbindungen **9⁻**,

$\mathbf{10}^{\bullet-}$ und $\mathbf{11}^{\bullet-}$ interagiert das SOMO dagegen mit dem HOMO, was zu einem g -Wert größer g_e führt. Diese energetische Nähe von HOMO und SOMO ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung aus Kapitel 4.4.1, dass die BIAN-Liganden bessere π -Akzeptoren sind als der bik-Ligand.

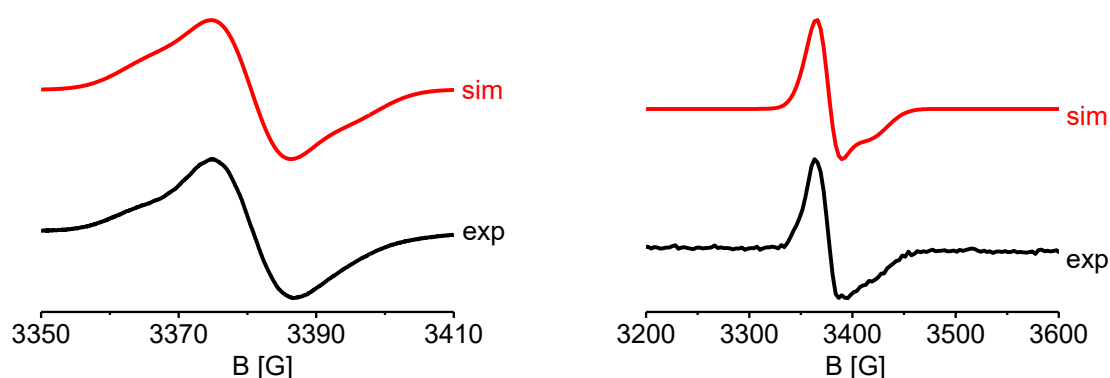


Abbildung 4-16: ESR-Spektren von $\mathbf{8}^{\bullet-}$, reduziert mit CoCp_2 in CH_2Cl_2 bei 298 K (links) und 108 K (rechts). Gemessen von Mark Ringenberg, PhD.

Tabelle 4-3: Experimentelle g -Werte und Hyperfeinkopplungskonstanten der Verbindungen $\mathbf{8}^{\bullet-}$ - $\mathbf{11}^{\bullet-}$ bei 298 K sowie für die Verbindungen $\mathbf{8}^+$ und $\mathbf{8}^{\bullet-}$ mittels DFT von Dr. Stanislav Zálíš berechnete g -Werte und Hyperfeinkopplungskonstanten.

	g	$A(^{195}\text{Pt})$ [G]		$2 \times A(^{14}\text{N})$ [G]
		exp.	calc.	
$\mathbf{8}^+$ - $[\text{PtMes}_2(\text{bik})]^+$	2.131 ^a	n.b.	429.3	n.b.
$\mathbf{8}^{\bullet-}$ - $[\text{PtMes}_2(\text{bik})]^{\bullet-}$	2.001	20	-15.6	n.b.
$\mathbf{9}^{\bullet-}$ - $[\text{PtMes}_2(\text{Ph-BIAN})]^{\bullet-}$	2.012	52.1		5.7
$\mathbf{10}^{\bullet-}$ - $[\text{PtMes}_2(\text{CF}_3\text{-BIAN})]^{\bullet-}$	2.020	30.7		3.9
$\mathbf{11}^{\bullet-}$ - $[\text{PtMes}_2(\text{Mes-BIAN})]^{\bullet-}$	2.005	8.7		1.3

^a von Dr. Stanislav Zálíš mittels DFT berechneter g -Wert

Tabelle 4-4: Experimentelle g-Werte der Verbindungen $\mathbf{8}^{\bullet-}$ - $\mathbf{11}^{\bullet-}$ bei 77 K bzw. 108 K ($\mathbf{8}^{\bullet-}$) sowie für die Verbindungen $\mathbf{8}^+$ und $\mathbf{8}^{\bullet-}$ mittels DFT von Dr. Stanislav Zálíš berechnete g-Werte.

$$g_{av} = \frac{g_1 + g_2 + g_3}{3}$$

	g_1		g_2		g_3		g_{av}		$g_1 - g_3$
	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	
$\mathbf{8}^+$ - [PtMes ₂ (bik)] ⁺	n.b.	2.495	n.b.	2.010	n.b.	1.888	n.b.	2.131	0.607
$\mathbf{8}^{\bullet-}$ - [PtMes ₂ (bik)] ^{•-}	2.012	2.021	2.006	2.008	1.979	1.986	1.999	2.005	0.018
$\mathbf{9}^{\bullet-}$ - [PtMes ₂ (Ph-BIAN)] ^{•-}	2.071		2.007		1.976		2.018		0.095
$\mathbf{10}^{\bullet-}$ - [PtMes ₂ (CF ₃ -BIAN)] ^{•-}	2.084		2.006		1.970		2.021		0.114
$\mathbf{11}^{\bullet-}$ - [PtMes ₂ (Mes-BIAN)] ^{•-}	2.068		2.004		1.980		2.018		0.088

Diese Wechselwirkung des SOMOs mit dem auf dem Platinzentrum und den Mesitylliganden zentrierten HOMO zeigt sich auch in einer deutlich ausgeprägteren Anisotropie des rhombischen Signals in glasartig erstarrter Lösung: $\Delta g = g_1 - g_3$ beträgt für Komplex $\mathbf{8}^{\bullet-}$ 0.018, für die Komplexe $\mathbf{9}^{\bullet-}$, $\mathbf{10}^{\bullet-}$ und $\mathbf{11}^{\bullet-}$ zwischen 0.088 und 0.114, vgl. Tabelle 4-4. Zudem weisen die ESR-Spektren der BIAN-Komplexe stärker rhombischen Charakter auf, was ebenfalls für einen größeren Metallbeitrag spricht.^[129] Von Dr. Stanislav Zálíš durchgeführte DFT-Rechnungen für Verbindung $\mathbf{8}^{\bullet-}$, siehe Abbildung 4-17, belegen den ligandenzentrierten Charakter der Reduktion. Die Spindichte im einfach reduzierten Komplex ist hauptsächlich auf dem bik-Liganden verteilt, größtenteils auf der CO-Einheit. Auf dem Platinzentrum befinden sich 1.2 % Spindichte; der Metalleinfluss ist entsprechend sehr gering. Für die verwandten Verbindungen PtL₂(bpy) (L = Cl, CN) durchgeführte DFT-Rechnungen korrelieren die g-Anisotropie mit dem Metallbeitrag des Platins: Pt(CN)₂(bpy) weist eine g-Anisotropie von $\Delta g = 0.040$ und einen Metallbeitrag von <1 % auf; Pt(Cl)₂(bpy) dagegen zeigt eine g-Anisotropie von $\Delta g = 0.100$ und einen Metallbeitrag von etwa 5 %.^[142] Entsprechend kann für die Komplexe $\mathbf{9}^{\bullet-}$, $\mathbf{10}^{\bullet-}$ und $\mathbf{11}^{\bullet-}$ von einem Metallbeitrag in derselben Größenordnung ausgegangen werden.

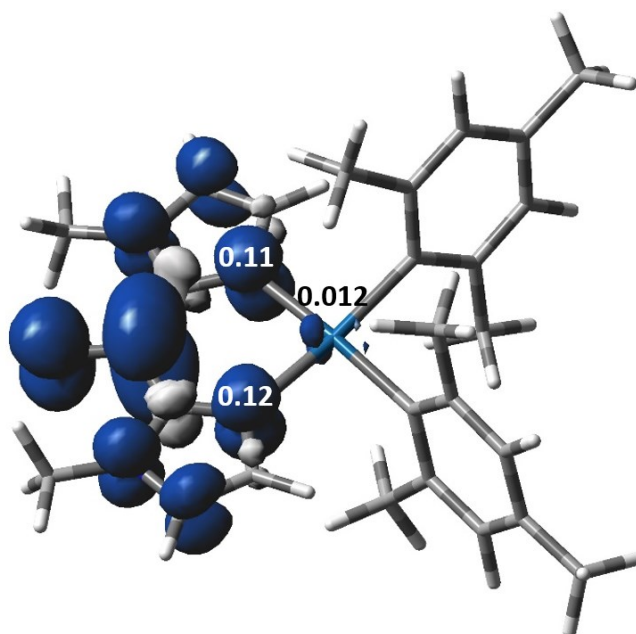


Abbildung 4-17: DFT berechnete Spindichten in Verbindung $\mathbf{8}^{\bullet-}$. Berechnet von Dr. Stanislav Zálíš.

Die Verbindungen weisen bei Raumtemperatur Platin-Hyperfeinkopplungen von 8.7 – 52.1 G auf, welche im Rahmen der in der Literatur beobachteten Werte von < 50 G liegen.^[127,129,137] Unter Berücksichtigung der hohen isotropen Kopplungskonstante des Platinzentrums (^{195}Pt , $I = \frac{1}{2}$, 33.7 % natürliche Häufigkeit, $A_{\text{iso}} = 3709 \text{ G}^{71}$)^[72] belegen die Platin-Hyperfeinkopplungen ebenfalls den eher schwach ausgeprägten Metalleinfluss.

Analog zu Kapitel 2.4.2 kann der Einfluss der Substituenten auf die energetische Lage des SOMOs beobachtet werden: Der g-Wert steigt von 2.005 ($\mathbf{11}^{\bullet-}$) über 2.012 ($\mathbf{9}^{\bullet-}$) zu 2.020 ($\mathbf{10}^{\bullet-}$). Bei den drei BIAN-Verbindungen liegt jeweils die in Abbildung 2-15 rechts dargestellte Situation vor, bei der das SOMO mit dem energetisch nahe liegenden HOMO wechselwirkt. Wie bereits in Kapitel 2.4.2 besprochen, führen elektronenziehende Substituenten wie die CF_3 -Gruppen in Komplex $\mathbf{10}^{\bullet-}$ zu einer energetischen Absenkung des SOMOs. Die Energiedifferenz $E_n - E_0$ (HOMO - SOMO) wird dabei entsprechend kleiner, was zu einer größeren Abweichung des g-Werts Δg_s führt. Der g-Wert entfernt sich also von dem g-Wert des freien Elektrons. Umgekehrt führt ein elektronenschiebender Substituent, wie die Methylgruppen in Komplex $\mathbf{11}^{\bullet-}$, zu einer energetischen Anhebung des SOMOs und damit zu einem g-Wert, welcher näher am g-Wert des freien Elektrons liegt. In Verbindung $\mathbf{9}^{\bullet-}$ gibt es weder elektronenschiebende noch elektronenziehende Substituenten, entsprechend liegt der g-Wert zwischen denen von $\mathbf{10}^{\bullet-}$ und $\mathbf{11}^{\bullet-}$.

4.4.3. UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie und IR-Spektroelektrochemie

Da Verbindung **8** eine CO-Gruppe im Liganden aufweist, wurden IR-Spektroelektrochemie-Messungen dieser Verbindung in einer OTTLE-Zelle^[75] in 0.1 molarer Bu_4NPF_6 /Dichlormethanlösung durchgeführt. Das Spektrum der Reduktion ist in Abbildung 4-18 dargestellt, das Spektrum der Oxidation ist im Anhang in Abbildung 8-29 abgebildet.

Die CO-Schwingungsbande des bik-Liganden, welche im Festkörper bei 1628 cm^{-1} auftritt, ist in Lösung bei Raumtemperatur nicht sichtbar. Daher wurden die Messungen bei -50 °C durchgeführt, wo eine CO-Bande bei 1630 cm^{-1} beobachtet werden konnte.

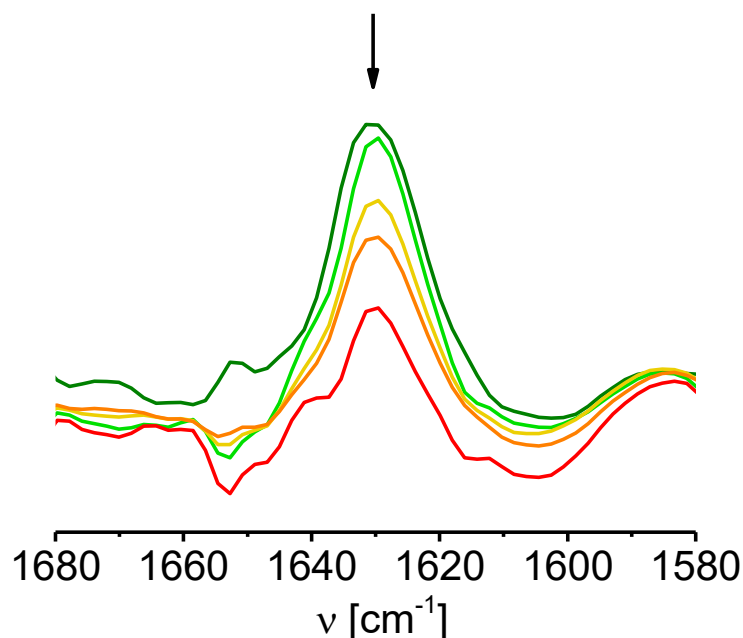


Abbildung 4-18: Ausschnitt aus der IR-spektroelektrochemischen Untersuchung ($4000 - 1000\text{ cm}^{-1}$) der Reduktion von Verbindung **8** in CH_2Cl_2 mit $0.1\text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei 248 K in einer OTTLE-Zelle^[75].

Während der Reduktion geht diese Bande in ihrer Intensität zurück, allerdings entsteht nicht, wie erwartet, eine neue eindeutige Bande bei niedrigeren Wellenzahlen. Aufgrund der Besetzung des ligandenbasierten LUMOs (siehe Abbildung 4-19) mit einem Elektron sollte die CO-Bindung länger werden, was eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen zur Folge haben sollte. Die CO-Schwingungsbande der Ketyleinheit wird analog zu Komplexen des ähnlichen big-Liganden bei etwa 1550 cm^{-1} erwartet.^[106,143] Dass bei der Reduktion keine solche neue Bande entsteht, wurde bereits bei den Verbindungen $\text{PtMe}_3\text{Cl}(\text{bik})$,^[54]

[(bik)Os(Cym)Cl](PF₆)^[143] und *cis*-PtCl₂(big)^[144] beobachtet und liegt vermutlich daran, dass die neu entstehende Bande nur schwach intensiv ist und daher im Hintergrundrauschen untergeht. Im Gegensatz zu PtMe₃Cl(bik) ist die Reduktion von Komplex **8** jedoch reversibel; bei der Re-Oxidation entsteht wieder die Original-CO-Schwingungsbande.

Bei der Oxidation des Komplexes bei 248 K findet keinerlei Veränderung der CO-Schwingungsbande statt, was nicht unerwartet ist, da die Oxidation, wie in Kapitel 4.4.2 besprochen, am Metallzentrum und an den Mes-Liganden stattfindet. Bei der weiteren Oxidation von **8**⁺ wird dagegen ein irreversibler Prozess beobachtet; die CO-Schwingungsbande geht zurück und es entstehen keine neuen Banden. Dies deutet auf eine Zersetzung des Komplexes hin, wie in Kapitel 4.4.1 diskutiert.

Von den Verbindungen **8** – **11** wurden UV/Vis - spektroelektrochemische Untersuchungen durchgeführt. Diese wurden in einer OTTLE-Zelle^[75] in 0.1 molarer Bu₄NPF₆/Dichlormethanolösung bei Raumtemperatur oder bei -50 °C aufgenommen. Die Verbindungen **10** und **11** wurden von Dr. Jan Fiedler (J. Heyrovsky Institut, Prag) gemessen. Das Spektrum der Reduktion von **8** bei 248 K ist in Abbildung 4-20 dargestellt, das Spektrum der Reduktion von **10** ist in Abbildung 4-22 exemplarisch für die Verbindungen **9** - **11** abgebildet. In Abbildung 4-23 ist die Oxidation von **8** bei Raumtemperatur dargestellt, in Abbildung 4-24 derselbe Prozess bei 248 K. Abbildung 4-25 zeigt die Spektren der Oxidation von **10** und **11**. Weitere Spektren befinden sich im Anhang. Von Dr. Stanislav Zálíš wurden TD-DFT Berechnungen zu Komplex **8** durchgeführt (Tabelle 4-5, Abbildung 4-19, Abbildung 4-21 und Abbildung 4-26), um die Natur der Übergänge aufzuklären.

Die Verbindungen weisen im Ausgangszustand die für Dimesitylplatin(II)-Komplexe typischen ^[33,67,127,128,134–136,139,145] Absorptionsbanden auf: Im UV-Bereich treten bei etwa 330 – 350 nm intensive $\pi(\text{Ligand}) \rightarrow \pi^*(\text{Ligand})$ -Intraligandübergänge auf (vgl. Tabelle 4-5 und Abbildung 4-19). Im sichtbaren Bereich sind mehrere Banden sichtbar, bei Komplex **8** zwei Banden bei 445 nm und 500 nm, bei den Verbindungen **9**, **10** und **11** das für diese Verbindungen typische breite Bandensystem ^[33,67,127,134–136,139,145] zwischen etwa 430 nm und 730 nm. Diese Banden entstehen durch Übergänge vom HOMO-1 und HOMO-6, welche beide $\pi(\text{Mes})$ -Charakter aufweisen, aber auch teilweise auf dem Platinzentrum lokalisiert sind, in das $\pi^*(\text{bik})$ -basierte

LUMO und können entsprechend als Ligand-Ligand-Charge-Transfer gemischt mit einem Metall-Ligand-Charge-Transfer klassifiziert werden.

Zudem treten im langwelligen sichtbaren Bereich bei 730 nm (**8**) bzw. im Bereich 800 – 900 nm (**9** – **11**) sehr schwache Schultern auf. Diese wurden $^3\text{MLCT}$ -Übergängen zugeschrieben.^[127,135,145,146]

Aus der Energie E_{op} des langwelligsten MLCT-Überganges und der Potentialdifferenz $\Delta E_{\text{red/ox}} = E_{\text{ox1}} - E_{\text{red1}}$ kann, wie in Kapitel 3.4.4 besprochen, näherungsweise der energetische Beitrag χ der inter- und intramolekularen Reorganisation durch die Anregung, die Franck-Condon-Beiträge,^[92] bestimmt werden. Dieser Wert beträgt für Komplex **8** 0.23 eV, für die Verbindungen **9** – **11** dagegen 0.02 eV (**9**), 0.07 eV (**10**) bzw. 0.01 eV (**11**). Die Werte für die Komplexe **9** – **11** sind deutlich niedriger als die Werte vergleichbarer literaturbekannter Verbindungen mit $\chi \approx 0.2$ eV.^[33,127] Dabei muss allerdings beachtet werden, dass die Literaturwerte in THF bestimmt wurden, während die Messungen in dieser Arbeit in Dichlormethan durchgeführt wurden. Die χ -Beträge nehmen um etwa 0.2 eV aufgrund der intermolekularen Reorganisationen zu, wenn THF durch das polarere Acetonitril ersetzt wird.^[127] Entsprechend kann davon ausgegangen werden, dass das unpolare Lösungsmittel Dichlormethan intermolekulare Reorganisationseffekte unterdrückt. Die niedrigen χ -Beträge der Komplexe **9** – **11** im Vergleich mit Komplex **8** deuten auch auf sehr viel geringere strukturelle Änderung bei Anregung der BIAN-Komplexe hin. Dies ist vermutlich ein Resultat der größeren strukturellen Rigidität der BIAN-Verbindungen.^[127]

Wie auch bei den $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{BIAN})$ -Verbindungen in Kapitel 3.4.4 nehmen die Franck-Condon-Beiträge der Dimesitylplatinverbindungen vom elektronenschiebend substituierten BIAN-Komplex **11** über Komplex **9** zum elektronenziehend substituierten Komplex **10** zu. Dies ist ein Resultat des erhöhten MLCT-Charakters aufgrund der elektronenziehenden Akzeptorsubstituenten.

Tabelle 4-5: Energetisch niedrigste Übergänge von 8^n mit Oszillatorstärken über 0.005. Berechnet mittels TD-DFT (PBE0/PCM-CH₂Cl₂) von Dr. Stanislav Záliš.

Hauptanteil (%)	Übergangs- energie eV (nm)	Oszillatorstärke	exp. Abs.- maximum eV (nm)	mol. Extinktion (M ⁻¹ cm ⁻¹)
n = +1				
82(β HOMO \rightarrow β LUMO)	0.76 (1637)	0.065	0.75 (1665)	1400
90 (β HOMO-1 \rightarrow β LUMO)	1.16 (1068)	0.004	1.13 (1100)	1400
72(β HOMO-5 \rightarrow β LUMO)	1.47 (843)	0.072	1.70 (730)	750
gemischt	2.79 (445)	0.086	2.83 (438)	1800
gemischt	3.85 (322)	0.079	3.72 (333)	10700
gemischt	4.07 (305)	0.261	4.25 (292)	6800
n = 0				
98 (HOMO-1 \rightarrow LUMO)	2.63 (472)	0.071	2.48 (500)	1500
97 (HOMO-6 \rightarrow LUMO)	3.33 (372)	0.064	2.79 (445 sh)	1300
98 (HOMO-7 \rightarrow LUMO)	3.96 (313)	0.378	3.72 (333)	10500
n = -1				
93 (α HOMO \rightarrow α LUMO)	2.70 (459)	0.011	2.67 (465)	2000
83 (α HOMO \rightarrow α LUMO+3)	2.76 (450)	0.138		
95 (α HOMO \rightarrow α LUMO+2)	3.09 (401)	0.012	3.18 (390)	2200
60(α HOMO \rightarrow α LUMO+5)	3.32 (373)	0.026		
61(β HOMO-2 \rightarrow β LUMO)	3.47 (357)	0.069		
84 (β HOMO-9 \rightarrow β LUMO)	4.23 (293)	0.202	4.25 (292 sh)	5800

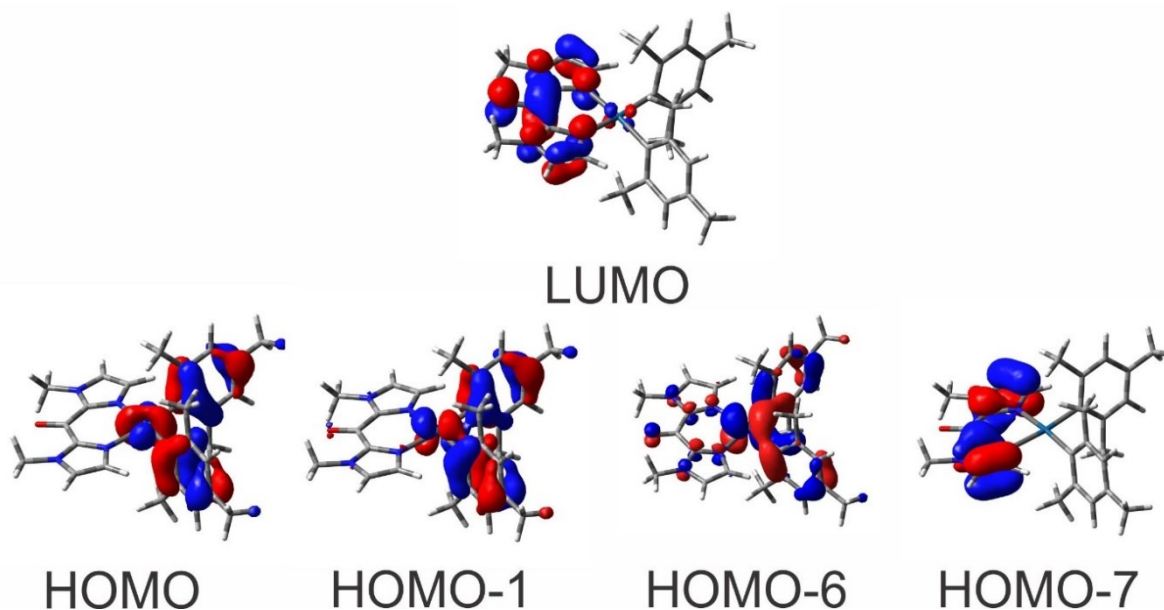


Abbildung 4-19: Molekülorbitale von $\text{PtMes}_2(\text{bik})$. Berechnet von Dr. Stanislav Zálíš.

Die Reduktion von Verbindung **8** verläuft in der OTTLE-Zelle^[75] bei Raumtemperatur irreversibel. Die in Abbildung 4-20 dargestellte spektroelektrochemische Untersuchung bei 248 K ist ebenfalls nicht vollständig reversibel innerhalb des Zeitraums von 15 Minuten, allerdings kann bei Re-Oxidation das Originalspektrum zu etwa 62 % zurückerhalten werden.

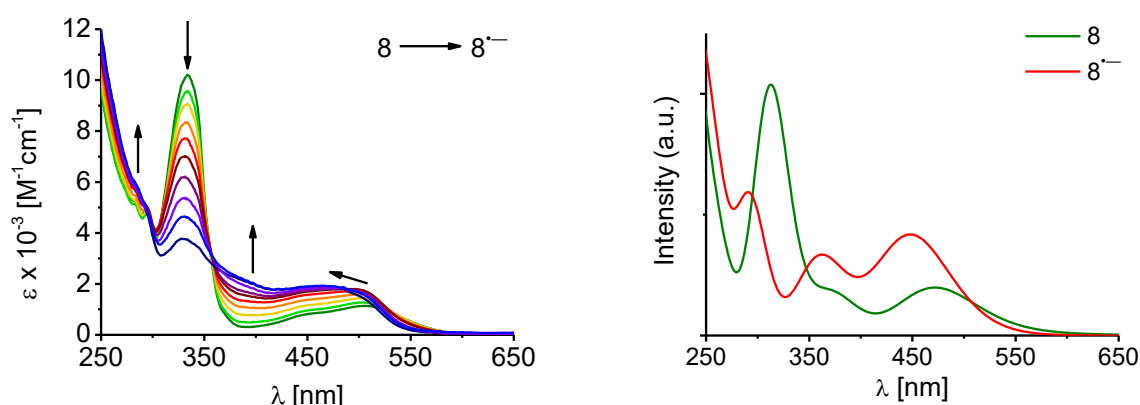


Abbildung 4-20: Links: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von **8** in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 248 K in einer OTTLE-Zelle^[75]. Rechts: TD-DFT berechnetes elektronisches Spektrum von **8** (grün) und $\mathbf{8}^{\bullet-}$ (rot), berechnet von Dr. Stanislav Zálíš.

Während der Reduktion geht die intensive IL-Bande bei 333 nm zurück. Stattdessen entstehen neue, aber schwächere IL-Banden bei 290 nm und 465 nm (siehe Abbildung 4-21 und Tabelle 4-5). Die MLCT/LLCT-Banden bei 445 nm und 500 nm werden durch eine Bande bei 390 nm ersetzt. Dabei bleibt der MLCT ($d(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{bik})$) bestehen, aber der LLCT-Charakter verändert

sich: Die $\pi(\text{Mes}) \rightarrow \pi^*(\text{bik})$ -Übergänge verschwinden und werden durch $\pi(\text{bik}^-) \rightarrow \pi^*(\text{Mes})$ -Übergänge ersetzt.

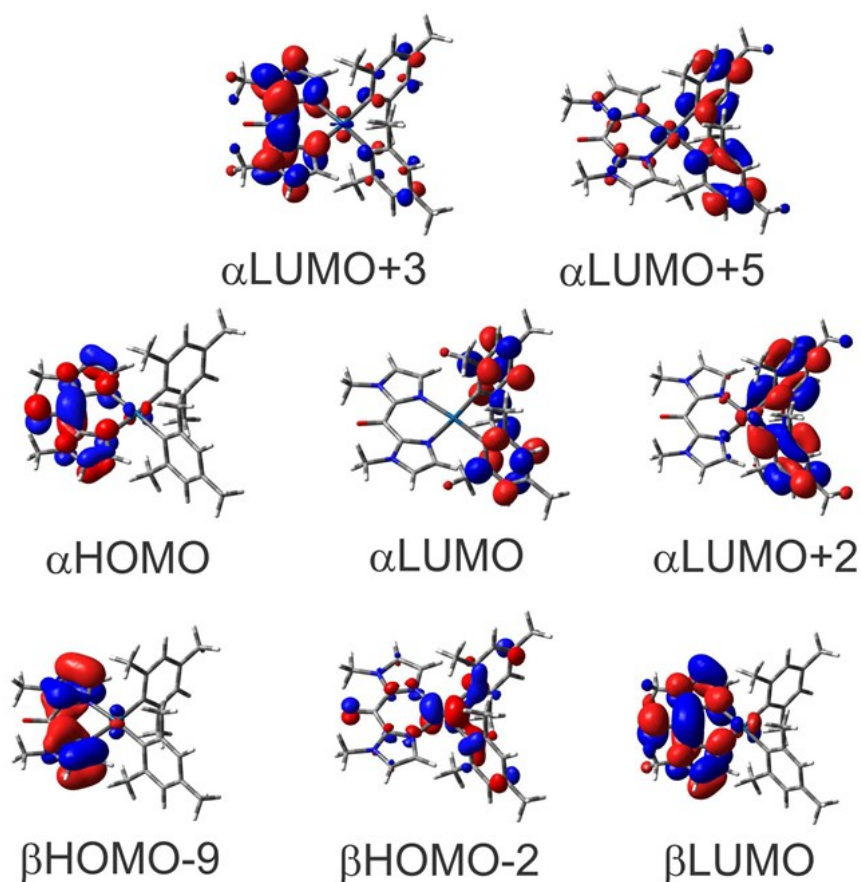


Abbildung 4-21: Molekülorbitale von $[\text{PtMes}_2(\text{bik})]^{*-}$. Berechnet von Dr. Stanislav Záliř.

Bei den Verbindungen **9** – **11** verläuft die Reduktion in der OTTLE-Zelle^[75] schon bei Raumtemperatur reversibel. Das spektroelektrochemische Verhalten der BIAN-Komplexe ist dabei größtenteils analog zu dem des bik-Komplexes **8**: die intensive IL-Bande bei etwa 350 nm wird durch IL-Banden bei etwa 450 nm und bei etwa 1100 - 1350 nm ersetzt (siehe Abbildung 4-22 und Tabelle 4-6), das MLCT/LLCT-Bandensystem verliert an Intensität und wird in den UV-Bereich verschoben.^[33,127] Dadurch entsteht eine neue MLCT-Bande bei etwa 370 nm.

Die langwelligen Übergänge im NIR-Bereich sind, wie auch schon für die Verbindungen **5** – **7** beobachtet (Kapitel 3.4.4), abhängig von den Substituenten am BIAN-Liganden. Je elektronenziehender der Substituent ist, desto größer ist die Energiedifferenz zwischen dem $\pi^*(\alpha\text{-Diimin})$ -Orbital (SOMO) und dem $\pi^*(\text{Naphthalin})$ -Orbital (LUMO). Entsprechend wird der

IL-Übergang bei elektronenziehenden Substituenten hypsochrom, bei elektronenschiebenden Substituenten bathochrom verschoben (Abbildung 4-22, Abbildung 8-32 und Abbildung 8-37). Dies zeigt sich darin, dass der IL-Übergang von $10^{\bullet-}$ bei 1130 nm (1.10 eV), von $9^{\bullet-}$ bei 1200 nm (1.03 eV) und von $11^{\bullet-}$ bei 1350 nm (0.92 eV) auftritt.

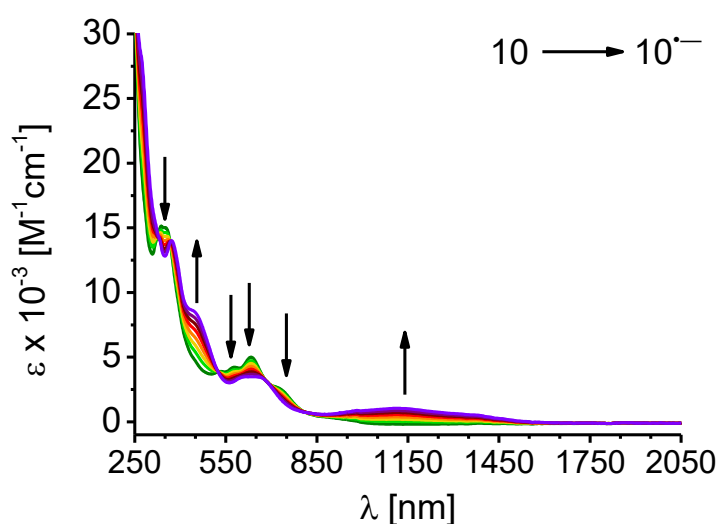


Abbildung 4-22: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von **10** in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 248 K in einer OTTLE-Zelle^[75]. Gemessen von Dr. Jan Fiedler.

Der zweite Reduktionsprozess von Verbindung **10** verläuft in der OTTLE-Zelle^[75] irreversibel. Die neue MLCT-Bande bei etwa 370 nm sowie die IL-Bande im NIR-Bereich gehen zurück, die IL-Bande bei etwa 450 nm bleibt dagegen bestehen.

Die Oxidation ist bei allen Verbindungen in der OTTLE-Zelle^[75] reversibel. Die drei typischen, für die oxidierten Dimesitylplatinverbindungen erwarteten^[33,127] Banden im nahen Infrarot entstehen bei den Verbindungen **8** (siehe Abbildung 4-23) und **9** jedoch erst, nachdem die in Abbildung 4-23 links dargestellte spektroelektrochemische Entwicklung abgeschlossen ist; die NIR-Banden sind zudem nur wenige Minuten beständig. Dies ist in Übereinstimmung mit anderen Dimesitylplatinverbindungen und ein Zeichen dafür, dass die entstehende „Pt(III)“-Spezies nur kurz beständig ist und direkt weiterreagiert.^[33,127]

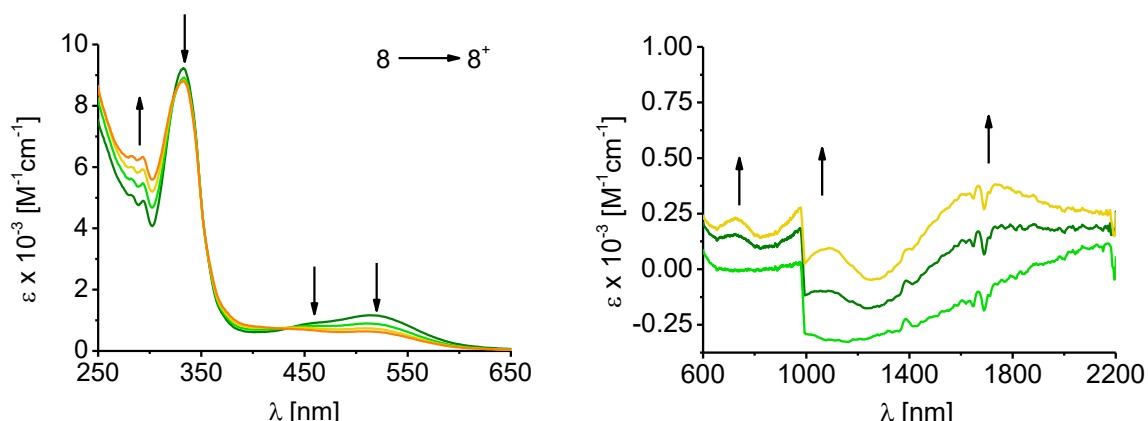


Abbildung 4-23: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung der Oxidation von **8** in CH_2Cl_2 mit $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei 298 K in einer OTTLE-Zelle^[75]. Die Oxidation findet in zwei Stufen statt: Zunächst findet der links dargestellte Schritt statt, anschließend entstehen die drei rechts dargestellten NIR-Banden, die aber nur wenige Minuten stabil sind.

Werden die spektroelektrochemischen Messungen dagegen bei tieferen Temperaturen durchgeführt (siehe Abbildung 4-24, bei 248 K), entstehen die NIR-Banden von Anfang an, sind deutlich intensiver und bleiben bis zur Re-Reduktion bestehen. Die tiefen Temperaturen stabilisieren demnach die oxidierte Spezies und unterdrücken die Folgereaktion.

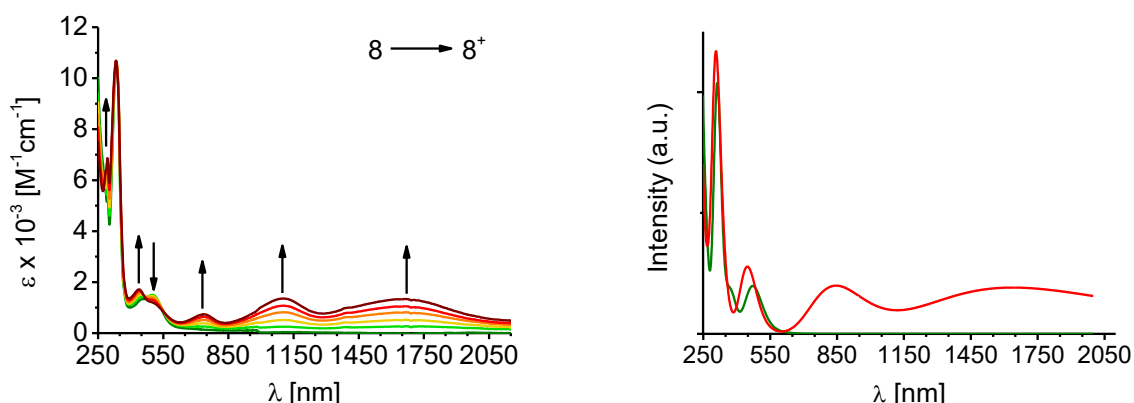


Abbildung 4-24: Links: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung der Oxidation von **8** in CH_2Cl_2 mit $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei 248 K in einer OTTLE-Zelle^[75]. Rechts: TD-DFT berechnetes elektronisches Spektrum von **8** (schwarz) und **8**⁺ (rot), berechnet von Dr. Stanislav Záliř.

TD-DFT-Rechnungen von Dr. Stanislav Záliř geben Auskunft über die Natur dieser NIR-Übergänge: Die beiden langwelligsten Übergänge, welche bei etwa $1000 - 1100 \text{ nm}$ und bei $1450 - 1650 \text{ nm}$ auftreten, sind LMCT-Übergänge ($\pi(\text{Mes}) \rightarrow d_{z^2}(\text{Pt})$), bei denen Elektronendichte aus dem βHOMO bzw. dem $\beta\text{HOMO}-1$ in das βLUMO übertragen wird (vgl.

Abbildung 4-26). Der Übergang bei etwa 650 – 750 nm kann als LLCT ($\pi(\text{bik}) \rightarrow \pi^*(\text{Mes})$) klassifiziert werden.

Während der Oxidation gehen zudem die MLCT/LLCT-Banden (**8**) bzw. das MLCT/LLCT-Bandensystem (**9** – **11**) zurück; es entsteht eine neue Bande bei etwa 450 nm, welche gemischten Charakter aufweist.

In Abbildung 4-25 sind die Spektren für die Oxidation der Verbindungen **10** (links) und **11** (rechts) dargestellt. Das spektroelektrochemische Verhalten ist dabei annähernd analog zu dem der Verbindungen **8** und **9** bei 248 K: Es entstehen intensive ($\epsilon \approx 1500 - 5000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) NIR-Banden bei etwa 700 nm, bei etwa 1000 nm und bei 1450 – 1525 nm. Diese Banden sind beständig; es gibt keine Anzeichen, dass die oxidierte Spezies weiterreagiert. Dies ist deshalb besonders bemerkenswert, da die in Abbildung 4-25 dargestellten spektroelektrochemischen Untersuchungen bei Raumtemperatur und nicht wie bei den Verbindungen **8** und **9** bei tiefen Temperaturen durchgeführt wurden. Da die Verbindungen **9**, **10** und **11** aus demselben System aufgebaut sind, in dem ein BIAN-Ligand an eine Dimesitylplatineinheit koordiniert, und der grundlegende Unterschied zwischen den Verbindungen die zusätzlichen Substituenten am Phenylring des BIAN-Liganden sind, muss die deutlich erhöhte Stabilität der oxidierten „Pt(III)“-Spezies bei Raumtemperatur auf diese Substituenten zurückzuführen sein. Die Substituenten sind demnach, wie in dem Kalottenmodell in Abbildung 4-13 dargestellt, in der Lage, gemeinsam mit den Mesitylliganden das Platinzentrum effektiv abzuschirmen und Folgereaktionen zu verhindern.

Im Gegensatz zu der Vermutung aus Kapitel 4.3, dass die Abschirmung in Verbindung **11** am Effektivsten sein müsste, da die 2,4,6-Methylgruppen näher am Platinzentrum positioniert sind, zeigt sich in den spektroelektrochemischen Untersuchungen, dass beide Verbindungen zwar per se ähnlich stabil sind, die Verbindung **10** allerdings am stabilsten ist. Das van-der-Waals-Volumen des Substituenten, welches für die CF_3 -Gruppe größer als für die Methylgruppe ist,^[147] scheint demnach einen größeren Einfluss auf den Abschirmungseffekt zu haben, als der Abstand des Substituenten zum Platinzentrum.

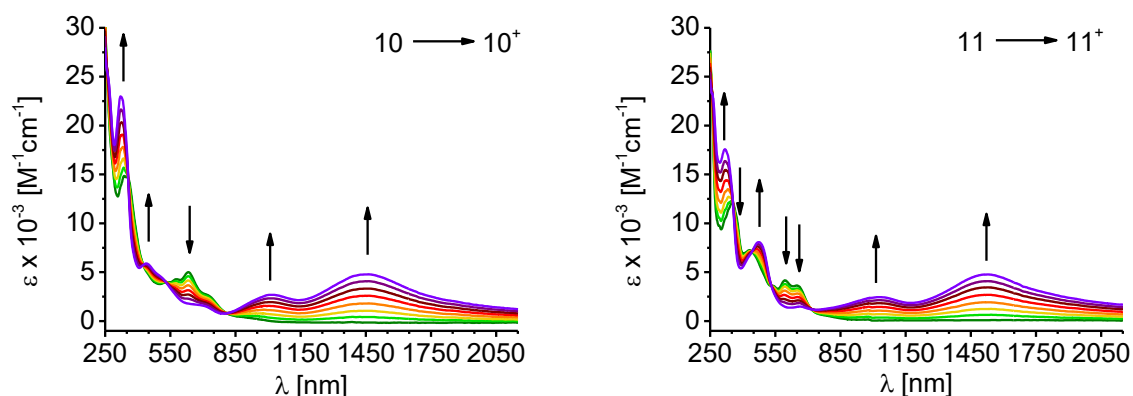


Abbildung 4-25: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchungen der Oxidationen von **10** und **11** in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K in einer OTTLE-Zelle^[75]. Gemessen von Dr. Jan Fiedler.

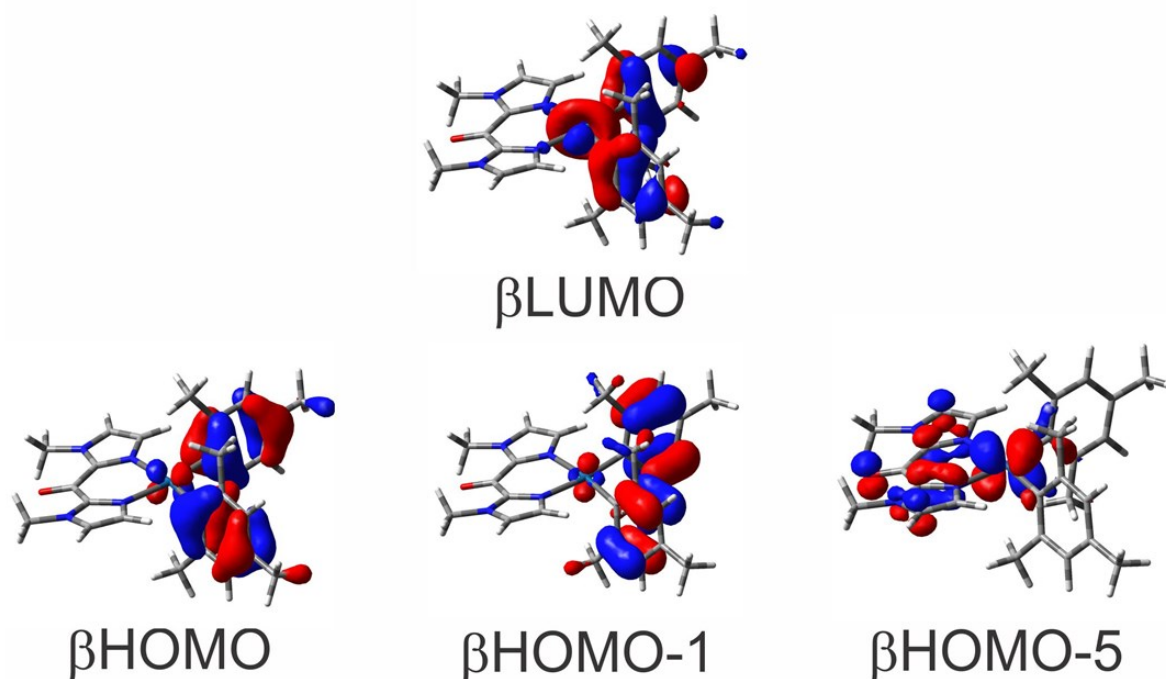


Abbildung 4-26: Molekülorbitale von $[\text{PtMes}_2(\text{bik})]^+$. Berechnet von Dr. Stanislav Záliř.

Bezüglich der Folgereaktionen wurden zwei mögliche Ursachen diskutiert: Zum einen die oxidative Addition eines Elektrophils, also ein externer Angriff aufgrund unzureichender axialer Abschirmung, zum anderen die intramolekulare Aktivierung der C-H-Bindung der *ortho*-Methylgruppe des Mesitylringes.^[33,127] Wäre die intramolekulare Aktivierung der C-H-Bindung die Ursache, so dürften die Substituenten keinen Einfluss auf die Stabilität der oxidierten Verbindung haben. Da aber die Substituenten von Komplex **10** und Komplex **11** die

Folgereaktionen unterbinden, scheint eher der externe Angriff die Ursache der Folgereaktionen zu sein. Durch die zusätzliche Abschirmung wird der Zugang zu den axialen Koordinationsstellen in diesen Verbindungen deutlich erschwert, was die oxidative Addition verhindert.

Die Tatsache, dass sowohl die elektronenziehenden CF_3 -Gruppen, als auch die elektronenschiebenden Methylgruppen diesen Effekt ausüben, verdeutlicht, dass dies kein elektronischer, sondern ein rein sterischer Effekt ist.

Die zweite Oxidation ist bei allen Verbindungen in der OTTLE-Zelle^[75] irreversibel. Alle Banden gehen zurück, was auf eine Zersetzung der Komplexe hindeutet. Somit zeigt sich dasselbe Verhalten wie in Kapitel 4.4.1 bei der Elektrochemie. Wie bereits besprochen, sind mögliche Ursachen die Oxidation des Platinzentrums zu Pt(IV) ^[33] oder die Oxidation des Liganden.^[127]

Tabelle 4-6: Charge-Transfer-Absorptionsmaxima λ (nm) der verschiedenen Oxidationsstufen der Verbindungen **8** – **11** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei Raumtemperatur bzw. 248 K.

Verbindung	Temp.	λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$])
8^{•+} [PtMes ₂ (bik)] ^{•+}	298 K	283 sh (6400), 292 (6300), 332 (8800), 520 (620), 730 (230), 1090 (400), 1670 (700)
	223 K	292 (6800), 333 (10700), 438 (1800), 510 sh (1200), 730 (750), 1100 (1400), 1665 (1400)
8 PtMes ₂ (bik)	298 K	283 sh (5100), 294 (4900), 332 (9200), 458 sh (940), 520 (1200)
	223 K	283 sh (5400), 296 sh (4800), 333 (10500), 445 sh (1300), 500 (1500), 730 sh (230)
8^{•-} [PtMes ₂ (bik)] ^{•-}	298 K	292 sh (3900), 329 sh (2100)
	223 K	292 sh (5800), 330 (3800), 390 sh (2200), 465 (2000)
9^{•+} [PtMes ₂ (Ph-BIAN)] ^{•+}	298 K	275 sh (13200), 327 (12700), 475 sh (3000)
	223 K	265 sh (13400), 325 (12900), 445 sh (4800), 660 sh (850), 1000 (1800), 1460 (2400)
9 [PtMes ₂ (Ph-BIAN)]	298 K	293 sh (7100), 356 (9300), 440 sh (2900), 510 sh (1900), 615 (2100), 680 (1200)
	223 K	333 sh (9300), 353 (10100), 435 sh (4800), 500 sh (3400), 550 (2700), 600 (2900), 660 (2100), 840 sh (670)
9^{•-} [PtMes ₂ (Ph-BIAN)] ^{•-}	298 K	290 sh (107000), 356 (7900), 420 sh (4700), 615 (1300)
	223 K	333 sh (8900), 370 (9900), 450 sh (5600), 563 sh (2800), 583 (2900), 616 (2800), 1200 (690)
10^{•+} [PtMes ₂ (CF ₃ -BIAN)] ^{•+}	298 K	321 (23000), 440 (6000), 520 sh (4300), 700 sh (1600), 1010 (2700), 1455 (4800)
10 [PtMes ₂ (CF ₃ -BIAN)]	298 K	321 sh (13800), 335 (14900), 353 (14700), 530 (4000), 578 (4300), 632 (5000), 730 (2600), 925 sh (140)
10^{•-} [PtMes ₂ (CF ₃ -BIAN)] ^{•-}	298 K	372 (14000), 445 sh (8600), 635 (3500), 1130 (1000)
10²⁻ [PtMes ₂ (CF ₃ -BIAN)] ²⁻	298 K	365 sh (12300), 445 sh (8700), 608 (3500), 670 sh (3000)
11^{•+} [PtMes ₂ (Mes-BIAN)] ^{•+}	298 K	318 (17500), 425 sh (6600), 474 (8100), 664 (1500), 1010 (2400), 1525 (4800)
11 [PtMes ₂ (Mes-BIAN)]	298 K	352 (12100), 431 (7300), 542 sh (3600), 596 (4100), 651 (3600), 800 sh (470)
11^{•-} [PtMes ₂ (Mes-BIAN)] ^{•-}	298 K	341 (13200), 400 sh (9900), 445 sh (6900), 545 sh (2800), 594 (3900), 1350 (750)

4.5. Zusammenfassung

Die Verbindungen PtMes₂(bik) (**8**), PtMes₂(Ph-BIAN) (**9**), PtMes₂(CF₃-BIAN) (**10**) und PtMes₂(Mes-BIAN) (**11**) wurden hergestellt und charakterisiert. Aufgrund der für **8**, **10** und **11** erhaltenen Kristallstrukturen mit der charakteristischen CO-Bindungslänge für Komplex **8** bzw. den N-C- und C-C-Bindungslängen für die Komplexe **10** und **11** konnte gezeigt werden, dass die Verbindungen im Neutralzustand als Pt^{II}Mes₂(N-Donor)⁰ vorliegen.

Versuche, die axiale Abschirmung durch Triisopropylphenylliganden statt Mesitylliganden zu erhöhen, waren nicht erfolgreich. Der sterische Anspruch der Triisopropylphenylliganden scheint zu groß zu sein, weshalb die Verbindungen nicht hergestellt werden konnten.

Mittels Cyclovoltammetrie der dargestellten Komplexe konnte gezeigt werden, dass alle Verbindungen bei Raumtemperatur reversibel reduziert und oxidiert werden können. Während die Verbindungen **9** – **11** auch in der OTTLE-Zelle^[75] reversibel reduziert werden können, wird Verbindung **8** in der OTTLE-Zelle^[75] bei Raumtemperatur irreversibel reduziert. Tiefe Temperaturen führen dagegen bei dieser Verbindung zu erhöhter Reversibilität.

Die ESR-Spektroskopie, TD-DFT-Rechnungen und UV/Vis-Spektroelektrochemie sowie der Vergleich mit ähnlichen Dimesitylplatinverbindungen bestätigen den ligandenbasierten Charakter der Reduktion. Die DFT-Rechnungen zeigen, dass in Komplex **8**^{•-} die Elektronendichte hauptsächlich auf dem bik-Liganden verteilt ist mit dem größten Anteil auf der CO-Einheit. Das Platinzentrum trägt nur 1.2 % Spindichte; der Metalleinfluss ist demnach äußerst gering. Die reduzierten BIAN-Komplexe weisen in der ESR-Spektroskopie eine größere g-Anisotropie auf, weshalb bei diesen Verbindungen von einem stärkeren Metalleinfluss ausgegangen werden kann.

Das Reduktionspotential der Komplexe ist von zwei Faktoren abhängig: Zum einen von der π-Akzeptorfähigkeit der Liganden,^[33] die besseren π-Akzeptoren (BIAN-Komplexe) werden leichter reduziert, zum anderen von den Substituenten. Die elektronenziehenden Substituenten führen zu einer anodischen Verschiebung des Reduktionspotentials, die elektronenschiebenden Substituenten zu einer kathodischen Verschiebung.

Der Einfluss der Substituenten am BIAN-Liganden zeigt sich auch in der ESR-Spektroskopie: Diese beeinflussen die energetische Lage des SOMOs (siehe auch Kapitel 2.4.2), wodurch elektronenziehende Substituenten zu einem größeren g-Wert und elektronenschiebende Substituenten zu einem g-Wert näher am g-Wert des freien Elektrons führen.

Auch die Intraligandübergänge, die in den spektroelektrochemischen Untersuchungen der BIAN-Komplexe bei etwa 1100 - 1350 nm beobachtet werden können, zeigen eine Abhängigkeit von den Substituenten am BIAN-Liganden. Durch den eben genannten Effekt auf das SOMO wird die Energiedifferenz zwischen $\pi^*(\alpha\text{-Diimin})$ -Orbital (SOMO) und $\pi^*(\text{Naphthalin})$ -Orbital (LUMO) beeinflusst (vgl. Kapitel 3.4.4), was zu einer hypsochromen Verschiebung des IL-Überganges bei elektronenziehenden Substituenten und einer bathochromen Verschiebung bei elektronenschiebenden Substituenten führt.

Aus DFT-Rechnungen und dem Vergleich der Komplexe mit $\text{PtMes}_2(\text{bpy})$ ^[134] wird der offenbar metallbasierte Charakter der Oxidation deutlich. Zudem wird aber auch der nicht-unschuldige Charakter der Mesitylliganden aufgezeigt. Im oxidierten Komplex liegen etwa 30 – 35 % Spindichte auf dem Metallzentrum, der größere Teil, etwa 65-70 % Spindichte, liegt dagegen auf den Mesitylliganden. Der nicht-unschuldige Charakter des Co-Liganden stellt den tatsächlichen Oxidationszustand des Platinzentrums in den oxidierten Dimesitylplatinverbindungen in Frage. Durch die stärkere Verteilung der Spindichte auf den Co-Liganden ist die tatsächliche Oxidationstufe des Platinzentrums möglicherweise nicht eindeutig Pt(III), sondern sie liegt zwischen Pt(II) und Pt(III). Dies dürfte in der quadratisch-planaren Koordinationsumgebung zusätzlich stabilisierend wirken.

Der starke Beitrag der Mesitylliganden zum HOMO zeigt sich auch in der UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie: TD-DFT-Rechnungen belegen, dass das für Dimesitylplatin(II)-Komplexe typische ^[33,67,127,128,134–136,139,145] MLCT-Bandensystem bei etwa 400 – 700 nm aufgrund der starken Beteiligung der Mesitylliganden am HOMO tatsächlich als Ligand-Ligand-Charge-Transfer, gemischt mit einem geringeren Anteil von Metall-Ligand-Charge-Transfer, klassifiziert werden muss.

Bei den UV/Vis/NIR-spektroelektrochemischen Messungen wird während des Oxidationsprozesses die Entstehung der drei für die oxidierten Dimesitylplatinverbindungen typischen^[33,127] Nahinfrarotbanden beobachtet. Laut TD-DFT-Rechnungen handelt es sich dabei um zwei LMCT-Übergänge von $\pi(\text{Mes})$ nach $d_{z^2}(\text{Pt})$ (bei 1000 – 1100 nm und bei 1450 – 1650 nm) und einen LLCT von $\pi(\text{bik})$ zu $\pi^*(\text{Mes})$ (bei 650 – 750 nm). Diese NIR-Banden sind für die Verbindungen **8** und **9** bei Raumtemperatur nur wenige Minuten beständig; dies entspricht dem Verhalten bekannter Dimesitylplatinverbindungen und ist ein Zeichen dafür, dass die entstehende „Pt(III)“-Spezies nur kurz beständig ist und direkt weiterreagiert.^[33,127] Tiefe Temperaturen stabilisieren allerdings die oxidierte Spezies und unterdrücken Folgereaktionen, weshalb bei tiefen Temperaturen die NIR-Banden deutlich intensiver sind und bis zur Re-Reduktion bestehen bleiben. Bei den Verbindungen **10** und **11** werden dagegen schon bei Raumtemperatur intensive NIR-Banden beobachtet; es gibt keine Anzeichen, dass bei diesen Verbindungen die oxidierte Spezies weiterreagiert. Dieser Effekt lässt sich auf die zusätzliche Abschirmung durch die Substituenten zurückführen. Diese liegen zwar nicht direkt auf der Achse des Komplexes, verhindern aber den Angriff von rechts oder links auf die offenen Koordinationsstellen. Die Substituenten schirmen demnach gemeinsam mit den Mesitylliganden das Platinzentrum effektiv ab und verhindern Folgereaktionen.

Diese Beobachtung gibt auch einen Einblick in die möglichen Ursachen der Folgereaktionen. Die vielfach diskutierte^[33,127] intramolekulare Aktivierung der C-H-Bindung der *ortho*-Methylgruppe des Mesitylrings scheint nicht die Ursache zu sein, da bei diesem Mechanismus kein Einfluss der Substituenten zu erwarten wäre. Die Tatsache, dass sowohl die elektronenziehenden CF_3 -Gruppen, als auch die elektronenschiebenden Methylgruppen die Folgereaktionen verhindern, zeigt, dass dies kein elektronischer, sondern ein rein sterischer Effekt ist. Durch die zusätzliche Abschirmung wird demnach der Zugang zu den axialen Koordinationsstellen deutlich erschwert, was oxidative Additionsreaktionen verhindert.

Obwohl das Platinzentrum durch die Substituenten deutlich stabilisiert wird, kann auch bei tiefen Temperaturen kein ESR-Signal der oxidierten Verbindung erhalten werden. Dies lässt sich auf die hohe Spin-Bahn-Kopplungskonstante^[104] des Platins und/oder die nahe beieinander liegenden d_{z^2} - und d_{xy} -Orbitalen zurückführen.^[33,137]

Die weitere Oxidation der „Pt(III)-Spezies“ ist, wie bei ähnlichen Verbindungen,^[33,127,128,135,137,139] irreversibel. Mögliche Gründe dafür sind die Oxidation des Platinzentrums von Pt(III) zu Pt(IV), wodurch der Komplex in der quadratisch-planaren Koordination nicht mehr stabil ist,^[33] oder die Oxidation des Liganden, was zur Zersetzung des Komplexes führt.^[127]

5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Platin- und Rheniumkomplexe mit redoxaktiven N-Donor-Liganden dargestellt. Die Verbindungen wurden mittels Kristallstrukturanalyse, NMR, Cyclovoltammetrie, ESR-, IR- und UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie untersucht und die experimentellen Daten konnten durch DFT-Berechnungen gestützt sowie mit den Werten für literaturbekannte Verbindungen verglichen und eingeordnet werden.

Im ersten Teil der Arbeit wurde eine Reihe neuer Trimethylchloroplatin(IV)-Verbindungen mit verschiedenen Azobipyridin-Derivaten (abpy-R) beschrieben (Abbildung 5-1). Durch die Einführung des Chloridions als Co-Ligand konnte die von Dogan begonnene Serie aus $\text{Pt}(\text{abpy})\text{Me}_3\text{I}$ und $\text{Pt}(\text{abpy})\text{Me}_3\text{Br}^{[55]}$ mit $\text{Pt}(\text{abpy})\text{Me}_3\text{Cl}$ (**1**) vervollständigt werden.

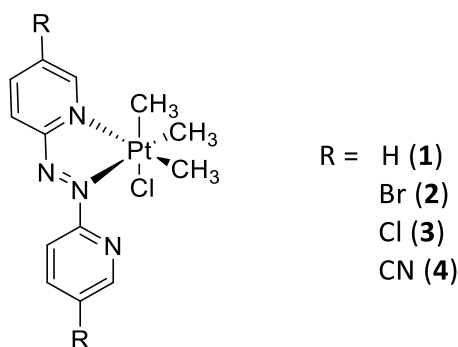


Abbildung 5-1: Strukturformeln der dargestellten $\text{PtMe}_3\text{Cl}(\text{abpy-R})$ -Verbindungen **1 - 4**.

Durch die Verwendung des PtMe_3Cl -Fragments ist das elektrochemische Verhalten der Komplexe schon bei Raumtemperatur reversibler Natur. Dennoch treten bei Verbindung **1** durch die partielle Abspaltung des Chloridions auch Folgeprozesse auf, welche durch die Einführung elektronenziehender Substituenten am Liganden (Br, Cl, CN) aber verhindert werden können. Die Komplexe (**2, 3, 4**) können bei Raumtemperatur daher zweifach reversibel bzw. quasireversibel reduziert werden. Es konnte gezeigt werden, dass beide Reduktionen am Liganden stattfinden. Es werden dabei Elektronen in das $\pi^*(\text{abpy})$ -Orbital aufgenommen, welches laut DFT-Rechnungen hauptsächlich auf der Azobrücke zentriert ist.

In früheren Arbeiten wurden bereits die Verbindungen $[\text{PtMe}_3\text{X}(\text{abpy})]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) auf ihre spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht.^[6] Trotz der guten π -Akzeptorfähigkeit des abpy-Liganden wurden nur schwache SBLCT-Übergänge beobachtet.^[6] Um die Fragestellung zu klären, ob die schwache Wechselwirkung zwischen Metall und abpy das Resultat einer großen Energiedifferenz oder aber der schlechten Überlappung der Orbitale ($\sigma(\text{Pt-C})$ und $\pi^*(\text{abpy})$) ist, wurden die elektronenziehenden Substituenten eingeführt. Diese senken das LUMO energetisch ab und verringern somit die Energiedifferenz zwischen dem metallbasierten HOMO und dem ligandenbasierten LUMO. Dabei korreliert die energetische Absenkung des LUMOS mit der Stärke der elektronenziehenden Substituenten entsprechend $E_{\text{LUMO,-H}} > E_{\text{LUMO,-Br}} \approx E_{\text{LUMO,-Cl}} > E_{\text{LUMO,-CN}}$. Dieser Effekt konnte sowohl in der ESR- als auch in der UV/Vis-Spektroelektrochemie beobachtet werden: Zum einen führt die zunehmende Absenkung des LUMOS zu einem Anstieg des g-Werts der reduzierten Verbindungen, zum anderen wird der XLCT/SBLCT-Übergang bathochrom verschoben.

Allerdings konnte beobachtet werden, dass die Intensität des XLCT/SBLCT-Übergangs unabhängig von der Substitution ist und demnach die Energiedifferenz der Orbitale nicht die Ursache der schwachen Platin-abpy-Wechselwirkungen sein kann. Die Analyse der Molekülstrukturen legt vielmehr nahe, dass der Grund die schlechte Überlappung der Orbitale ist. Bei den substituierten Verbindungen wurde eine Verschiebung der PtMe_3Cl -Einheit aus der Ligandenebene heraus beobachtet. Dadurch liegen die $\sigma(\text{Pt-C})$ -Bindung und die $\pi^*(\text{abpy})$ -Orbitale nicht mehr in einer Ebene, sondern sind um etwa 7° zueinander verkippt (Abbildung 5-2).

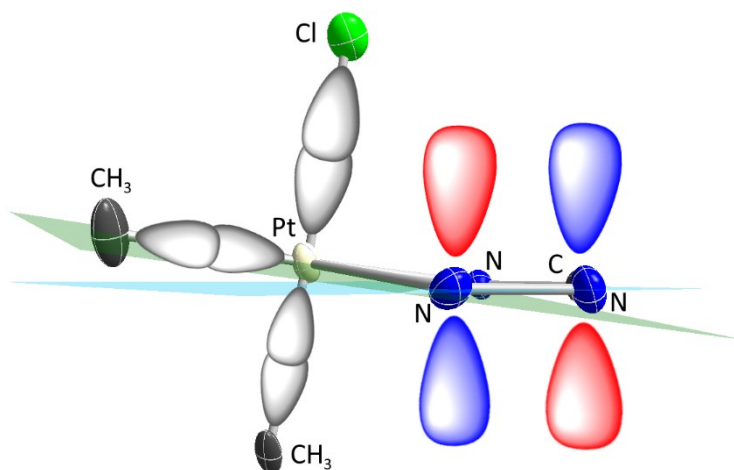


Abbildung 5-2: Darstellung der $\sigma(\text{Pt-C})$ - bzw. $\sigma(\text{Pt-Cl})$ -Bindungen (in grau) sowie des LUMOs (siehe Kapitel 2.4.3). Der besseren Übersichtlichkeit halber wurden der Ligand sowie das LUMO auf die koordinierende NCNN-Einheit reduziert. Das LUMO steht senkrecht zu der Ligandenebene, in hellblau dargestellt. Die $\sigma(\text{Pt-C}_{ax})$ - bzw. $\sigma(\text{Pt-Cl})$ -Bindungen stehen senkrecht zu der vom Platinzentrum und den äquatorialen Methylgruppen aufgespannten Ebene, in grün dargestellt.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit Tricarbonylchlororhenium(I)-Verbindungen mit verschiedenen BIAN-Liganden (Abbildung 5-3).

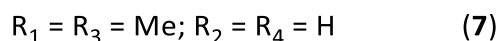
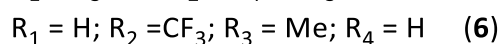
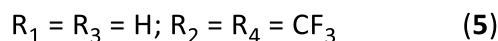
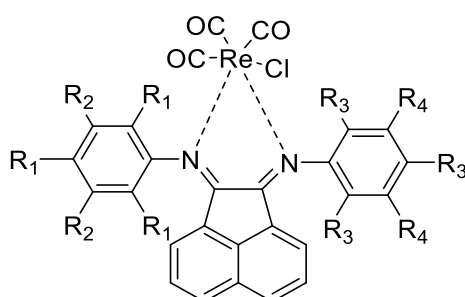


Abbildung 5-3: Strukturformeln der $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{R-BIAN})$ -Verbindungen **5 - 7**.

Aus den erhaltenen Molekülstrukturen der Verbindungen **5** und **6** sowie der Literaturstruktur von Verbindung **7** konnte jeweils eine lediglich schwach ausgeprägte π -Rückbindung zwischen dem $\text{Re}(\text{I})$ -Zentrum und dem neutralen BIAN-Liganden beobachtet werden, der Grundzustand mit den nicht-unschuldigen Liganden kann also als $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{R-BIAN})$ definiert werden.

Elektrochemisch werden die Verbindungen quasireversibel oxidiert und reversibel reduziert. Die Verbindungen **5** und **6** werden zudem ein zweites Mal quasireversibel reduziert. Mittels ESR-Spektroskopie, UV/Vis/NIR- und IR-Spektroelektrochemie sowie durch den Vergleich der Komplexe mit anderen Tricarbonylchlororhenium(I)-Verbindungen konnte das in Abbildung 5-4 abgebildete Redoxschema für die drei Verbindungen ermittelt werden.

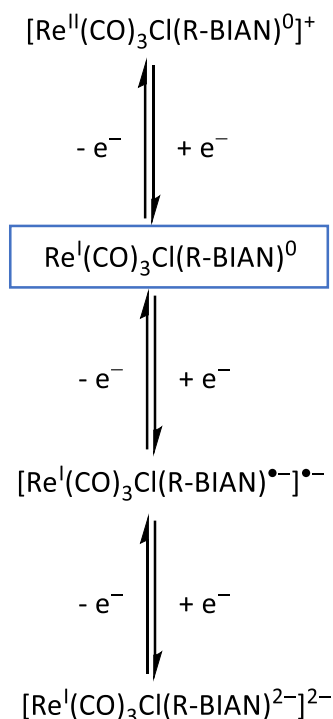


Abbildung 5-4: Redoxschema der $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{R-BIAN})]^n$ -Komplexe. Im Kasten ist der Ausgangszustand der Verbindungen dargestellt.

Die Oxidation der Rheniumverbindungen ist metallbasiert. Der Prozess ist allerdings in der UV/Vis/NIR- und IR-Spektroelektrochemie irreversibel; der Komplex wird bei der Messung zersetzt und Kohlenmonoxid wird freigesetzt.

Bei der ligandenbasierten Reduktion der Komplexe tritt Chloriddissoziation auf. Es konnte allerdings gezeigt werden, dass zum einen elektronenziehende Substituenten den Effekt abmildern, zum anderen kann zusätzliches freies Chlorid im System durch Zugabe von Et_4NCl die Chloriddissoziation minimieren.

Der Einfluss der Substituenten auf den Reduktionsprozess zeigt sich deutlich in der Cyclovoltammetrie: Elektronenziehende Substituenten ($-\text{CF}_3$) führen zu anodisch verschobenen Reduktionspotentialen, elektronenschiebende Substituenten ($-\text{CH}_3$) zu kathodisch verschobenen Potentialen. Es gibt aber auch einen zweiten, gegenläufigen, allerdings deutlich schwächeren Effekt: Durch die stärkere π -Rückbindung ($\text{Re} \rightarrow \text{R-BIAN}$) bei elektronenärmeren Liganden wird die Reduktion erschwert. Im Rahmen der UV/Vis/NIR-spektroelektrochemischen Untersuchung wurde zudem nachgewiesen, dass die elektronenziehenden Substituenten das $\pi^*(\alpha\text{-Diimin})$ -Orbital (LUMO) energetisch absenken, aber nur einen geringen Einfluss auf das $\pi^*(\text{Naphthalin})$ -Orbital (LUMO+1) haben. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Orbitalen ist demnach abhängig von den gewählten Substituenten: je elektronenziehender die Substituenten, desto größer der energetische Abstand.

Vor dem Hintergrund, dass $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{R-BIAN})$ -Komplexe in den letzten Jahren auf mögliche katalytische Anwendungen untersucht wurden,^[29–31] insbesondere in der Katalyse der CO_2 -Reduktion,^[32] war das Verständnis der elektronischen Struktur und des Elektronentransferverhaltens dieser Verbindungen sowie des Einflusses der unterschiedlichen Substituenten von besonderem Interesse. Mit Hilfe der vorgestellten Verbindungen konnte gezeigt werden, dass elektronenziehende Substituenten ($-\text{CF}_3$, **5**) den positiven Effekt der einfacheren optischen Anregung sowie der einfacheren Reduktion des Katalysators erzielen. Auf der anderen Seite stabilisieren sie die Verbindung in Bezug auf die Dissoziation der Chloridliganden, was kontraproduktiv ist, da die Chloriddissoziation ein wesentlicher Schritt im Katalysezyklus ist. Es konnte daher gezeigt werden, dass für mögliche katalytische Anwendungen die Komplexe mit asymmetrischen BIAN-Liganden (**6**) vielversprechende Katalysatoren sind, da sie mit der Kombination aus elektronenziehenden und elektronenschiebenden Substituenten sowohl die Photosensibilisatorfunktion verbessern als auch die Labilität des Chloridliganden sicherstellen können.

Der dritte Teil der Arbeit beschäftigt sich mit Dimesitylplatin(II)-Verbindungen mit den N-Donor-Liganden bik (**8**), Ph-BIAN (**9**) sowie den sterisch anspruchsvollen Liganden CF₃-BIAN (**10**) und Mes-BIAN (**11**), siehe Abbildung 5-5.

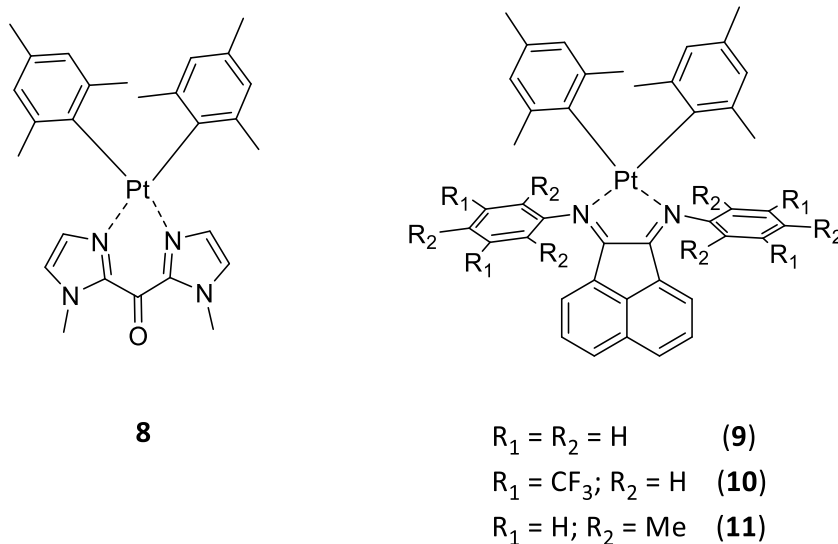


Abbildung 5-5: Strukturformeln der PtMes₂(N-Donor)-Komplexe **8 - 11**.

Für alle Verbindungen konnte aus den erhaltenen Kristallstrukturen eine quadratisch-planare Koordination des Platin(II)-Zentrums mit einem neutral vorliegenden N-Donor-Liganden bestimmt werden (Pt^{II}Mes₂L).

Die Verbindungen können bei Raumtemperatur reversibel reduziert werden. Dieser Prozess ist ligandenbasiert; es werden dabei Elektronen in das π*(bik)- bzw. π*(α-Diimin)-Orbital aufgenommen. Für Komplex **8**^{•-} wurde nur 1.2 % Spindichte auf dem Metallzentrum berechnet; der Metalleinfluss ist in der reduzierten Verbindung demnach äußerst gering. Die reduzierten BIAN-Komplexe (**9**^{•-}-**11**^{•-}) weisen einen etwas stärkeren Metalleinfluss auf, aber ebenfalls im Bereich von wenigen Prozent. Wie schon bei den Pt^{IV}Me₃Cl-Verbindungen in Kapitel 2 gezeigt, wird auch bei den Dimesitylplatinverbindungen der Einfluss der Substituenten auf die energetische Lage des LUMOs deutlich. Dadurch führen die elektronenziehenden Substituenten zu einer anodischen Verschiebung des Reduktionspotentials, zu einem größeren g-Wert der reduzierten Verbindung und einer hypsochromen Verschiebung des IL-Überganges. Umgekehrt führen die

elektronenschiebenden Substituenten zu einer kathodischen Verschiebung, zu einem g-Wert nahe dem des freien Elektrons und einer bathochromen Verschiebung.

Das Dimesitylplatin(II)-Motiv wurde vor einiger Zeit unter anderem mit dem Ziel eingeführt, das Platinzentrum in axialer Richtung abzuschirmen und somit das Einelektronen-Oxidationsprodukt, die mononukleare Pt(III)-Verbindung, zu stabilisieren.^[33] DFT-Rechnungen zu Verbindung **8**⁺ machen allerdings den nicht-unschuldigen Charakter der Mesitylcoliganden deutlich, da diese im oxidierten Komplex 69 % der Spindichte tragen, das Metallzentrum dagegen nur 31 % (vgl. Abbildung 5-6). Entsprechend ist es fraglich, ob der Oxidationszustand des Platinzentrums in den oxidierten Dimesitylplatinverbindungen tatsächlich als Pt(III) bezeichnet werden kann. Vielmehr deutet es daraufhin, dass vorwiegend die Mesitylliganden oxidiert werden und entsprechend die Oxidationsstufe des Platins zwischen Pt(II) und Pt(III) liegt.

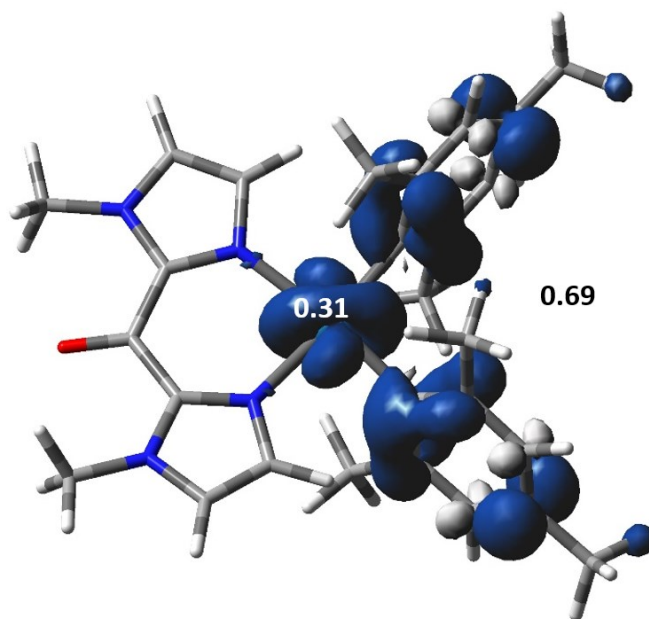


Abbildung 5-6: DFT-berechnete Spindichten in Verbindung **8**⁺. Berechnet von Dr. Stanislav Zálíš.

Während die für die oxidierten Dimesitylplatin(II)-Komplexe typischen^[33,127] Nahinfrarotbanden (zwei LMCT-Übergänge von $\pi(\text{Mes})$ zu $d(\text{Pt})$ und ein LLCT von $\pi(\text{bik})$ zu $\pi^*(\text{Mes})$) bei Verbindung **8** und Verbindung **9** bei Raumtemperatur nur wenige Minuten beständig sind, so können bei den Verbindungen **10** und **11** mit den sterisch anspruchsvollen Liganden schon bei Raumtemperatur intensive und beständige NIR-Banden beobachtet

werden (Abbildung 5-7). Die oxidierten Verbindungen **10**⁺ und **11**⁺ sind demnach in der OTTLE-Zelle^[75] stabil und reagieren nicht weiter.

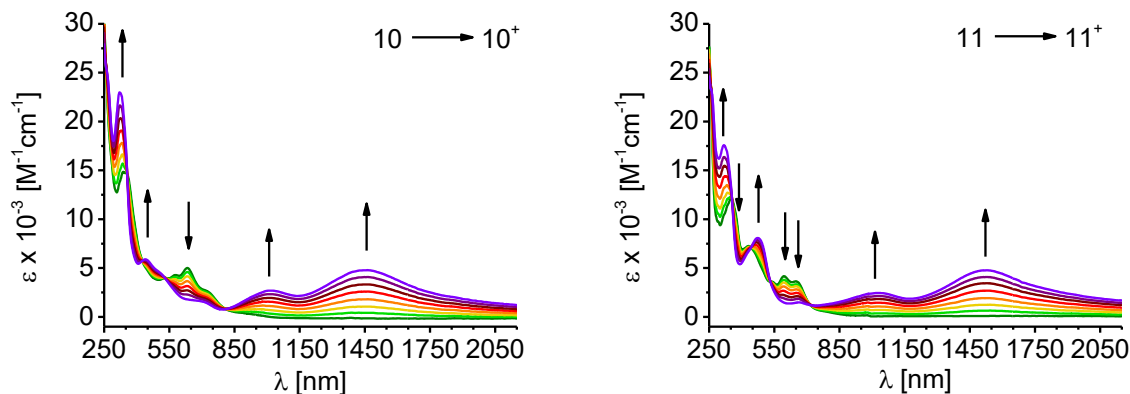


Abbildung 5-7: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchungen der Oxidationen von **10** und **11** in CH₂Cl₂ mit 0.1 M Bu₄NPF₆ bei 298 K in einer OTTLE-Zelle^[75]. Gemessen von Dr. Jan Fiedler.

Es konnte gezeigt werden, dass die Ursache der Folgereaktionen bei den Verbindungen **8**⁺ und **9**⁺ nicht die intramolekulare Aktivierung der C-H-Bindung der *ortho*-Methylgruppe des Mesitylrings ist, sondern der externe Angriff an den nicht ausreichend abgeschirmten axialen Koordinationsstellen. Da dies ein sterischer Effekt ist, erzielen sowohl die elektronenziehenden CF₃-Gruppen als auch die elektronenschiebenden Methylgruppen durch die zusätzliche Abschirmung der axialen Koordinationsstellen in den Komplexen **10** und **11** den gewünschten Effekt (Abbildung 5-8).

Durch die Kombination der Dimesitylplatin-Einheit mit sterisch anspruchsvollen Liganden ist demnach die effektive Abschirmung des Platinzentrums gegen externen Angriff gelungen, wodurch oxidative Additionsreaktionen verhindert werden und die oxidierte Verbindung stabilisiert wird.

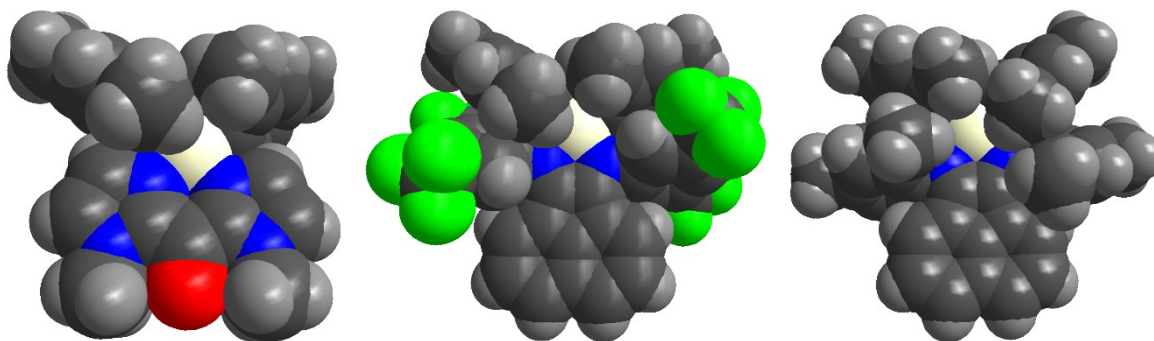


Abbildung 5-8: Molekülstrukturen der Verbindungen **8** (links), **10** (Mitte) und **11** (rechts); dargestellt als Kalottenmodell entsprechend der van-der-Waals-Radien. Die *ortho*-Methylgruppen des Mesitylrings schirmen das Platinzentrum entlang der Achse ab und durch die CF_3 - bzw. Methylgruppen wird der seitliche Zugang zur axialen Koordinationstelle erschwert.

Im Vergleich untereinander weisen die beiden isolobalen Fragmente $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Me}_3\text{Cl}]$ und $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{Cl}]$, wie in Kapitel 1 diskutiert, ähnliches chemisches Verhalten auf. So werden beispielsweise in beiden Komplexen jeweils die Liganden reduziert, wodurch bei ESR-spektroskopischen Messungen isotrope Signale erhalten werden. Beide Fragmente zeichnen sich zudem durch eine ähnliche Grenzorbitalsituation aus: Das LUMO ist jeweils fast ausschließlich ligandenbasiert mit sehr geringen Metallbeiträgen. Das HOMO dagegen liegt auf dem Metallzentrum mit Beiträgen des Chlorid-Coliganden sowie beim $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ -Fragment zusätzlich mit Beiträgen des axialen Carbonylliganden (Abbildung 5-9). Entsprechend weisen beide Verbindungsklassen Übergänge im Bereich von 500 nm auf, welche bei den $\text{PtMe}_3\text{Cl}(\text{abpy-R})$ -Komplexen XLCT/SBLCT-Charakter, bei den $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{R-BIAN})$ -Komplexen MLCT-Charakter, aber gemischt mit LLCT-Übergängen, aufweisen. Bezüglich der Oxidierbarkeit der Verbindungen besteht aber ein deutlicher Unterschied zwischen den $\text{Re}(\text{I})$ -Verbindungen, welche bei etwa 1.0 V oxidiert werden können und den $\text{Pt}(\text{IV})$ -Verbindungen, deren Oxidationspotential außerhalb des Lösungsmittelfensters ($> 1.7 \text{ V}$)^[68] von Dichlormethan liegt.

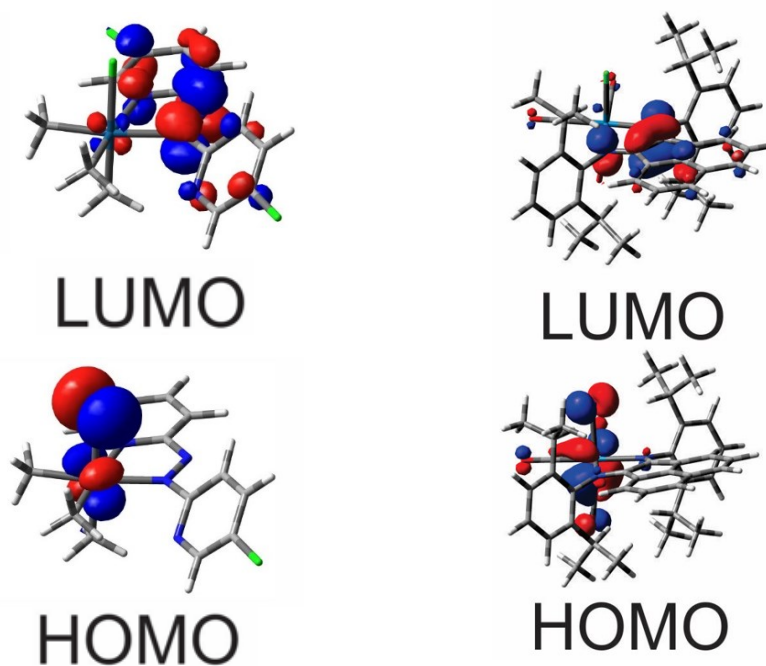


Abbildung 5-9: Darstellung der Grenzorbitale von [Pt(abpy-Cl)Me₃Cl] (links) und Re(CO)₃Cl(Pr-BIAN)^[80] (rechts). Berechnet von Dr. Stanislav Zálíš.

In der vorliegenden Arbeit konnten demzufolge durch die Kombination verschiedener Methoden wie Kristallstrukturanalyse, Cyclovoltammetrie, ESR-, IR- und UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie sowie durch den Vergleich der experimentellen Daten mit DFT-Berechnungen und Literaturverbindungen tiefere Einblicke in das Elektronentransferverhalten der Verbindungen gewonnen werden und die jeweiligen Fragestellungen beantwortet werden. Für weitere Arbeiten wäre die Untersuchung der katalytischen Aktivität der Rheniumverbindungen, besonders der asymmetrischen Verbindung **6**, bei der katalytischen CO₂-Reduktion interessant.

6. Summary

In this thesis platinum and rhenium complexes with redox-active N-donor ligands are presented. The compounds were investigated by crystal structure analysis, NMR, cyclovoltammetry, EPR, IR and UV/Vis/NIR spectroelectrochemistry and the experimental data were supported by DFT calculations and compared and classified with the values for literature known compounds.

The first part of the work describes a series of new trimethylchloroplatinum(IV) compounds with various azobispyridine derivatives (abpy-R) (Figure 6-1). The introduction of the chloride ion as co-ligand completed the formerly described series of Pt(abpy)Me₃I and Pt(abpy)Me₃Br^[55] with Pt(abpy)Me₃Cl (**1**).

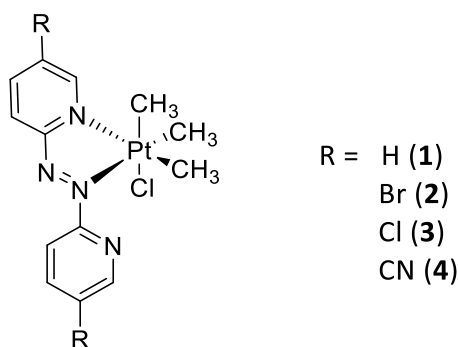


Figure 6-1: Lewis structures of the PtMe₃Cl(abpy-R) compounds **1** – **4**.

By using the PtMe₃Cl-fragment, the electrochemical behaviour of the complexes is reversible even at room temperature. However, in compound **1** partial elimination of the chloride ion leads to subsequent processes, which can be prevented by introducing electron-withdrawing substituents on the ligand (Br, Cl, CN). Complexes **2**, **3** and **4** can therefore be reduced twice reversibly or at least quasireversibly at room temperature. It could be shown that both reductions take place at the ligand. Electrons are absorbed into the π*(abpy)-orbital which according to DFT calculations is mainly centered on the azo bridge.

In earlier work the compounds [PtMe₃X(abpy)] (X = Br, I) have already been investigated for their spectroscopic and electrochemical properties.^[6] Despite the good π-acceptor qualities of

the abpy ligand, only weak Sigma-Bond-to-Ligand-Charge-Transfer transitions were observed.^[6] In order to clarify the question whether this weak interaction between metal and abpy is the result of a large energy difference or the bad overlap of the orbitals ($\sigma(\text{Pt-C})$ and $\pi^*(\text{abpy})$), the electron withdrawing substituents were introduced. These lower the LUMO energetically and thus reduce the energy difference between the metal-based HOMO and the ligand-based LUMO. The lower energy of the LUMOS correlates with the strength of the electron withdrawing substituents according to $E_{\text{LUMO,-H}} > E_{\text{LUMO,-Br}} \approx E_{\text{LUMO,-Cl}} > E_{\text{LUMO,-CN}}$. This effect could be observed in EPR as well as in UV/Vis spectroelectrochemistry: On the one hand, the increasing lowering of the LUMOS leads to an increase of the g-value of the reduced compounds, on the other hand the XLCT/SBLCT transition is shifted to higher wavelengths.

However, it could be observed that the intensity of the XLCT/SBLCT transition is independent on the substitution and therefore the energy difference of the orbitals cannot be the cause of the weak platinum-abpy interactions. The analysis of the molecular structures rather suggests that the reason is the poor overlap of the orbitals. For the substituted compounds a shift of the PtMe_3Cl unit out of the ligand plane was observed. As a result, the $\sigma(\text{Pt-C})$ -bond and the $\pi^*(\text{abpy})$ -orbitals are no longer in the same plane but are tilted by about 7° to each other (Figure 6-2).

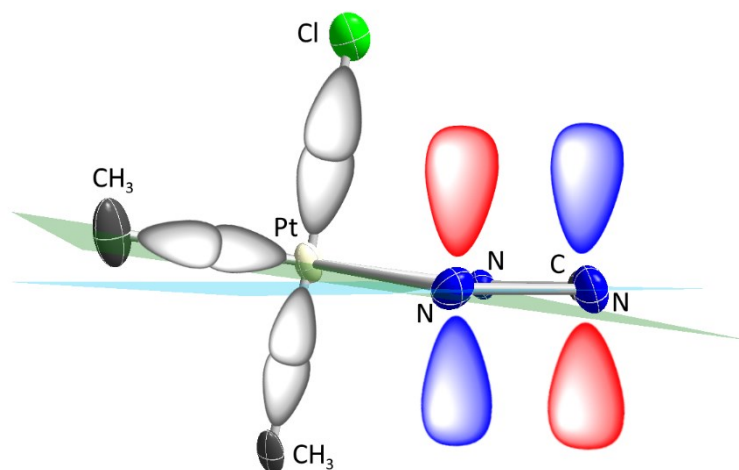


Figure 6-2: Illustration of the $\sigma(\text{Pt-C})$ - and $\sigma(\text{Pt-Cl})$ -bonds (in grey) and the LUMO (see chapter 2.4.3). For better clarity, the ligand and the LUMO have been reduced to the coordinating NCNN unit. The LUMO is perpendicular to the ligand plane, shown in light blue. The $\sigma(\text{Pt-C}_{\text{ax}})$ - and $\sigma(\text{Pt-Cl})$ -bonds are perpendicular to the plane defined by the platinum center and the equatorial methyl groups, shown in green.

The second part of the thesis addresses tricarbonylchlororhenium(I) compounds with different BIAN ligands (Figure 6-3).

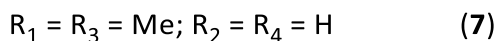
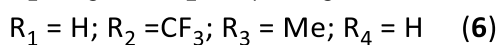
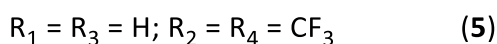
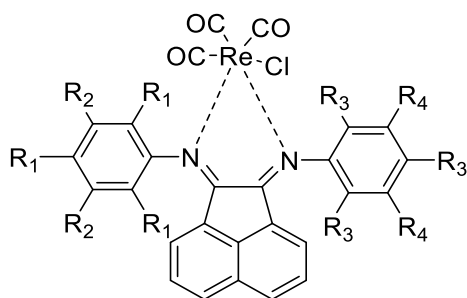


Figure 6-3: Lewis structures of the $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{R-BIAN})$ compounds **5** - **7**.

From the obtained molecular structures of compounds **5** and **6** as well as the literature structure of compound **7**, only a weakly pronounced π bond between the $\text{Re}(\text{I})$ centre and the neutral BIAN ligand could be observed, the ground state with the non-innocent ligands can thus be defined as $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{R-BIAN})$.

Electrochemically, the compounds are oxidized quasireversibly and reduced reversibly. Compounds **5** and **6** are additionally reduced a second time, this process is quasireversible. Using EPR spectroscopy, UV/Vis/NIR and IR spectroelectrochemistry and by comparing the complexes with other tricarbonyl chlororhenium(I) compounds, the redox scheme for the three compounds shown in Figure 6-4 could be determined.

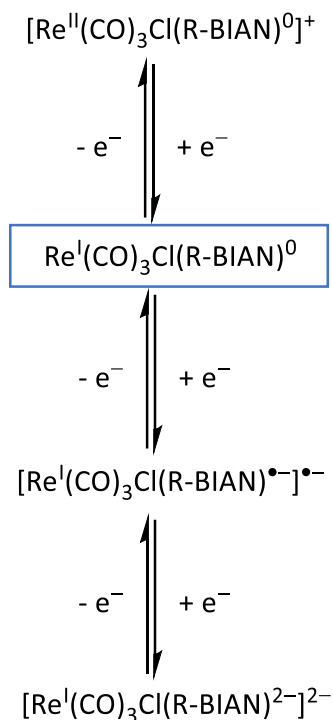


Figure 6-4: Redox scheme of the $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{R-BIAN})]^n$ complexes. The box shows the neutral state of the compounds.

The oxidation of the rhenium compounds is metal-based. However, the process is irreversible in UV/Vis/NIR and IR spectroelectrochemistry; the complex is decomposed during measurement and carbon monoxide is released.

Chloride dissociation occurs during ligand-based reduction of the complexes. However, it could be shown that on the one hand electron withdrawing substituents mitigate the effect, on the other hand adding Et_4NCl and thus increasing the free chloride in the system can minimize chloride dissociation.

The influence of the substituents on the reduction process is clearly shown in cyclic voltammetry: Electron-withdrawing substituents ($-\text{CF}_3$) lead to anodically shifted reduction potentials, while electron-donating substituents ($-\text{CH}_3$) lead to cathodically shifted potentials. However, there is also a second, opposing, but considerably weaker effect: The reduction is made more difficult by the stronger π -backbond ($\text{Re} \rightarrow \text{R-BIAN}$) in electron-withdrawing ligands. In the context of the UV/Vis/NIR spectroelectrochemical investigation it was also proven that the electron-withdrawing substituents lower the $\pi^*(\alpha\text{-diimine})$ -orbital (LUMO) energetically but they have only a small influence on the $\pi^*(\text{naphthalene})$ -orbital (LUMO+1). The energy difference between the two orbitals is therefore dependent on the

chosen substituents: the more electron-withdrawing the substituents, the greater the energetic distance.

Given that $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{R-BIAN})$ complexes have been investigated in recent years for possible catalytic applications,^[29–31] particularly in the catalysis of CO_2 reduction,^[32] understanding the electronic structure and electron transfer behaviour of these compounds as well as the influence of the different substituents was of particular interest. With the help of the presented compounds it could be shown that electron-withdrawing substituents ($-\text{CF}_3$, **5**) achieve the positive effect of simpler optical excitation and simpler catalyst reduction. On the other hand, they stabilize the compound with respect to the dissociation of the chloride ligands, which is counterproductive since chloride dissociation is an essential step in the catalysis cycle. It could therefore be shown that for possible catalytic applications complexes with asymmetric BIAN ligands (**6**) are promising catalysts, since they can improve the photosensitizer function as well as ensure the lability of the chloride ligand due to the combination of electron-withdrawing and electron-donating substituents.

The third part of the work concerns dimesityl platinum (II) compounds with the N-donor ligands bik (**8**), Ph-BIAN (**9**) as well as the sterically demanding ligands CF_3 -BIAN (**10**) and Mes-BIAN (**11**), see Figure 6-5.

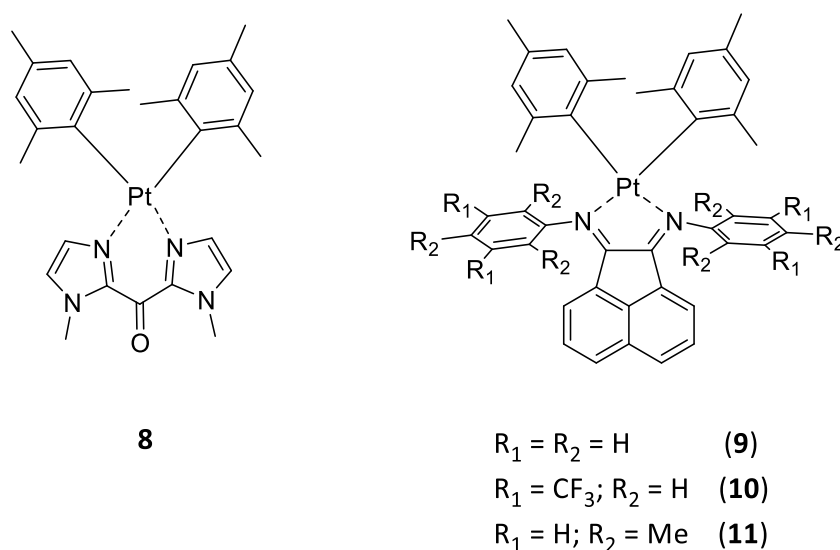


Figure 6-5: Lewis structures of the $\text{PtMes}_2(\text{N-donor})$ complexes **8** - **11**.

For all compounds, a square-planar coordination of the platinum(II) center with a neutral N-donor ligand could be determined from the crystal structures ($\text{Pt}^{\text{II}}\text{Mes}_2\text{L}$).

The compounds can be reversibly reduced at room temperature. This process is ligand-based; electrons are absorbed into the $\pi^*(\text{bik})$ - or $\pi^*(\alpha\text{-diimine})$ -orbital. For complex $\mathbf{8}^{\bullet-}$, only 1.2 % spin density was calculated to reside on the metal center; the metal influence in the reduced compound is therefore extremely low. The reduced BIAN complexes ($\mathbf{9}^{\bullet-}$ - $\mathbf{11}^{\bullet-}$) show a slightly stronger metal influence, but also in the range of a few percent. As already shown for the $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Me}_3\text{Cl}$ compounds in Chapter 2, the influence of the substituents on the energetic position of the LUMO is also apparent for the dimesityl platinum compounds. As a result, the electron-withdrawing substituents lead to a cathodic shift of the reduction potential, to a larger g-value of the reduced compound and to a hypsochromic shift of the IL transition. Conversely, the electron-donating substituents lead to an anodic shift, to a g-value close to that of the free electron, and to a bathochromic shift.

The dimesityl platinum(II) motif was introduced some time ago with the aim of shielding the platinum center in the axial direction and thus stabilizing the single-electron-oxidation-product, i.e. the mononuclear Pt(III) compound.^[33] DFT calculations for compound $\mathbf{8}^+$, however, illustrate the non-innocent character of the mesityl coligands, since they carry 69 % of the spin density in the oxidized complex, while the metal center carries only 31 % (cf. Figure 6-6). Accordingly, it is questionable whether the oxidation state of the platinum center in the oxidized dimesityl platinum compounds can actually be referred to as Pt(III). It rather indicates that the mesityl ligands are oxidized predominantly and that accordingly the oxidation state of the platinum lies between Pt(II) and Pt(III).

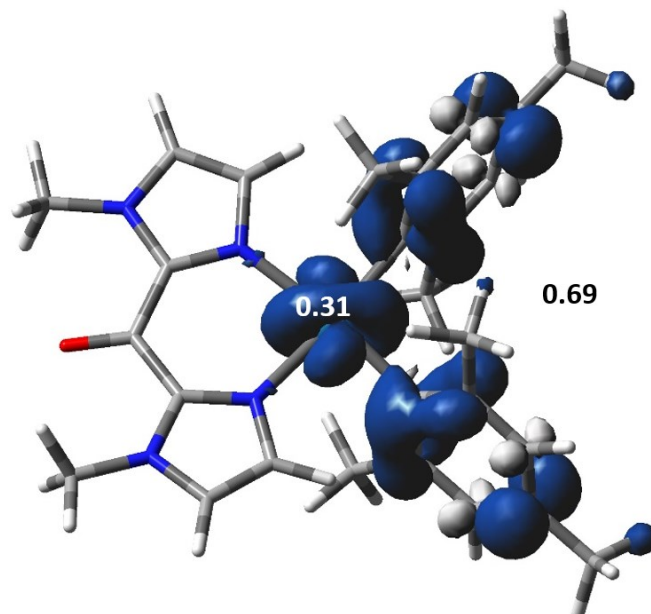


Figure 6-6: DFT calculated spin densities in compound **8**⁺. Calculated by Dr. Stanislav Zálíš.

While at room temperature the near infrared bands of compound **8** and **9** typical for the oxidized dimesitylplatinum(II) complexes^[33,127] (two LMCT transitions from $\pi(\text{Mes})$ to $d(\text{Pt})$ and one LLCT from $\pi(\text{bik})$ to $\pi^*(\text{Mes})$) are stable only for a few minutes, intensive and stable NIR bands can be observed for compounds **10** and **11** with the sterically demanding ligands (Figure 6-7). The oxidized compounds **10**⁺ and **11**⁺ are thus stable in the OTTLE cell^[75] and do not react further.

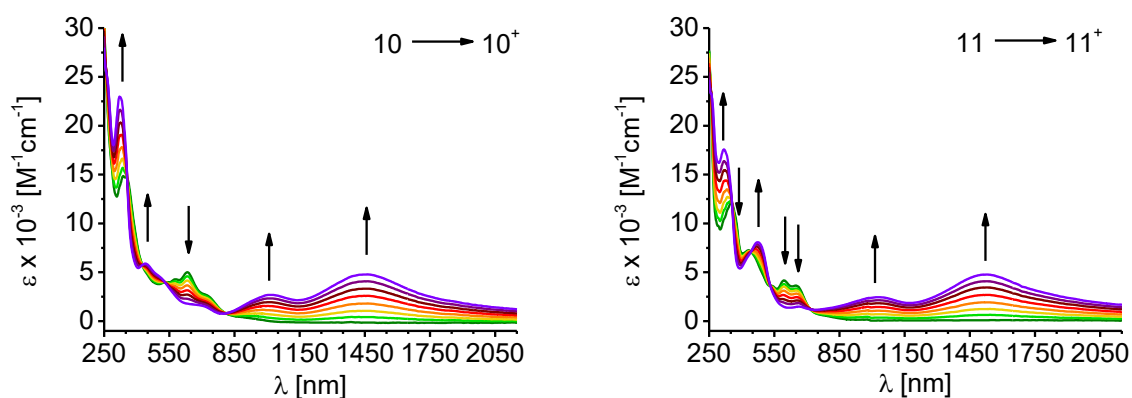


Figure 6-7: UV/Vis spektroelectrochemical investigation of the oxidations of **10** and **11** in CH_2Cl_2 with 0.1 M Bu_4NPF_6 at 298 K in an OTTLE cell^[75]. Measured by Dr. Jan Fiedler.

It could be shown that the cause of the follow-up reactions of compounds **8**⁺ and **9**⁺ is not the intramolecular activation of the C-H bond of the ortho-methyl group on the mesityl ring, but the external attack at the non-sufficiently shielded axial coordination sites. Since this is a steric effect, both the electron-withdrawing CF₃ groups and the electron-withdrawing methyl groups achieve the desired effect by the additional shielding of the axial coordination sites in complexes **10** and **11** (Figure 5 8).

By combining the dimesityl platinum unit with sterically demanding ligands, the effective shielding of the platinum center against external attack has been achieved, preventing oxidative addition reactions and stabilizing the oxidized compound.

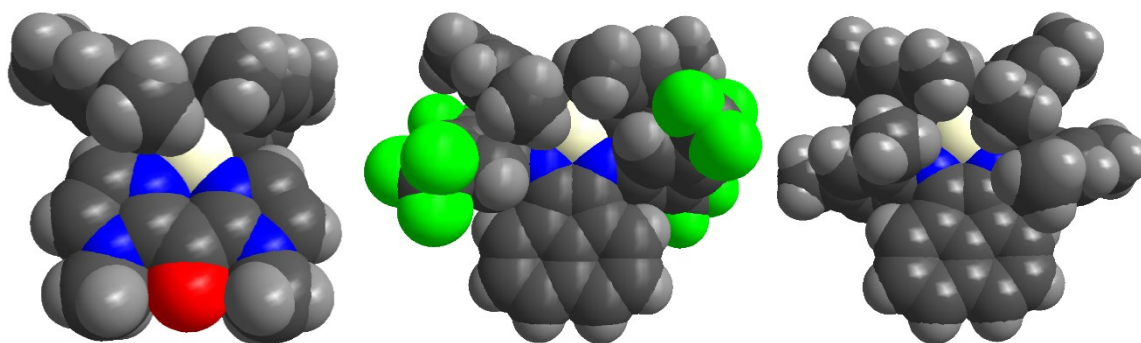


Figure 6-8: Molecular structures of compounds **8** (left), **10** (middle) and **11** (right); represented as space-filling model corresponding to the van der Waals radii. The ortho-methyl groups of the mesityl ring shield the platinum center along the axis and the CF₃ and methyl groups hinder lateral access to the axial coordination sides.

In comparison, the two isolobal fragments [Pt^{IV}Me₃Cl] and [Re^I(CO)₃Cl] exhibit, as discussed in Chapter 1, similar chemical behavior. For example, in both complexes the ligands are reduced, resulting in isotropic signals in ESR spectroscopic measurements. Both fragments are also characterized by a similar frontier orbital situation: The LUMO is almost exclusively ligand-based with very low metal contributions. The HOMO, on the other hand, is located on the metal center with contributions from the chloride coligand and in the [Re^I(CO)₃Cl]-fragment with additional contributions of the axial carbonyl ligand (Figure 6-9). Accordingly, both compound classes show transitions in the range of 500 nm, which have XLCT/SBLCT character in the PtMe₃Cl(abpy-R) complexes and MLCT character mixed with LLCT transitions in the Re(CO)₃Cl(R-BIAN) complexes. With regard to the potential oxidation of the compounds, however, there is a clear difference between the Re(I) compounds, which can be oxidized at

about 1.0 V, and the Pt(IV) compounds, where the oxidation potentials lie outside the solvent window (> 1.7 V)^[68] of dichloromethane.

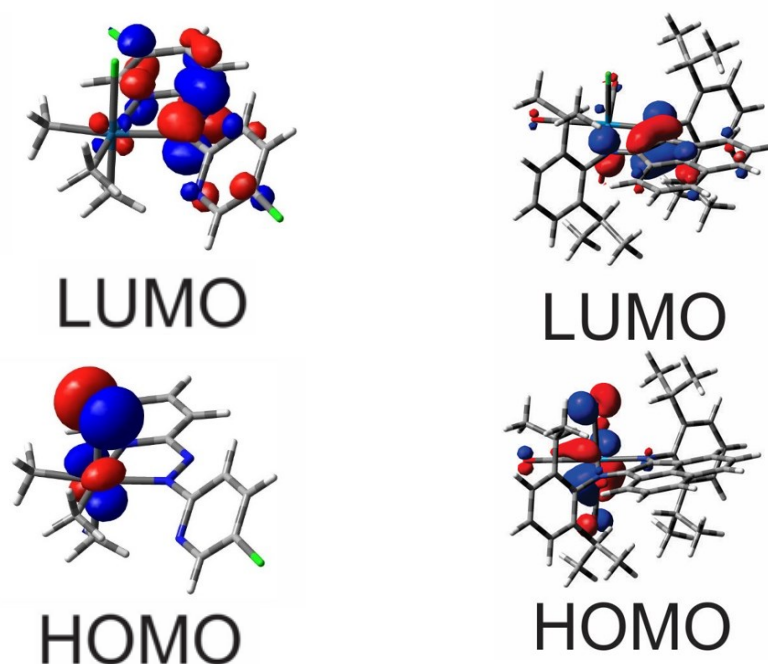


Figure 6-9: Representation of the frontier orbitals of [Pt(abpy-Cl)Me₃Cl] (left) and Re(CO)₃Cl(iPr-BIAN)^[80] (right). Calculated by Dr. Stanislav Zálíš.

In the presented thesis, the combination of different methods such as crystal structure analysis, cyclic voltammetry, ESR-, IR- and UV/Vis/NIR-spectroelectrochemistry as well as the comparison of experimental data with DFT-calculations and literature compounds allowed deeper insights into the electron transfer behaviour of the compounds and the respective questions could be answered. For further work, the investigation of the catalytic activity of the rhenium compounds, especially the asymmetric compound **6**, in catalytic CO₂ reduction would be of interest.

7. Experimenteller Teil

7.1. Methoden und Geräte

Elementaranalysen wurden von Frau Barbara Förtsch an einem Perkin Elmer Analyzer 240 durchgeführt.

$^1\text{H-NMR}$ - und $^{195}\text{Pt-NMR}$ -Spektren wurden von Herrn Benjamin Rau und Frau Barbara Förtsch an einem Bruker AV 250 oder AV 400 Spektrometer aufgenommen. Die Resonanzfrequenz beträgt 250.1 MHz bzw. 400.13 MHz ($^1\text{H-NMR}$). Als interner Standard diente die Lage des Signals des deuterierten Lösungsmittels, bezogen auf den externen Standard Tetramethylsilan (TMS; $\delta = 0.00$ ppm).^[148]

ESI - Massenspektren wurden von Frau Katrin Wohlbold und Herrn Joachim Trinkner an einem Bruker Daltonics-microTOF-Q-Spektrometer aufgenommen.

Röntgenstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. Wolfgang Frey bei 100 K an einem Bruker Apex II Duo mit monochromatischer Molybdän- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å; Monochromator: Graphit) durchgeführt. Die Strukturverfeinerung erfolgte für $\text{Pt}(\text{abpy-Br})\text{Me}_3\text{Cl}$ durch Dipl. Chem. Katharina Beyer mit dem Programm SHELX-2016/6.^[149] Die anderen Strukturen wurden von der Autorin mit Hilfe der Programme OLEX2^[150] [$\text{Pt}(\text{abpy})\text{Me}_3\text{Cl}$ & $\text{Pt}(\text{abpy-Cl})\text{Me}_3\text{Cl}$] und SHELX-2016/6^[149] [alle weiteren Kristalle] verfeinert.

Cyclovoltammogramme wurden entweder mit Hilfe des Potentiostaten PGStat101 der Firma Methrom Autolab B.V. und dem Messprogramm Nova (Methrom Autolab B.V.) oder mit Hilfe eines Potentiostaten M 273 A und eines Funktionsgenerators M 175 der Firma EG&G sowie der Messsoftware Electrochemistry PowerSuite von Princeton Applied Research aufgenommen. In beiden Fällen wurde je eine Dreielektrodenanordnung aus Arbeitselektrode (Platin), Gegenelektrode (Platin) und Referenzelektrode (Silber) benutzt. Die Messungen wurden von der Autorin unter Argon-Atmosphäre in einer 0.1 molaren Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat-Lösung in trockenem und entgastem Dichlormethan

durchgeführt. Als interner Standard diente das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc⁺), gegen welches alle Potentiale angegeben sind.^[151]

UV/VIS/NIR-Spektroelektrochemische Messungen wurden in einer 0.1 molaren Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat-Lösung oder in einer 0.1 molaren Tetraethylammoniumchlorid-Lösung in trockenem und entgastem Dichlormethan oder Acetonitril durchgeführt. Die Spektren wurden von der Autorin, Herrn Dr. Jan Fiedler oder Frau Dr. Christina Sondermann mit Hilfe einer OTTLE-Zelle (optically transparent thin layer electrochemical cell)^[75] an einem TIDAS Diodenarray der Firma J&M Analytik AG aufgenommen.

ESR-Spektroskopie-Messungen wurden bei Raumtemperatur, 110 K, 77 K oder 4 K von Dr. Alexa Paretzki, Mark Ringenberg, Ph.D., Dr. Sudipta Mondal oder Dr. Brigitte Schwederski an einem Bruker EMX Spektrometer bei einer Mikrowellenfrequenz von 9.5 GHz (X-Band) durchgeführt. Bei Tieftemperaturmessungen bei 4 K wurde ein Durchflussskryostat ESR 900 der Firma Oxford Instruments verwendet. Weitere Messungen bei Raumtemperatur und 77 K wurden von der Autorin an ein MiniScope MS 5000 ESR-Spektrometer der Firma magnettech durchgeführt. Die Simulation der experimentellen Spektren erfolgte mit den Programmen MATLAB und easyspin.^[70]

DFT-Rechnungen wurden von Dr. Stanislav Zališ mit dem Programm Gaussian 09.E01^[152] und dem Programmpaket ADF 2017.107^[153] durchgeführt.

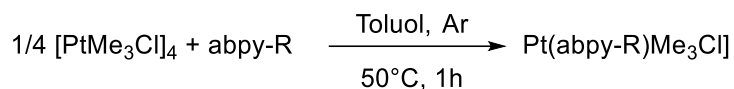
7.2. Lösungsmittel und Ausgangsmaterialien

Soweit nicht anders vermerkt, wurden die folgenden Synthesen unter Argonatmosphäre (Argon 5.0, Air Liquide) mit Standard-Schlenktechniken durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden unter Argon über den geeigneten Trocknungsmitteln^[154] absolutiert.

Die folgenden kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung verwendet: 2-Aminopyridin [95 %, Alfa Aesar], 5-Bromopyridin-2-amin [98 %, abcr], 5-Cyanopyridin-2-amin [98 %, abcr], 5-Chloropyridin-2-amin [98 %, Aldrich], Natriumhypochlorit-Lösung (ca. 13 %) in Wasser [Grüssing], Kaliumhexachloroplatinat(IV) [99 %, VWR, im Vakuum getrocknet], Methyllithium-Lösung (1.6 M in Et₂O) [Aldrich], Acenaphthenchinon [99 %, Alfa Aesar], Zinkchlorid [98 %, abcr], 2,4,6-Methylanilin [98 %, Avocado], 3,5-Bis(trifluoromethyl)anilin [98 %, abcr], Pentacarbonylchlororhenium(I) [98 %, abcr], Kaliumtetrachloroplatinat(II) [99,9 %, abcr], 2-Mesitylmagnesiumbromid (1.0 M in THF) [Aldrich], Trimethylzinnchlorid [97 %, Aldrich].

Die Verbindungen abpy,^[155] abpy-Br,^[64] abpy-Cl,^[64] abpy-CN,^[64] [PtMe₃Cl]₄,^[53] Mes-BIAN,^[156] CF₃-BIAN,^[157] Mes/CF₃-BIAN,^[158] (DMSO)₂PtCl₂^[159] und MesSnMe₃ (in Anlehnung an ¹⁶⁰) wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Der Ligand bik wurden vom Arbeitskreis Kaim zur Verfügung gestellt.

7.3. Synthese der Trimethylchloroplatin(IV)-Verbindungen

Allgemeine Synthesevorschrift für Pt(abpy-R)Me₃Cl (R = H, Br, Cl, CN)

Eine Suspension aus 55 mg (0.05 mmol, ¼ Äquivalent) [PtMe₃Cl]₄ und einem Äquivalent abpy-R in 5 ml Toluol wird für eine Stunde auf 50°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Volumen der Suspension eingengt, der Niederschlag abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Mit Dichlormethan wird der Niederschlag von der Fritte gelöst und überführt. Nach Eliminierung des Lösungsmittels und anschließender Trocknung unter vermindertem Druck werden die Produkte als orangefarbene Feststoffe erhalten.

7.3.1. Pt(abpy)Me₃Cl

[PtMe ₃ Cl] ₄	55 mg	0.05 mmol
abpy	37 mg	0.20 mmol

Ausbeute: 81 mg (0.18 mmol, 88 %).

EA: berechnet für C₁₃H₁₇ClN₄Pt • 0.3 CH₂Cl₂ • 0.6 C₇H₈: **C** 38.88 %, **H** 4.18 %, **N** 10.36 %

gefunden: **C** 38.77 %, **H** 4.58 %, **N** 10.29 %

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8.89 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 8.79 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 8.75 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H), 8.34 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 8.29 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 8.04 (td, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 1H), 7.87 (dd, *J* = 7.2, 5.4 Hz, 1H), 7.57 (dd, *J* = 7.3, 4.7 Hz, 1H), 1.54 (s, 3H, Pt-CH₃, ²*J*(Pt-CH₃) = 70.8 Hz), 1.38 ((s, 3H, Pt-CH₃, ²*J*(Pt-CH₃) = 71.6 Hz), 0.38 (s, 3H, Pt-CH₃, ²*J*(Pt-CH₃) = 74.0 Hz).

¹⁹⁵Pt NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = -2581 ppm.

MS (ESI): berechnet für C₁₃H₁₇ClN₄Pt ([M+Na]⁺): *m/z* = 482.07; gefunden 482.07.

7.3.2. Pt(abpy-Br)Me₃Cl

[PtMe ₃ Cl] ₄	55 mg	0.05 mmol
abpy-Cl	68 mg	0.20 mmol

Ausbeute: 68 mg (0.11 mmol, 56 %).

EA: berechnet für C₁₃H₁₅Br₂ClN₄Pt • 0.45 CH₂Cl₂ (%): **C** 24.63 %, **H** 2.44 %, **N** 8.54 %

gefunden (%): **C** 24.71 %, **H** 2.42 %, **N** 8.49 %

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8.89 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 8.79 (t, *J* = 1.4 Hz, 1H), 8.62 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 8.45 (dd, *J* = 8.4, 2.2 Hz, 1H), 8.16 (d, *J* = 1.4 Hz, 2H), 1.55 ppm (s, 3H, Pt-CH₃, ²J(Pt-CH₃) = 70.8 Hz), 1.43 ppm (s, 3H, Pt-CH₃, ²J(Pt-CH₃) = 71.6 Hz), 0.38 ppm (s, 3H, Pt-CH₃, ²J(Pt-CH₃) = 74.0 Hz).

¹⁹⁵Pt NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = -2583 ppm.

MS (ESI): berechnet für C₁₃H₁₅Br₂ClN₄Pt ([M+Na]⁺): *m/z* = 637.89; gefunden 637.90.

7.3.3. Pt(abpy-Cl)Me₃Cl

[PtMe ₃ Cl] ₄	55 mg	0.05 mmol
abpy-Cl	51 mg	0.20 mmol

Ausbeute: 75 mg (0.14 mmol, 70 %).

EA: berechnet für C₁₃H₁₅Cl₃N₄Pt • 0.5 C₇H₈ (%): **C** 34.48 %, **H** 3.33 %, **N** 9.75 %

gefunden (%): **C** 34.14 %, **H** 3.82 %, **N** 9.37 %

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = δ 8.79 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 8.70 (dd, *J* = 8.4, 0.4 Hz, 1H), 8.68 (dd, *J* = 2.4, 0.6 Hz, 1H), 8.29 (dd, *J* = 8.4, 2.4 Hz, 1H), 8.23 (dd, *J* = 8.6, 0.6 Hz, 1H), 8.00 (dd, *J* = 8.5, 2.4 Hz, 1H), 1.55 ppm (s, 3H, Pt-CH₃, ²J(Pt-CH₃) = 70.4 Hz), 1.44 ppm (s, 3H, Pt-CH₃, ²J(Pt-CH₃) = 72.0 Hz), 0.39 ppm (s, 3H, Pt-CH₃, ²J(Pt-CH₃) = 74.0 Hz).

¹⁹⁵Pt NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = -2584 ppm.

MS (ESI): berechnet für C₁₃H₁₅Cl₃N₄Pt ([M+Na]⁺): *m/z* = 549.99; gefunden 549.87.

7.3.4. Pt(abpy-CN)Me₃Cl

[PtMe ₃ Cl] ₄	55 mg	0.05 mmol
abpy-CN	47 mg	0.20 mmol

Ausbeute: 32 mg (0.06 mmol, 31 %).

EA: berechnet für C₁₅H₁₅ClN₆Pt • 0.4 CH₂Cl₂ (%): **C** 34.01 %, **H** 2.93 %, **N** 15.45 %

gefunden (%): **C** 33.88 %, **H** 3.01 %, **N** 15.73 %

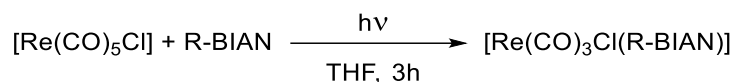
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = δ 9.11 (dd, *J* = 1.6, 0.4 Hz, 1H), 9.02 (t, *J* = 1.4 Hz, 1H), 8.93 (dd, *J* = 8.1, 0.6 Hz, 1H), 8.64 (dd, *J* = 8.2, 2.0 Hz, 1H), 8.34 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 1.64 ppm (s, 3H, Pt-CH₃, ²*J*(Pt-CH₃) = 71.2 Hz), 1.46 ppm (s, 3H, Pt-CH₃, ²*J*(Pt-CH₃) = 72.0 Hz), 0.43 ppm (s, 3H, Pt-CH₃, ²*J*(Pt-CH₃) = 73.6 Hz).

¹⁹⁵Pt NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = -2594 ppm.

MS (ESI): berechnet für C₁₅H₁₅ClN₆Pt ([M+Na]⁺): *m/z* = 532.06; gefunden 532.06.

7.4. Synthese der Tricarbonylchlororhenium(I)-Verbindungen

Allgemeine Synthesevorschrift für $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{R-BIAN})]$ (R = Mes; Mes/CF₃, CF₃)



Ein Äquivalent $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ (50mg, 0.138 mmol) sowie 2.4 Äquivalente des entsprechenden Liganden werden in 7 ml trockenem THF gelöst und 3 Stunden mit einer leistungsstarken UV-Lampe bestrahlt. Die Lösung verfärbt sich dabei von orange-rot zu rot-violett. Nach Umkristallisation aus THF/*n*-Pentan wird das Produkt analysenrein erhalten.

7.4.1. $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{Mes-BIAN})]$

$[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$	50 mg	0.14 mmol
Mes-BIAN	138 mg	0.33 mmol

Ausbeute: 86 mg (0.12 mmol, 86 %).

EA: berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{Re} \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$: **C** 54.23 %, **H** 4.29 %, **N** 3.68 %

gefunden: **C** 54.24 %, **H** 4.26 %, **N** 3.67 %

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8.05 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H), 7.49 (dd, ³J = 8.2, 7.4 Hz, 2H), 7.13 (s, 2H), 7.02 (s, 2H), 6.74 (d, ³J = 7.3 Hz, 2H), 2.63 (s, 6H), 2.42 (s, 6H), 2.13 (s, 6H).

MS (ESI): berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{Re}$ ($[\text{M}+\text{H}_2\text{O}]^+$): m/z = 740.15; gefunden 740.16.

IR (Feststoff): 2016, 1930, 1884 cm⁻¹ ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$).

7.4.2. $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{Mes}/\text{CF}_3\text{-BIAN})]$

$[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$	50 mg	0.14 mmol
Mes/3,5-(CF_3) ₂ Ph -BIAN	170 mg	0.33 mmol

Ausbeute: 81 mg (0.10 mmol, 72 %).

EA: berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{ClF}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{Re}$: **C** 47.09 %, **H** 2.47 %, **N** 3.43 %

gefunden: **C** 47.36 %, **H** 2.64 %, **N** 3.60 %

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 8.44 (s, 1H), 8.20 – 8.03 (m, 3H), 7.86 (s, 1H), 7.56 (dd, $^3J = 15.2, 7.7$ Hz, 2H), 7.13 (s, 1H), 7.07 (s, 1H), 6.97 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 1H), 6.75 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 1H), 2.52 (s, 3H), 2.44 (s, 3H), 2.22 (s, 3H).

MS (ESI): berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{ClF}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{Re}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$): $m/z = 839.05$; gefunden 839.05.

IR (Feststoff): 2022, 1965, 1914 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$).

7.4.3. $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{CF}_3\text{-BIAN})]$

$[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$	50 mg	0.14 mmol
3,5-(CF_3) ₂ Ph -BIAN	200 mg	0.33 mmol

Ausbeute: 101 mg (0.11 mmol, 80 %).

EA: berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{12}\text{ClF}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{Re}$: **C** 40.91 %, **H** 1.33 %, **N** 3.08 %

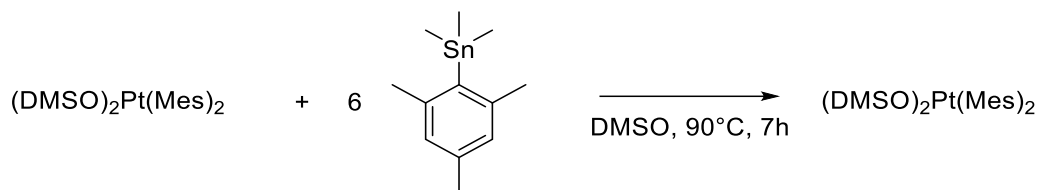
gefunden: **C** 41.23 %, **H** 1.75 %, **N** 3.10 %

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 8.26 (s, 2H), 8.22 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H), 8.08 (s, 2H), 7.86 (s, 2H), 7.63 (dd, $^3J = 8.0, 7.5$ Hz, 2H), 6.99 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 2H).

MS (ESI): berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{12}\text{ClF}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{Re}$ ($[\text{M}+\text{H}_2\text{O}]^+$): $m/z = 928.00$; gefunden 928.02.

IR (Feststoff): 2023, 1939, 1922 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$).

7.5. Synthese von $\text{PtMes}_2(\text{DMSO})_2$



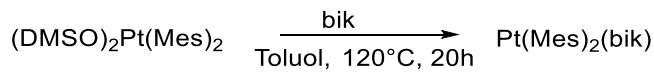
Die Synthese basiert auf einer modifizierten Literatursynthese.^[131,132] Eine Lösung aus 0.45 g (1.06 mmol, 1 Äq.) $(\text{DMSO})_2\text{PtCl}_2$ und 1.8g (6.33 mmol, 6 Äq.) MesSnMe_3 in 20 ml trockenem DMSO wird für 7 Stunden bei 90°C sowie anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 50 ml demineralisiertem Wasser wird mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der ölige Rückstand wird mit kaltem *n*-Pentan gewaschen. Die Verbindung wird als weißer Feststoff analysenrein erhalten.

Ausbeute: 187 mg (0.32 mmol, 30 %).

EA: berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{PtS}_2 \cdot 0.25 \text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$: **C** 44.36 %, **H** 5.87 %

gefunden: **C** 44.44 %, **H** 5.96 %

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 6.79 (s, 4H, H(Mes)), 2.74 (s, 12H, Me(DMSO)), 2.64 (s, 12H, *o*- CH_3), 2.21 (s, 6H, *p*- CH_3).

7.6. Synthese von PtMes₂(bik)

Eine Suspension aus 50 mg (0.085 mmol, 1 Äq.) (DMSO)₂Pt(Mes)₂ und 16 mg (0.085 mmol, 1 Äq.) bik in 10 ml Toluol wird für 20 Stunden unter Argon im Rückfluss gerührt. Nach Reduzierung des Volumens fällt bei -18°C nach einigen Stunden ein violetter Feststoff aus, welcher abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen wird. Durch Umkristallisation aus Dichlormethan und *n*-Pentan wird die Verbindung analysenrein erhalten.

Ausbeute: 41 mg (0.066 mmol, 78 %).

EA: berechnet für C₂₇H₃₂N₄OPt • 1.1 C₇H₈ • 1.85 CH₂Cl₂: **C** 49.77 %, **H** 5.08 %, **N** 6.35 %

gefunden: **C** 49.15 %, **H** 5.72 %, **N** 5.75 %

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, 303 K): δ 6.97 (d, 2H, bik, ³J = 0.9 Hz), 6.84 (d, 2H, bik, ³J = 1.3 Hz), 6.59 (s, 4 H, H(Mes), ⁴J(Pt-H) = 15.0 Hz), 4.06 (s, 6H, N-CH₃, ⁵J(Pt-CH₃) = 39.6 Hz), 2.46 (s, 12H, *o*-CH₃, ⁴J(Pt-CH₃) = 40.4 Hz), 2.18 (s, 6H, *p*-CH₃, ⁶J(Pt-CH₃) = 40.0 Hz).

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, 223 K): δ 7.03 (d, 2H, bik, ³J = 0.9 Hz), 6.76 (d, 2H, bik, ³J = 1.2 Hz), 6.60 (s, 4 H, H(Mes), ⁴J(Pt-H) = 40.0 Hz), 4.06 (s, 6H, N-CH₃, ⁵J(Pt-CH₃) = 40.4 Hz), 2.42 (s, 12H, *o*-CH₃, ⁴J(Pt-CH₃) = 40.0 Hz), 2.18 (s, 6H, *p*-CH₃, ⁶J(Pt-CH₃) = 40.0 Hz).

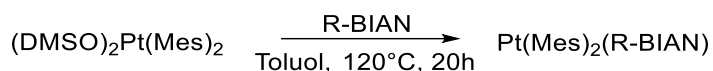
¹⁹⁵Pt NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = -3356 ppm.

MS (ESI): berechnet für C₂₇H₃₂N₄OPt ([M+1]⁺): m/z = 624.22; gefunden 624.23.

IR (Feststoff): 1628 cm⁻¹ (ν_{C=O}).

7.7. Synthese der Dimesitylplatin(II)-Komplexe

Allgemeine Synthesevorschrift für [Pt(Mes)₂(R-BIAN)] (R = Mes; 3,5-(CF₃)₂Ph)



Eine Suspension aus 50 mg (0.085 mmol, 1 Äq.) (DMSO)₂Pt(Mes)₂ und einem Äquivalent des entsprechenden BIAN-Liganden in 10 ml Toluol wird unter Argon für 20 Stunden im Rückfluss gerührt. Nach Reduzierung des Volumens fällt bei -18°C nach einigen Stunden ein grüner Feststoff aus, welcher abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen wird. Die Verbindung wird durch Umkristallisation aus Aceton und *n*-Pentan analysenrein erhalten.

7.7.1. [Pt(Mes)₂(Ph-BIAN)]

(DMSO) ₂ Pt(Mes) ₂	50 mg	0.085 mmol
Ph-BIAN	28 mg	0.085 mmol

Ausbeute: 40 mg (0.052 mmol, 61 %).

EA: berechnet für C₄₂H₃₈N₂Pt • 1.8 C₃H₆O • 1.5 H₂O: **C** 63.44 %, **H** 5.82 %, **N** 3.12 %

gefunden: **C** 63.40 %, **H** 5.88 %, **N** 3.20 %

¹H NMR (250 MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm] = 8.22 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H), 7.38 (t, ³J = 7.8 Hz, 2H), 7.22 - 7.15 (m, 12H), 6.28 (s, 4H, H(Mes)), ⁴J(Pt-H) = 17.3 Hz, 2.41 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.05 (s, 6H, *p*-CH₃).

¹⁹⁵Pt NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = - 2498 ppm.

MS (ESI): berechnet für C₄₈H₅₀N₂Pt ([M]⁺): m/z = 765.27; gefunden 765.30.

7.7.2. [Pt(Mes)₂(Mes-BIAN)]

(DMSO) ₂ Pt(Mes) ₂	50 mg	0.085 mmol
Mes-BIAN	35 mg	0.085 mmol

Ausbeute: 47 mg (0.055 mmol, 65 %).

EA: berechnet für C₄₈H₅₀N₂Pt • 0.7 H₂O: **C** 66.83 %, **H** 6.01 %, **N** 3.25 %

gefunden: **C** 66.72 %, **H** 5.87 %, **N** 3.45 %

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8.17 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H), 7.38 (dd, ³J = 7.8 Hz, 7.5 Hz, 2H), 6.92 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 6.73 (s, 4H, H(Mes - BIAN)), 6.24 (s, 4H, H(Mes - Pt), ⁴J(Pt-H) = 17.0 Hz), 2.43 (s, 12H, *o*-CH₃(Pt), ⁴J(Pt-CH₃) = 62.3 Hz), 2.28 (s, 6H, *p*-CH₃(BIAN)), 2.17 (s, 12H, *o*-CH₃(BIAN)), 2.05 (s, 6H, *p*-CH₃(Pt), ⁶J(Pt-CH₃) = 40.5 Hz).

¹⁹⁵Pt NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = -2473 ppm.

MS (ESI): berechnet für C₄₈H₅₀N₂Pt ([M+1]⁺): m/z = 850.36; gefunden 850.36.

7.7.3. [Pt(Mes)₂(CF₃-BIAN)]

(DMSO) ₂ Pt(Mes) ₂	50 mg	0.085 mmol
CF ₃ -BIAN	51 mg	0.085 mmol

Ausbeute: 54 mg (0.052 mmol, 61 %).

EA: berechnet für C₄₆H₃₄F₁₂N₂Pt • 1.6 H₂O: **C** 51.80 %, **H** 3.52 %, **N** 2.63 %

gefunden: **C** 51.77 %, **H** 3.56 %, **N** 2.65 %

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8.39 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H), 7.69 (s, 2H), 7.60 (s, 4H), 7.49 (t, ³J = 7.5 Hz, 2H), 7.36 (d, ³J = 7.3 Hz, 2H), 6.31 (s, 4H, H(Mes), ⁴J(Pt-H) = 17.5 Hz), 2.35 (s, 12H, *o*-CH₃, ⁴J(Pt-CH₃) = 54.5 Hz), 2.07 (s, 6H, *p*-CH₃).

¹⁹⁵Pt NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = -2176 ppm.

MS (ESI): berechnet für C₄₆H₃₄F₁₂N₂Pt ([M+1]⁺): m/z = 1038.22; gefunden 1038.21.

8. Anhang

8.1. Anhang zu Kapitel 2

Kristallstruktur-Parameter**Tabelle 8-1:** Kristalldaten der Pt(abpy-R)Me₃Cl Komplexe 1-3.

	[Pt(abpy)Me ₃ Cl]	[Pt(abpy-Br) Me ₃ Cl]	[Pt(abpy-Cl) Me ₃ Cl]
Summenformel	C ₁₃ H ₁₇ N ₄ ClPt	C ₁₃ H ₁₅ Br ₂ N ₄ ClPt	C ₁₃ H ₁₅ N ₄ Cl ₃ Pt
CCDC – Nummer	1842315	1842314	1842316
Molmasse	459.85	617.65	528.73
Temperatur [K]	129.97	130(2)	130.02
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P-1	P-1	P-1
Form & Farbe	unregelmäßig, dunkelrot	Plättchen, rot	Plättchen, orange
Zelldimensionen [Å] bzw. [°]	a = 7.0311(5) b = 8.5735(6) c = 12.3336(8) α = 87.402(3) β = 80.809(3) γ = 70.577(3)	a = 7.8991(6) b = 8.7198(5) c = 12.0531(8) α = 88.085(4) β = 85.557(5) γ = 80.893(4)	a = 7.5551(8) b = 8.7032(8) c = 12.1383(10) α = 87.670(4) β = 85.161(5) γ = 79.994(5)
Volumen [Å ³]	692.15(8)	817.08(10)	782.92(13)
Z	2	2	2
D(calcd) [Mg/m ³]	2.206	2.510	2.243
μ (Mo Kα) [mm ⁻¹]	10.321	13.638	9.470
F(000)	436	572	500
Kristallgröße [mm ³]	0.668 x 0.471 x 0.360	0.102 x 0.075 x 0.020	0.122 x 0.066 x 0.031
gemessener Thetabereich [°]	3.346 bis 66.794	1.695 bis 26.378	3.368 bis 53.034
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10 -12 ≤ k ≤ 13 -19 ≤ l ≤ 19	-9 ≤ h ≤ 9 -10 ≤ k ≤ 10 -15 ≤ l ≤ 14	-9 ≤ h ≤ 9 -10 ≤ k ≤ 10 -15 ≤ l ≤ 14
gemessene Reflexe	18579	11830	11344
unabhängige Reflexe	5356 [R _{int} = 0.0326]	3285 [R _{int} = 0.0532]	3215 [R _{int} = 0.0539]
Vollständigkeit bzgl. Theta = 25.242°	99.5 %	98.6 %	98.7 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	5356 / 0 / 175	3285 / 6 / 193	3215 / 0 / 193
GOF on F ²	1.113	0.988	1.017
Finale R-Werte [I > 2sigma(I)]	R ₁ = 0.0175 wR ₂ = 0.0426	R ₁ = 0.0333 wR ₂ = 0.0507	R ₁ = 0.0328 wR ₂ = 0.0488
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0194 wR ₂ = 0.0432	R ₁ = 0.0642 wR ₂ = 0.0569	R ₁ = 0.0506 wR ₂ = 0.0523
Größtes Max. und Min. [e·Å ⁻³]	1.36 / -1.60	1.312 / -1.059	0.83 / -1.05

Ergänzende Cyclovoltammogramme

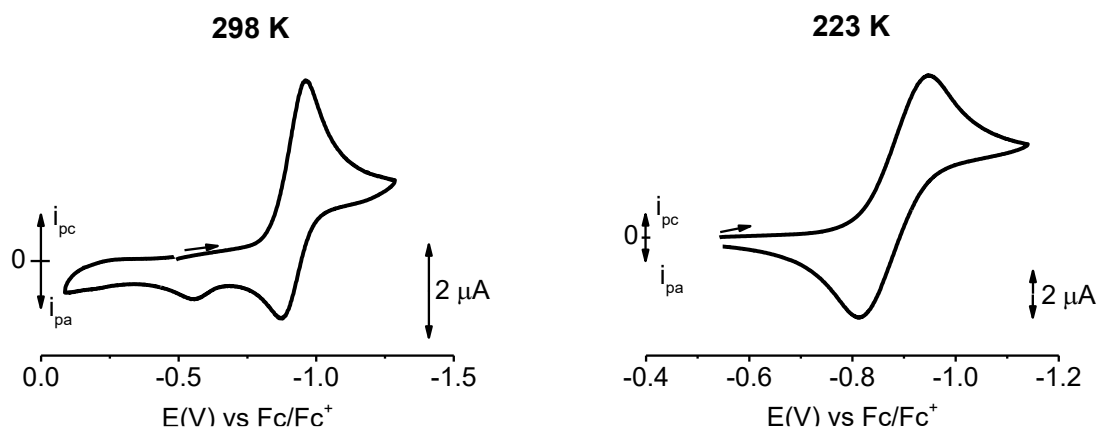


Abbildung 8-1: Cyclovoltammogramm von **1** in CH_2Cl_2 mit $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei 298 K (links) und 223 K (rechts), Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s , Pt-Elektrode

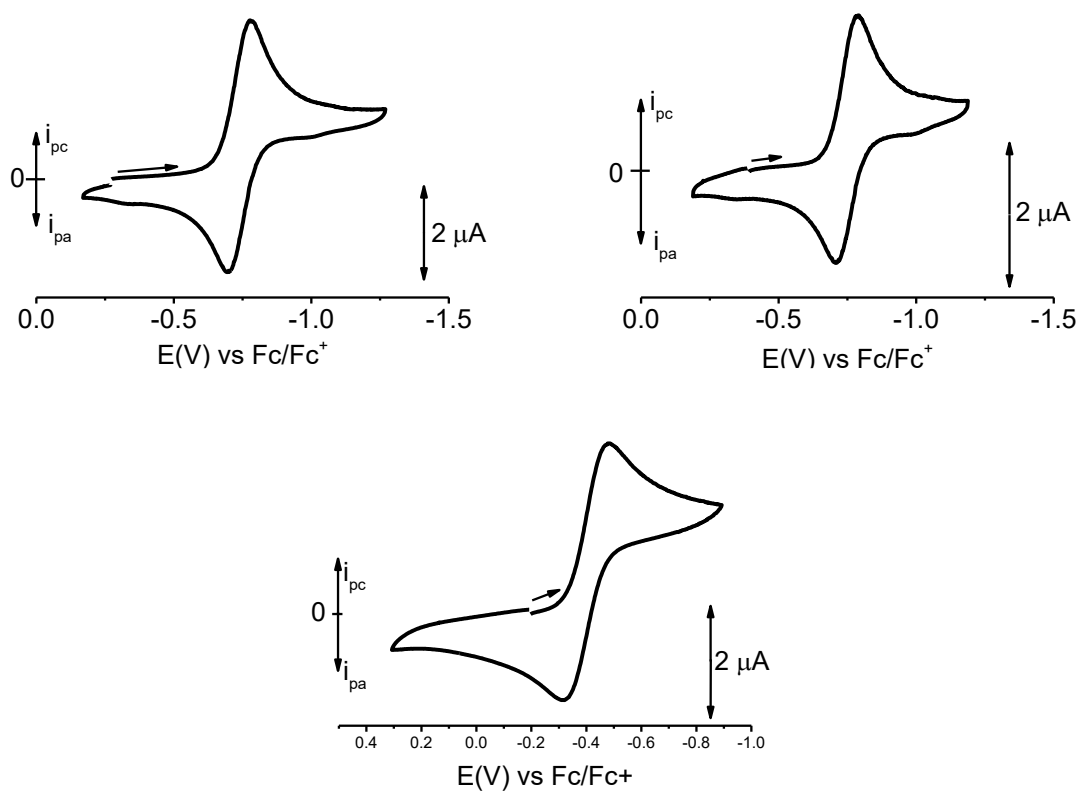


Abbildung 8-2: Cyclovoltammogramme der Verbindungen **2** (oben links), **3** (oben rechts) und **4** (unten) in CH_2Cl_2 mit $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei 298 K , Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s , Pt-Elektrode

Ergänzende ESR-Spektren

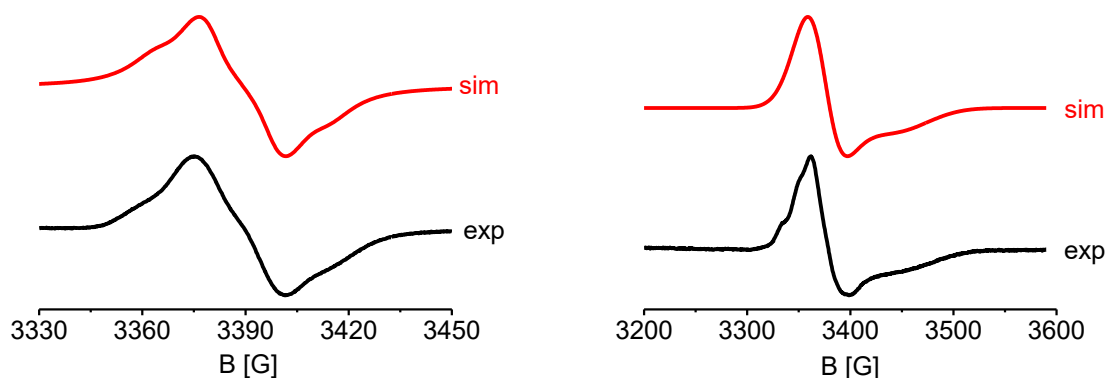


Abbildung 8-3: ESR-Spektren von 1^{\bullet} , elektrochemisch reduziert in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei 298 K (links) und 127 K (rechts). Gemessen von Dr. Alexa Paretzki.

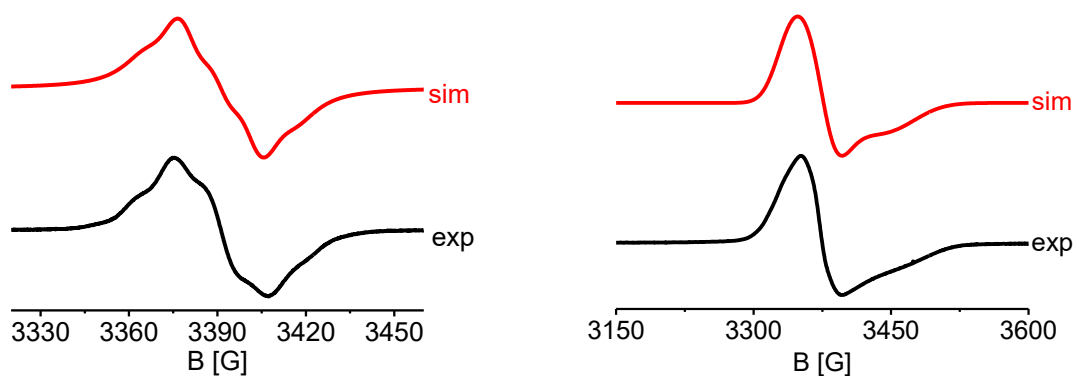


Abbildung 8-4: ESR-Spektren von 2^{\bullet} , reduziert mit CoCp_2 in CH_2Cl_2 bei 298 K (links) und 127 K (rechts). Gemessen von Dr. Alexa Paretzki.

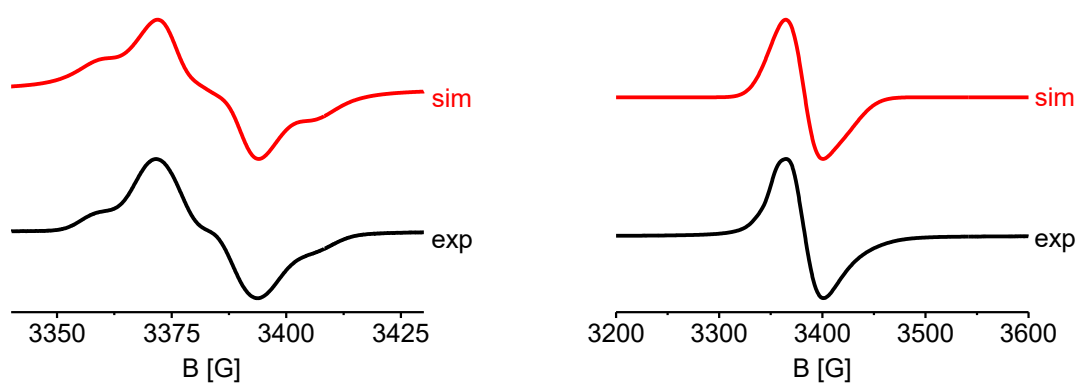


Abbildung 8-5: ESR-Spektren von 4^{\bullet} , reduziert mit CoCp_2 in CH_2Cl_2 bei 298 K (links) und 127 K (rechts). Gemessen von Dr. Alexa Paretzki.

Ergänzende UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchungen

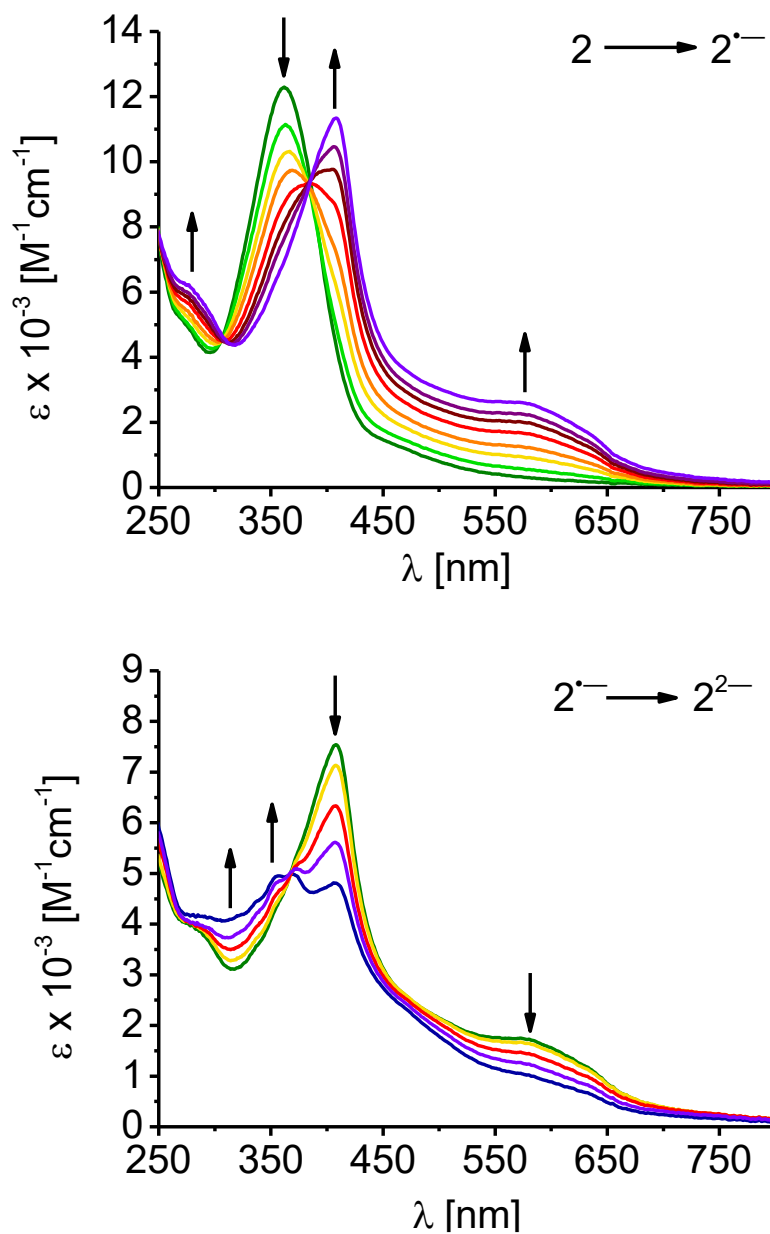


Abbildung 8-6: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung von Verbindung **2** in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K in einer OTTLE-Zelle^[75]. Oben: erste Reduktion; unten: zweite Reduktion.

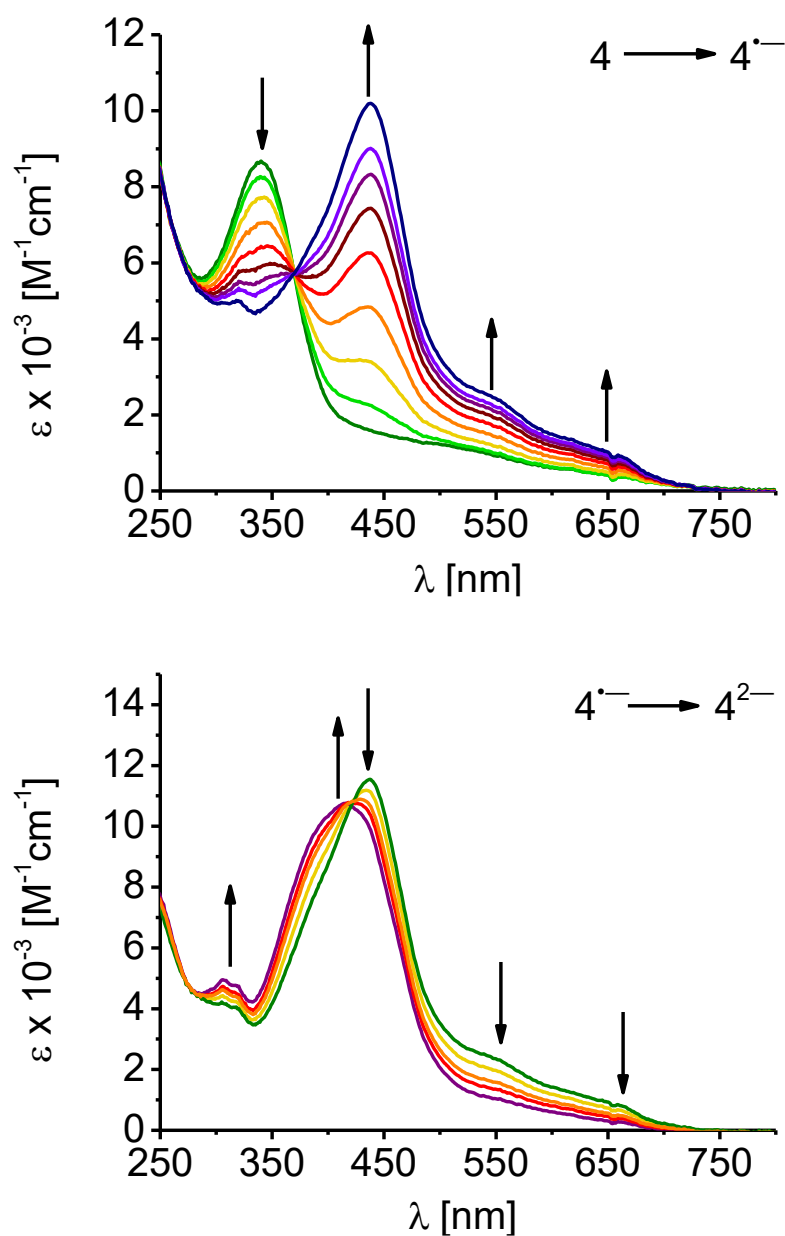


Abbildung 8-7: UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung von Verbindung **4** in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K in einer OTTLE-Zelle^[75]. oben: erste Reduktion; unten: zweite Reduktion.

8.2. Anhang zu Kapitel 3

Kristallstruktur-Parameter**Tabelle 8-2:** Kristalldaten der $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{R-BIAN})$ Komplexe **5** und **6**.

	$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CF}_3\text{-BIAN})$	$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CF}_3/\text{Mes-BIAN})$
Summenformel	$\text{C}_{69}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{F}_{24}\text{N}_4\text{O}_6\text{Re}_2$	$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{ClF}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{Re}$
Molmasse	1912.28	816.15
Temperatur [K]	135(2)	130(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P-1	P-1
Form & Farbe	Block, rot-braun	Plättchen, dunkelrot
Zelldimensionen [Å] bzw. [°]	a = 10.7259(4) b = 16.8103(7) c = 19.2464(8) $\alpha = 88.276(3)$ $\beta = 79.745(3)$ $\gamma = 75.324(3)$	a = 7.3813(3) b = 12.3310(6) c = 16.5972(8) $\alpha = 95.426(2)$ $\beta = 101.034(2)$ $\gamma = 91.572(3)$
Volumen [Å ³]	3303.0(2)	1474.48(12)
Z	2	2
D(calcd) [Mg/m ³]	1.923	1.838
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	3.868	4.287
F(000)	1844	792
Kristallgröße [mm ³]	0.166 x 0.084 x 0.075	0.181 x 0.134 x 0.034
gemessener Thetabereich [°]	1.638 – 28.420	1.661 - 26.436
Indexbereich	-14<=h<=14 -22<=k<=22 -25<=l<=25	-9<=h<=9 -15<=k<=15 -20<=l<=20
gemessene Reflexe	69184	42170
unabhängige Reflexe	16465 [R _{int} = 0.0996]	6050 [R _{int} = 0.0619]
Vollständigkeit bzgl. Theta = 25.242°	100.0 %	99.9 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	16465 / 131 / 950	6050 / 0 / 409
GOF on F ²	0.996	1.086
Finale R-Werte [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0515, wR2 = 0.0959	R1 = 0.0322, wR2 = 0.0563
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1182, wR2 = 0.1170	R1 = 0.0477, wR2 = 0.0610
Größtes Maximum und Minimum [e·Å ⁻³]	2.089 / -2.006	1.160 / -1.231

Ergänzende ESR-Spektren

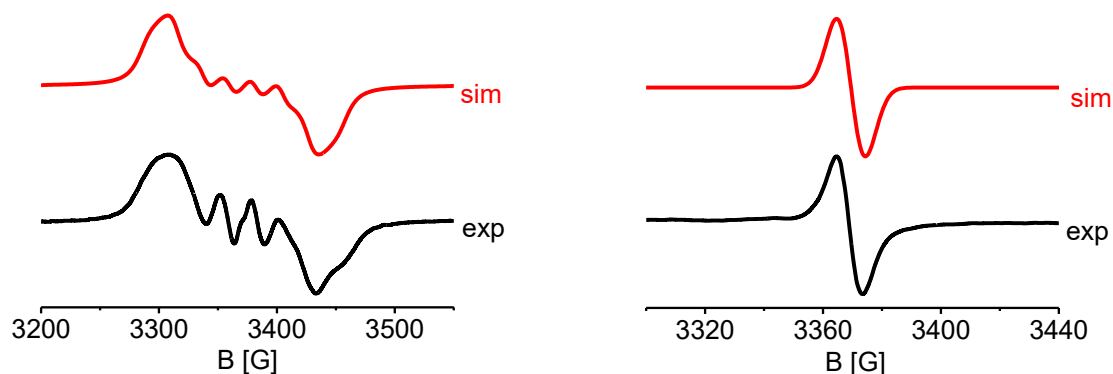


Abbildung 8-8: ESR-Spektren von $5^{\bullet-}$, reduziert mit CoCp_2 in CH_2Cl_2 bei 298 K (links) und 77 K (rechts, $g_{\text{iso}} = 2.004$).

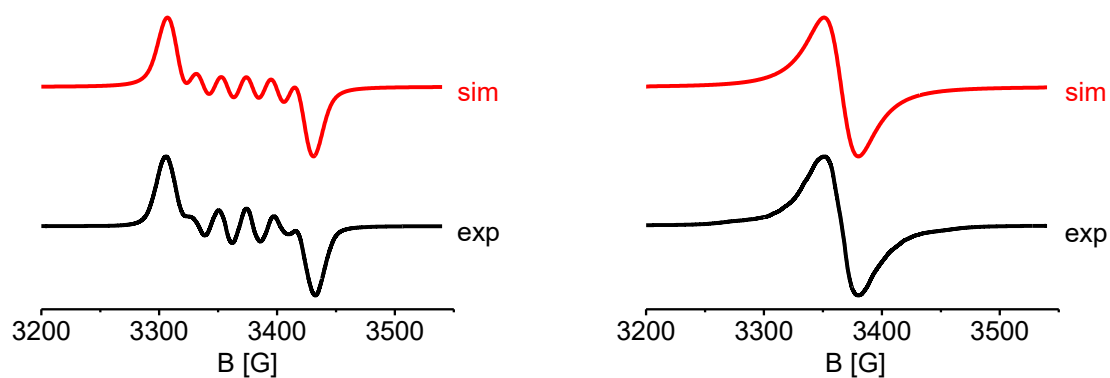


Abbildung 8-9: ESR-Spektrum von $6^{\bullet-}$, reduziert mit CoCp_2 in CH_2Cl_2 bei 298 K (links) und 77 K ($g_{\text{iso}} = 2.005$).

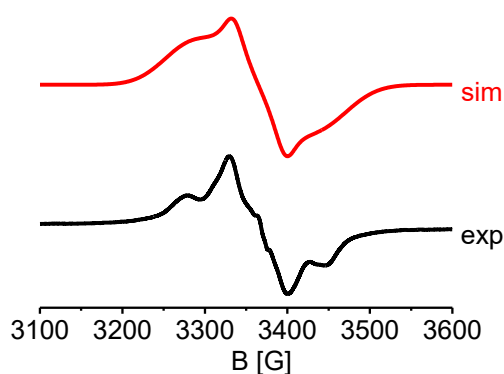


Abbildung 8-10: ESR-Spektren von $7^{\bullet-}$, reduziert mit CoCp_2 in CH_2Cl_2 bei 77 K ($g_1 = 2.060$, $g_2 = 2.006$, $g_3 = 1.960$, $g_{\text{av}} = 2.009$, $a_2(^{185/187}\text{Re}) = 10.7 \text{ G}$).

Ergänzende IR-Spektroelektrochemische Untersuchungen

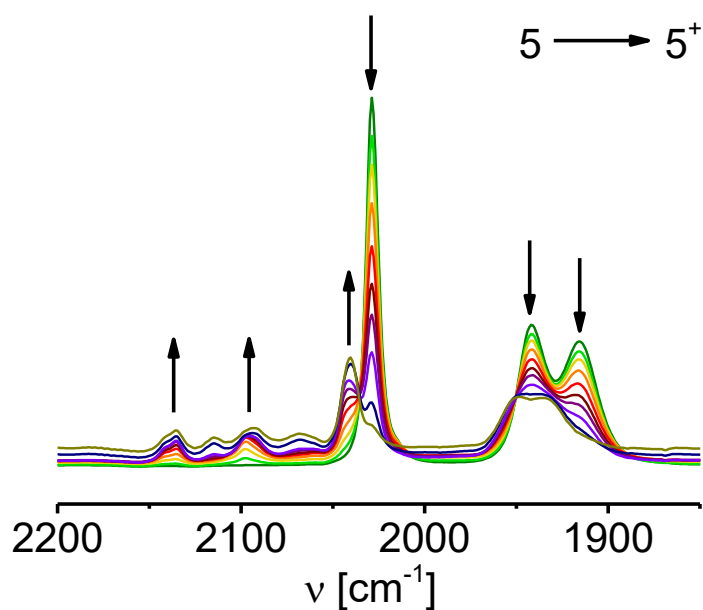


Abbildung 8-11: IR-spektroelektrochemische Untersuchung der Oxidation von Verbindung **5** in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K in einer OTTLE-Zelle^[75]. Gemessen von Dr. Jan Fiedler.

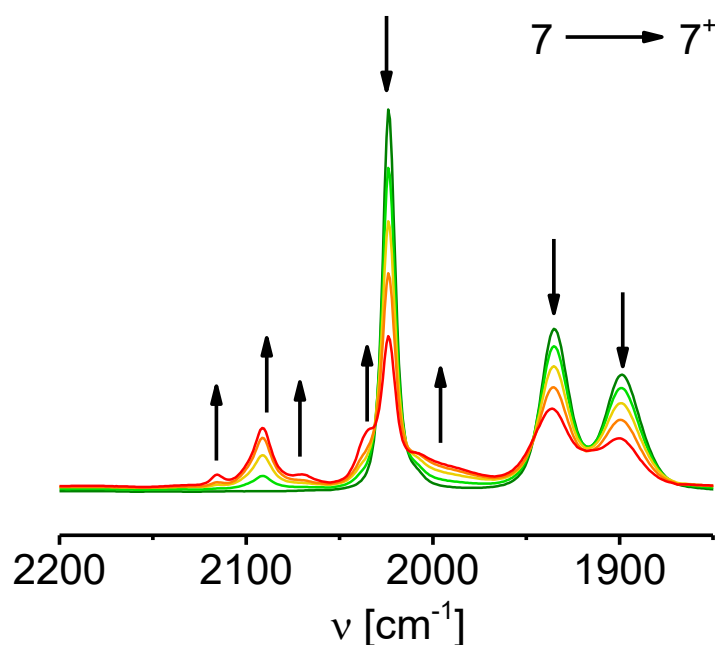


Abbildung 8-12: IR-spektroelektrochemische Untersuchung der Oxidation von Verbindung **7** in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K in einer OTTLE-Zelle^[75]. Gemessen von Dr. Jan Fiedler.

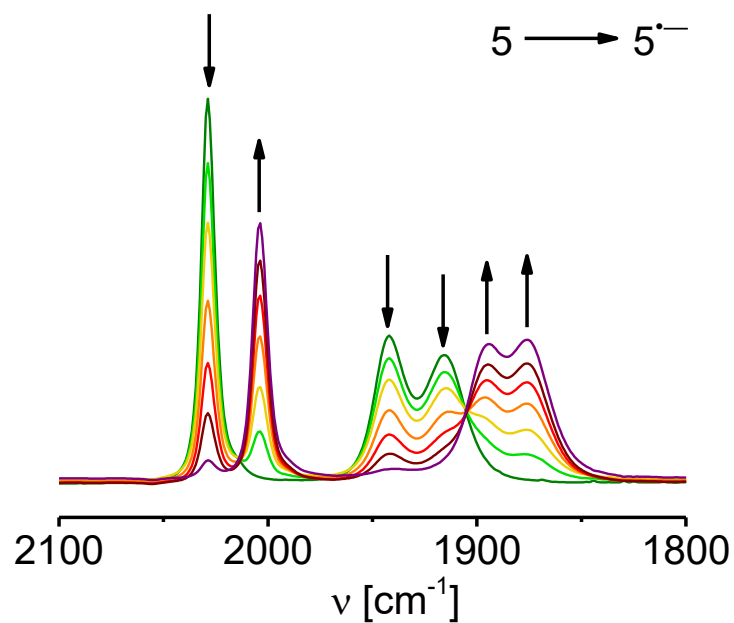


Abbildung 8-13: IR-spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von Verbindung **5** in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K in einer OTTLE-Zelle^[75]. Gemessen von Dr. Jan Fiedler.

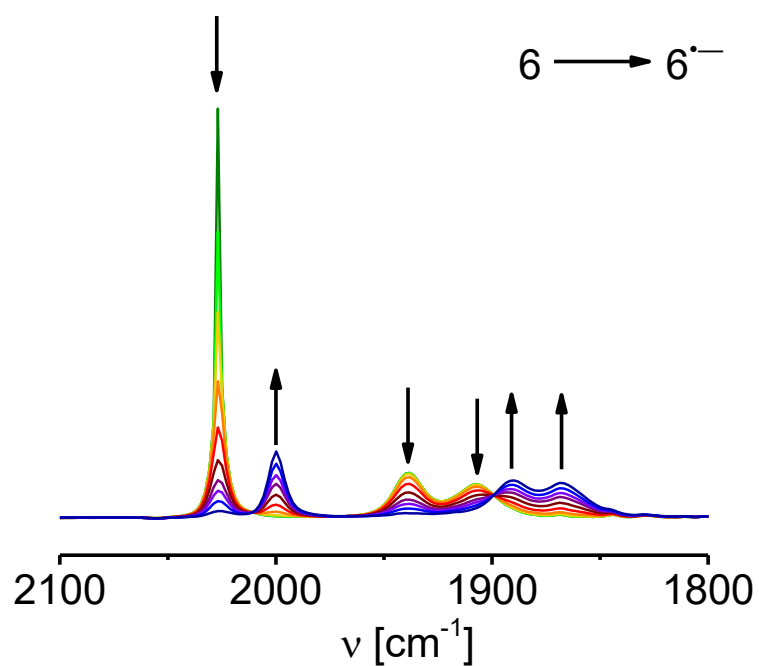


Abbildung 8-14: IR-spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von Verbindung **6** in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K in einer OTTLE-Zelle^[75].

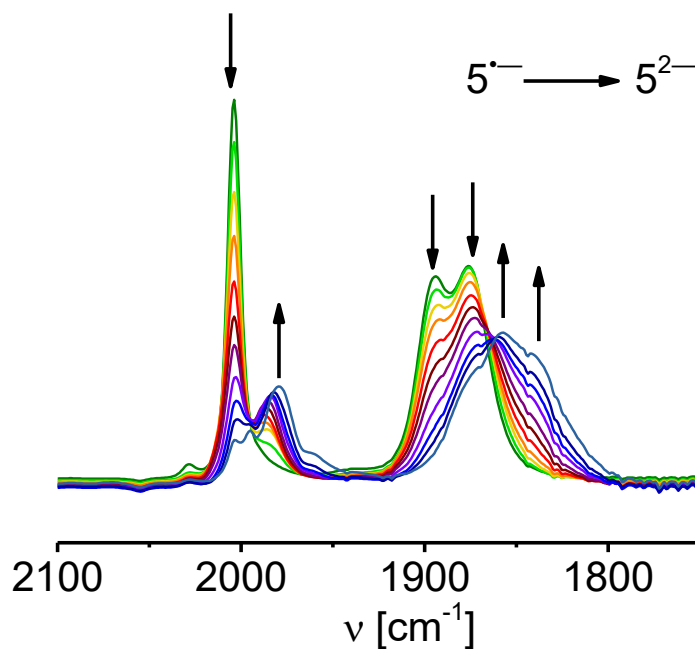


Abbildung 8-15: IR-spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von Verbindung $5^{\cdot-}$ in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K in einer OTTLE-Zelle^[75]. Gemessen von Dr. Jan Fiedler.

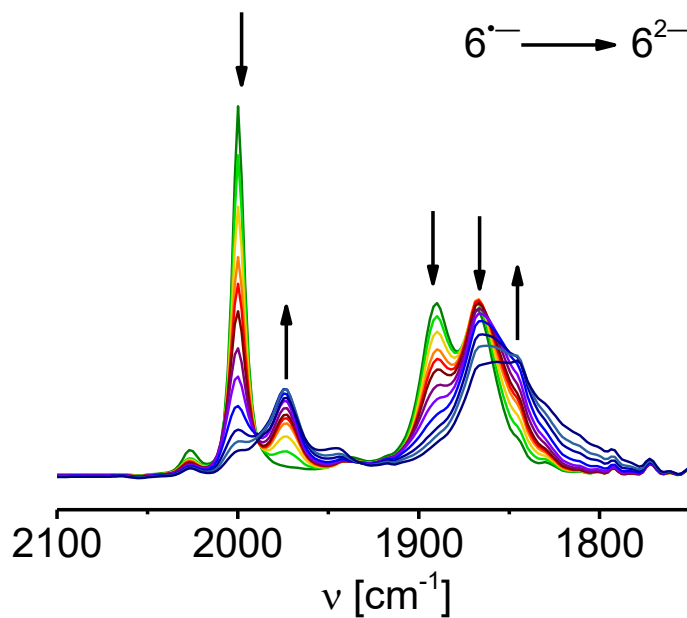


Abbildung 8-16: IR-spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von Verbindung $6^{\cdot-}$ in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K in einer OTTLE-Zelle^[75].

Ergänzende UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchungen

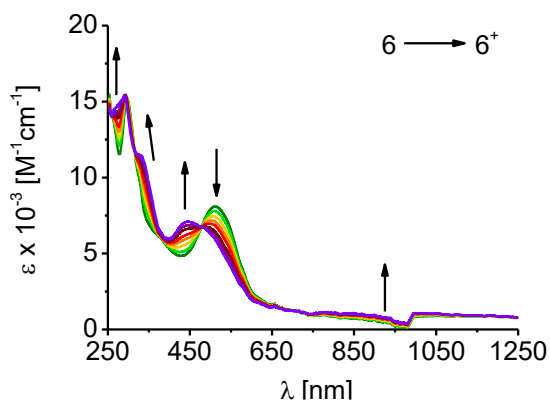


Abbildung 8-17: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemische Untersuchung der Oxidation von Verbindung **6** in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K in einer OTTLE-Zelle^[75].

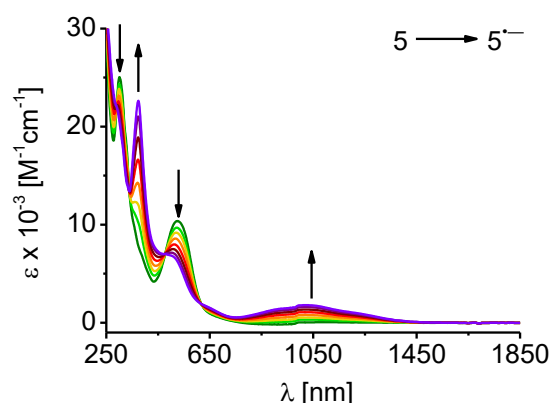


Abbildung 8-18: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von Verbindung **5** in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K in einer OTTLE-Zelle^[75]. Gemessen von Dr. Jan Fiedler.

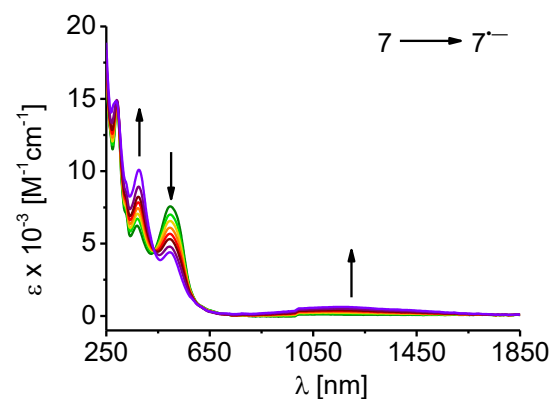


Abbildung 8-19: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von Verbindung **7** in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Et_4NCl bei 298 K in einer OTTLE-Zelle^[75]. Gemessen von Dr. Jan Fiedler.

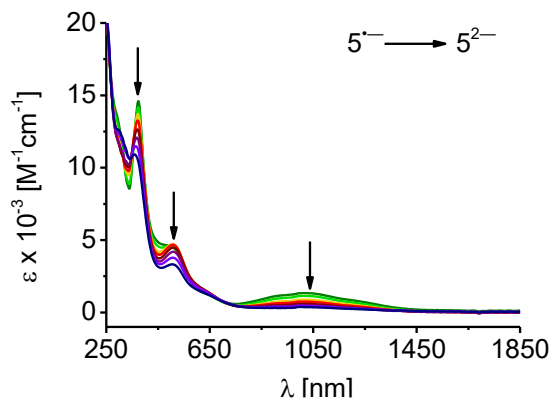


Abbildung 8-20: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von Verbindung $5^{\bullet-}$ in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K in einer OTTLE-Zelle^[75]. Gemessen von Dr. Jan Fiedler.

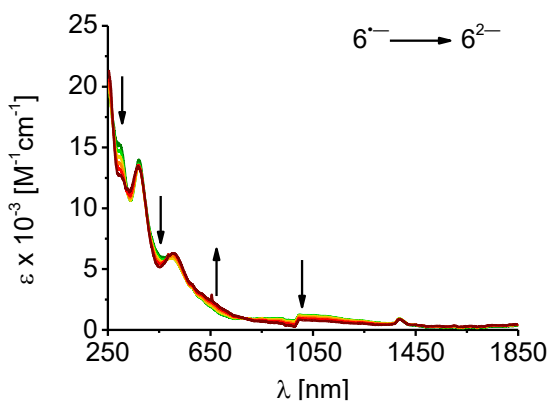


Abbildung 8-21: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von Verbindung $6^{\bullet-}$ in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K in einer OTTLE-Zelle^[75].

8.3. Anhang zu Kapitel 4

Kristallstruktur-Parameter**Tabelle 8-3:** Kristalldaten des PtMes₂(bik) Komplexes **8** und der PtMes₂(R-BIAN) Komplexe **10 - 11**.

	PtMes ₂ (bik)	PtMes ₂ (CF ₃ -BIAN)	PtMes ₂ (Mes-BIAN)
Summenformel	C ₂₇ H ₃₄ N ₄ O ₂ Pt	C ₄₆ H ₃₄ F ₁₂ N ₂ Pt	C ₄₈ H ₅₀ N ₂ Pt
Molmasse	623.65	1037.84	849.99
Temperatur [K]	130.0	130(2)	130(2)
Wellenlänge [Å]	1.54178	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	C2/c	P2 ₁ /c
Form & Farbe	Nadel, rot	Prisma, dunkelviolett	Plättchen, dunkelgrün
Zelldimensionen [Å] bzw. [°]	a = 10.2998(6) b = 14.9024(9) c = 16.6819(9) α = 90 β = 107.391(3) γ = 90	a = 12.5974(4) b = 12.5633(4) c = 25.7746(8) α = 90 β = 102.253(2) γ = 90	a = 8.0366(2) b = 25.3464(8) c = 19.1722(5) Å α = 90 β = 92.774(2) γ = 90
Volumen [Å ³]	2443.5(2)	3986.3(2)	3900.78(19)
Z	4	4	4
D(calcd) [Mg/m ³]	1.695	1.729	1.447
μ (Mo Kα) [mm ⁻¹]	μ (Cu Kα) = 10.942	3.613	3.632
F(000)	1232.0	2040	1720
Kristallgröße [mm ³]	0.215 × 0.050 × 0.032	0.160 × 0.114 × 0.075	0.386 × 0.350 × 0.054
gemessener Thetabereich [°]	8.126 - 132.746	1.617 - 28.324	1.607 - 30.640
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 11 -17 ≤ k ≤ 17 -9 ≤ l ≤ 19	-16 ≤ h ≤ 16 -16 ≤ k ≤ 16 -34 ≤ l ≤ 34	-11 ≤ h ≤ 9 -36 ≤ k ≤ 36 -23 ≤ l ≤ 27
gemessene Reflexe	35850	40244	49956
unabhängige Reflexe	4184 [R _{int} = 0.0562]	4960 [R _{int} = 0.0308]	11657 [R _{int} = 0.0627]
Vollständigkeit bzgl. Theta = 25.242°	97.2 %	100.0 %	99.9 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	4184 / 0 / 306	4960 / 0 / 280	11657 / 0 / 472
GOF on F ²	1.032	1.066	1.307
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0246, wR ₂ = 0.0554	R ₁ = 0.0169, wR ₂ = 0.0387	R ₁ = 0.0835, wR ₂ = 0.1619
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0332, wR ₂ = 0.0586	R ₁ = 0.0197, wR ₂ = 0.0398	R ₁ = 0.1127, wR ₂ = 0.1704
Größtes Max. und Min. [e·Å ⁻³]	0.739 / -0.562	0.765 / -0.396	4.139 / -8.897

Ergänzende Cyclovoltammogramme

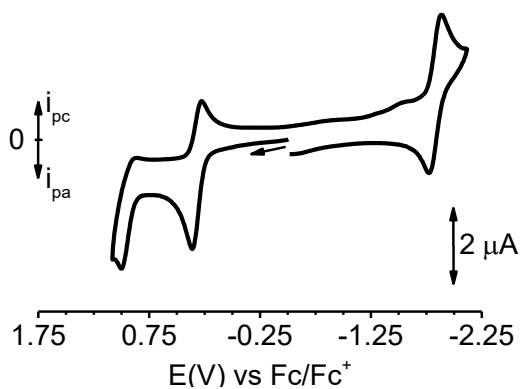


Abbildung 8-22: Cyclovoltammogramm von **8** in CH_2Cl_2 mit $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei 298 K , Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s , Pt-Elektrode

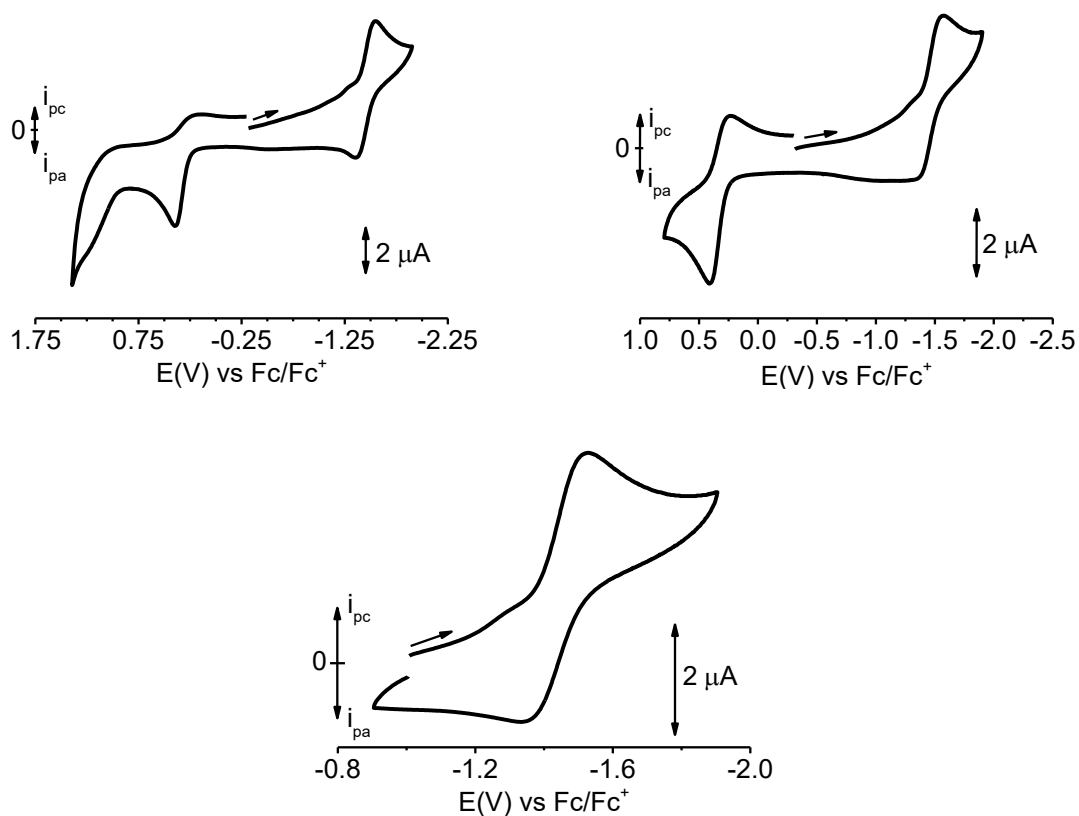


Abbildung 8-23: Cyclovoltammogramme von **9** in CH_2Cl_2 mit $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei 298 K , Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s , Pt-Elektrode

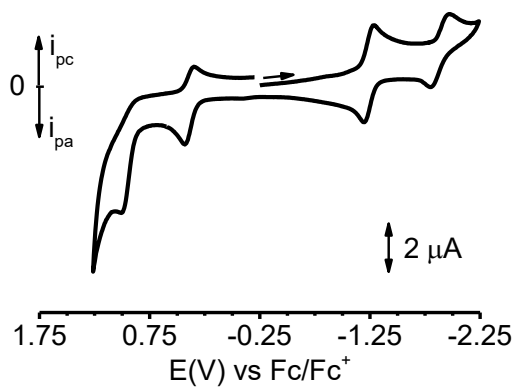


Abbildung 8-24: Cyclovoltammogramm von **10** in CH_2Cl_2 mit $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei 298 K , Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s , Pt-Elektrode

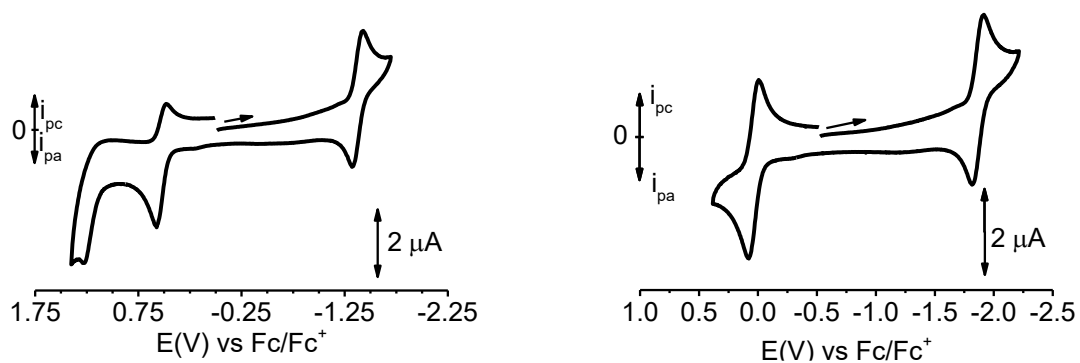


Abbildung 8-25: Cyclovoltammogramme von **11** in CH_2Cl_2 mit $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei 298 K , Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s , Pt-Elektrode

Ergänzende ESR-Spektren

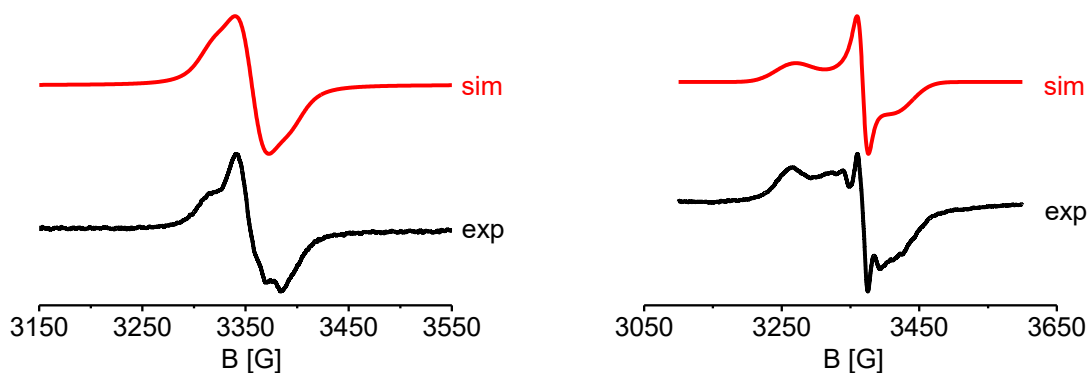


Abbildung 8-26: ESR-Spektren von $9^{\bullet-}$, red. mit CoCp_2 in CH_2Cl_2 bei 298 K (links) und 77 K (rechts).

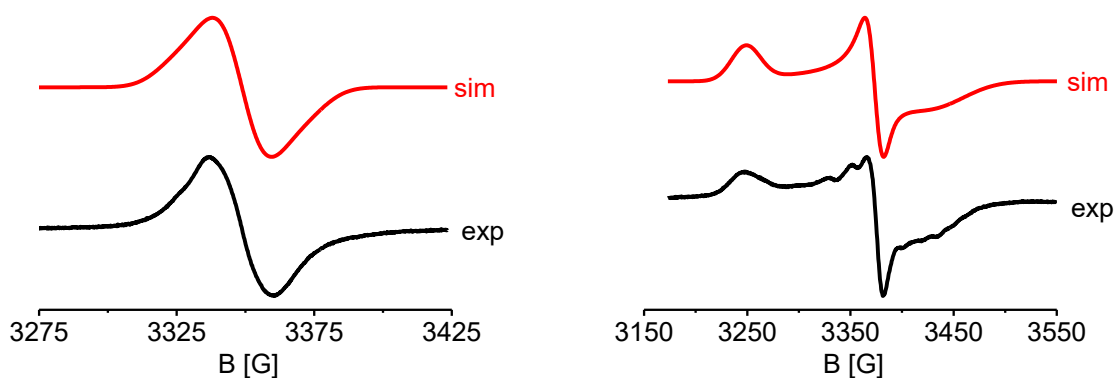


Abbildung 8-27: ESR-Spektren von $10^{\bullet-}$, red. mit CoCp_2 in CH_2Cl_2 bei 298 K (links) und 77 K (rechts). Gemessen von Mark Ringenberg, PhD.

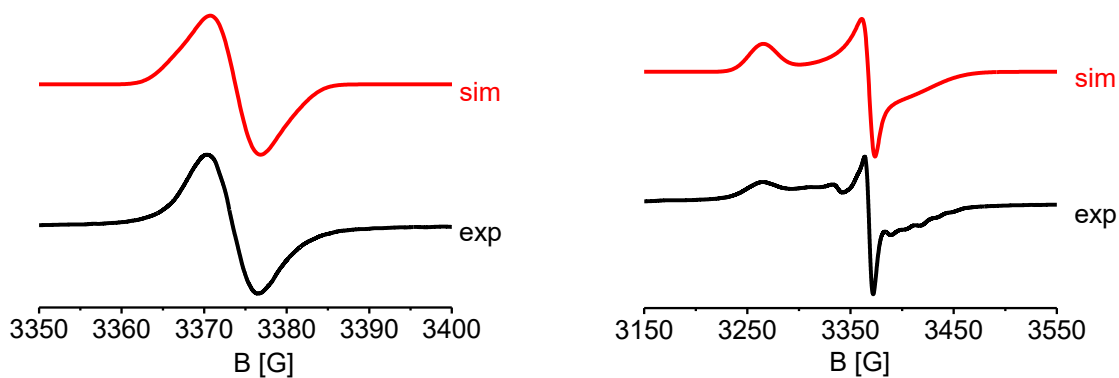


Abbildung 8-28: ESR-Spektren von $11^{\bullet-}$, red. mit CoCp_2 in CH_2Cl_2 bei 298 K (links) und 77 K (rechts).

IR-Spektroelektrochemische Untersuchung von Verbindung 8

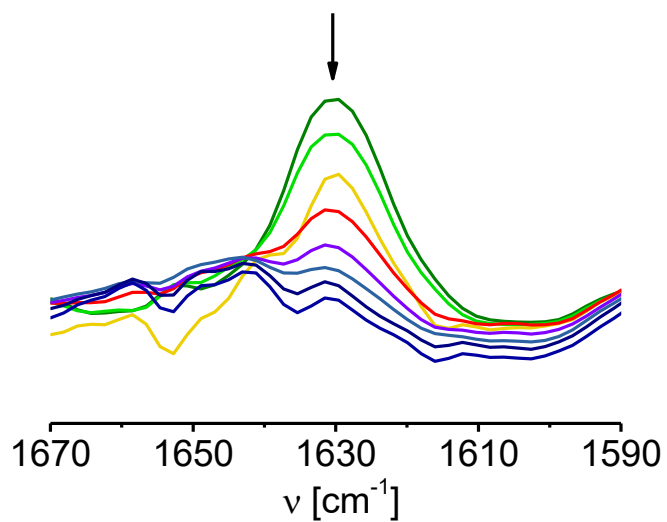


Abbildung 8-29: IR-spektroelektrochemische Untersuchung der irreversiblen Oxidation von Verbindung 8⁺ in CH₂Cl₂ mit 0.1 M Bu₄NPF₆ bei 248 K in einer OTTE-Zelle^[75].

Ergänzende UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchungen

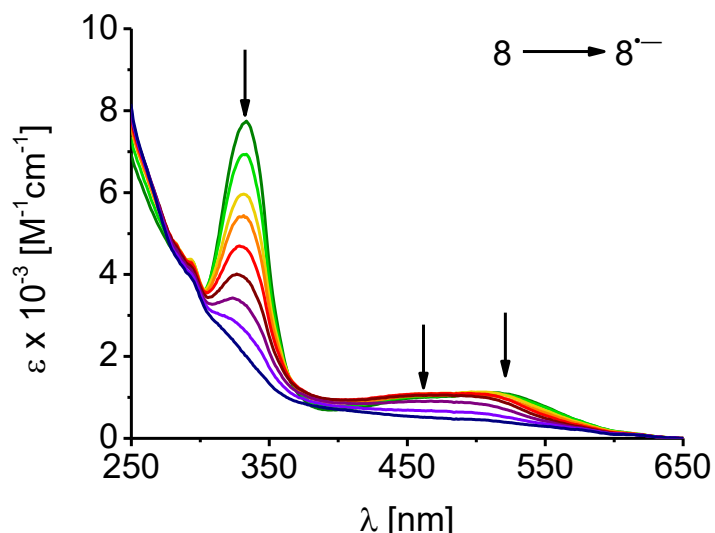


Abbildung 8-30: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von Verbindung **8** in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K in einer OTTLE-Zelle^[75].

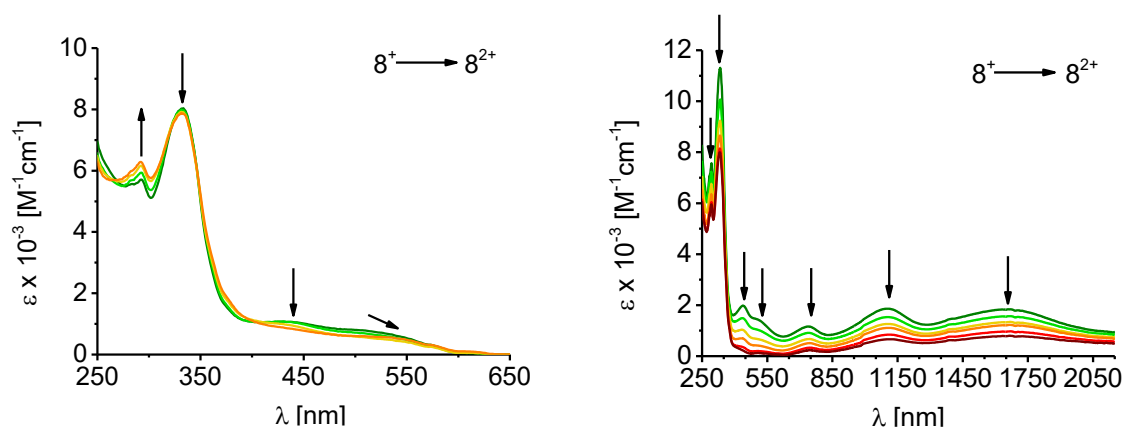


Abbildung 8-31: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemische Untersuchung der Oxidation von Verbindung **8⁺** in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 in einer OTTLE-Zelle,^[75] links bei 298 K, rechts bei 248 K.

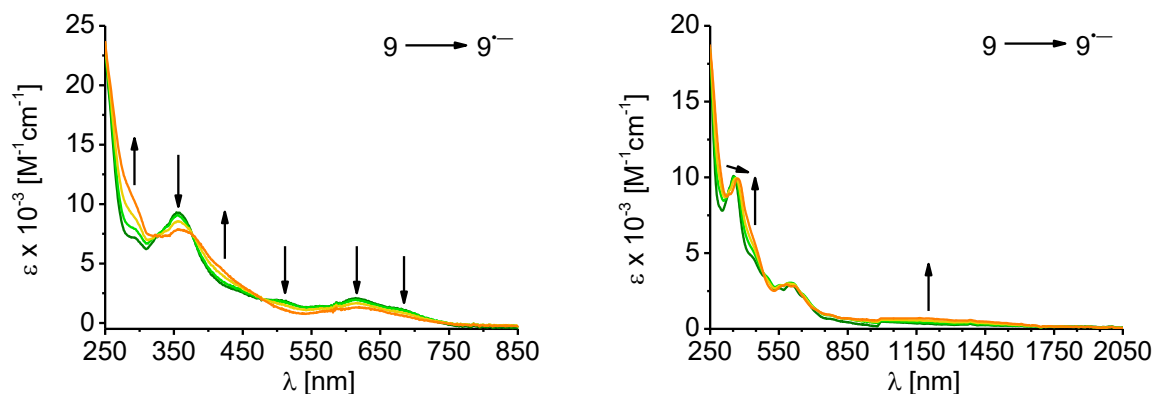


Abbildung 8-32: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von Verbindung **9** in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 in einer OTTLE-Zelle^[75]; links bei 298 K, gemessen von Dr. Christina Sondermann; rechts bei 248 K.

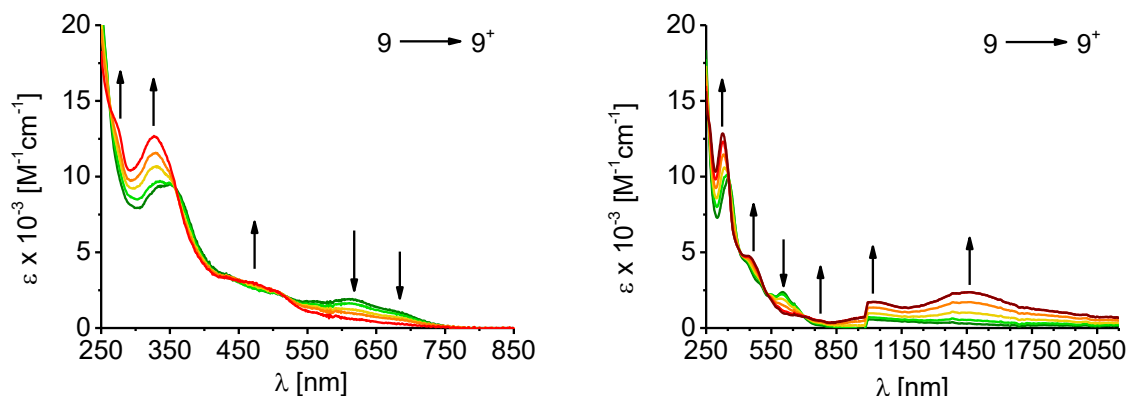


Abbildung 8-33: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemische Untersuchung der Oxidation von Verbindung **9** in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 in einer OTTLE-Zelle^[75]; links bei 298 K, gemessen von Dr. Christina Sondermann; rechts bei 248 K.

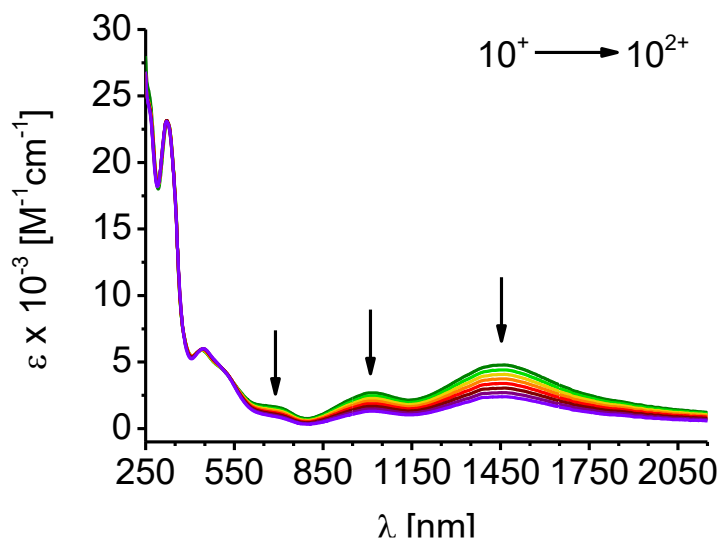


Abbildung 8-34: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemische Untersuchung der Oxidation von Verbindung 10^+ in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K in einer OTTLE-Zelle^[75]. Gemessen von Dr. Jan Fiedler.

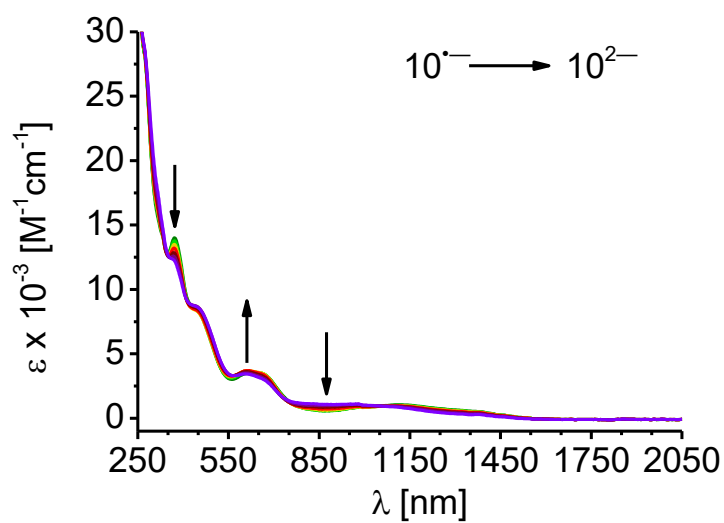


Abbildung 8-35: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von Verbindung 10^- in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K in einer OTTLE-Zelle^[75]. Gemessen von Dr. Jan Fiedler.

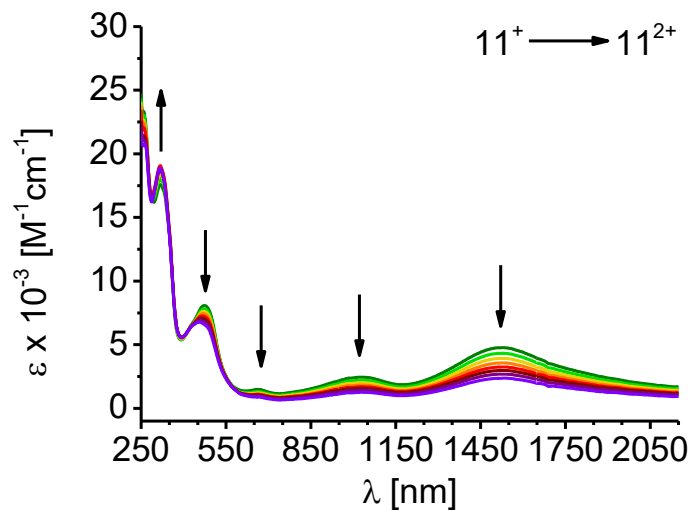


Abbildung 8-36: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemische Untersuchung der Oxidation von Verbindung 11^+ in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K in einer OTTLE-Zelle^[75]. Gemessen von Dr. Jan Fiedler.

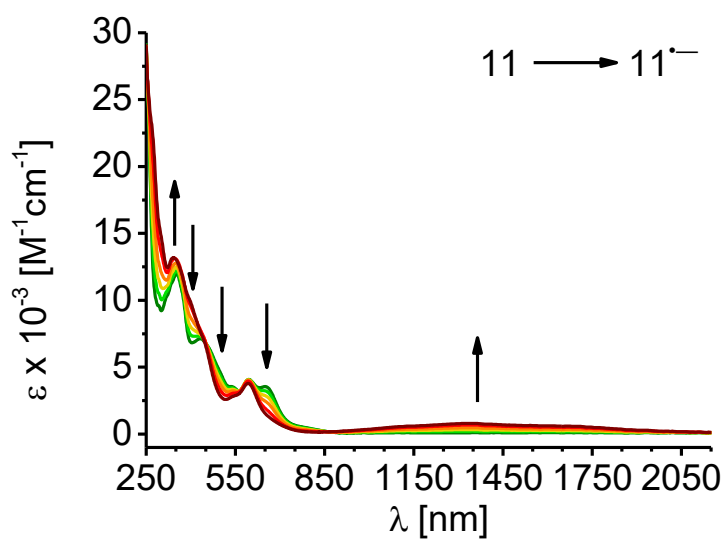


Abbildung 8-37: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemische Untersuchung der Reduktion von Verbindung 11 in CH_2Cl_2 mit 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K in einer OTTLE-Zelle^[75]. Gemessen von Dr. Jan Fiedler.

9. Literatur

- [1] W. C. Zeise, *Mag.Pharm.* **1830**, 35, 105.
- [2] F. A. Cotton, *Advanced inorganic chemistry*, Wiley, New York NY u.a., **1999**.
- [3] W. J. Pope, S. J. Peachey, *J. Chem. Soc., Trans.* **1909**, 95, 571.
- [4] a) J. Chatt, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.* **1959**, 705;
b) J. Chatt, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.* **1959**, 4020.
- [5] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, G. Fischer, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, Boston, **2017**.
- [6] A. Dogan, C. Kavakli, M. Sieger, M. Niemeyer, B. Sarkar, W. Kaim, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2527.
- [7] J. van Slageren, D. J. Stufkens, S. Zálíš, A. Klein, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 218.
- [8] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, De Gruyter, Berlin u.a., **2012**.
- [9] R. A. Periana, *Science* **1998**, 280, 560.
- [10] a) S.-B. Zhao, R.-Y. Wang, S. Wang, *Organometallics* **2009**, 28, 2572;
b) A. V. Pawlikowski, A. D. Getty, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10382;
c) R. J. Puddephatt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 261.
- [11] a) A. F. M. J. van der Ploeg, G. van Koten, C. Brevard, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2878;
b) M. Albrecht, R. A. Gossage, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1431.
- [12] M. Albrecht, G. van Koten, M. Schlupp, J. Bargon, *Chem. Commun.* **2001**, 1874.
- [13] a) C. Cuerva, J. A. Campo, M. Cano, R. Schmidt, C. Lodeiro, *J. Mater. Chem. C* **2018**, 6, 9723;
b) S. Yang, F. Meng, X. Wu, Z. Yin, X. Liu, C. You, Y. Wang, S. Su, W. Zhu, *J. Mater. Chem. C* **2018**, 6, 5769.
- [14] J. Brooks, Y. Babayan, S. Lamansky, P. I. Djurovich, I. Tsyba, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3055.
- [15] J. Kalinowski, V. Fattori, M. Cocchi, J. G. Williams, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2401.
- [16] a) R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 711;
b) M. Eliañ, M. M. L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **2002**, 15, 1148.
- [17] C.K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, 1, 164.

- [18] a) M. R. Ringenberg, S. L. Kokatam, Z. M. Heiden, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 788;
b) K. Hindson, B. de Bruin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 340.
- [19] W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 343.
- [20] S. Záliš, R. F. Winter, W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1383.
- [21] K. Ray, T. Petrenko, K. Wiegardt, F. Neese, *Dalton Trans.* **2007**, 1552.
- [22] a) G. N. Schrauzer, V. Mayweg, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3221;
b) H. B. Gray, R. Williams, I. Bernal, E. Billig, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3596;
c) E. I. Stiefel, J. H. Waters, E. Billig, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3016;
d) A. Davison, N. Edelstein, R. H. Holm, A. H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2029.
- [23] M. D. Ward, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 275.
- [24] V. Lyaskovskyy, B. de Bruin, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 270.
- [25] a) A. M. Allgeier, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 894;
b) J. I. van der Vlugt, J. N. H. Reek, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 8832;
c) M. Anand, R. B. Sunoj, H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5535;
d) L. A. Berben, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2734;
e) S. Blanchard, E. Derat, M. Desage-El Murr, L. Fensterbank, M. Malacria, V. Mouriès-Mansuy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 376;
f) J. L. Boyer, J. Rochford, M.-K. Tsai, J. T. Muckerman, E. Fujita, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 309.
- [26] W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1580.
- [27] a) K. K. Tanabe, C. A. Allen, S. M. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 9730;
b) E. Haviv, L. J. W. Shimon, R. Neumann, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 92;
c) G. L. Geoffroy, M. S. Wrighton, *Organometallic photochemistry*, Academic Press, New York, **1979**.
- [28] a) M. Linseis, R. F. Winter, B. Sarkar, W. Kaim, S. Záliš, *Organometallics* **2008**, *27*, 3321;
b) H. Zhao, J. M. J. Bazile, J. R. Galán-Mascarós, K. R. Dunbar, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1045;
c) T. D. Harris, C. Coulon, R. Clérac, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 123;
d) Y. Guo, J. M. Langlois, W. A. Goddard, *Science* **1988**, *239*, 896.
- [29] E. Kianfar, C. Schäfer, M. R. Lornejad-Schäfer, E. Portenkirchner, G. Knör, *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *435*, 174.
- [30] C. Topf, M. Kaiser, U. Monkowius, G. Knör, *Inorg. Chem. Commun.* **2017**, *77*, 47.
- [31] E. Kianfar, U. Monkowius, E. Portenkirchner, G. Knör, *Z. Naturforsch. B* **2014**, *69*, 691.
- [32] E. Portenkirchner, E. Kianfar, N. S. Sariciftci, G. Knör, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1347.

- [33] A. Klein, *Dissertation*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **1994**.
- [34] R. E. Rundle, J. H. Sturdivant, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1561.
- [35] G. Donnay, L. B. Coleman, N. G. Kriehoff, D. O. Cowan, *Acta Cryst. B* **1968**, *24*, 157.
- [36] J. C. Baldwin, W. C. Kaska, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2020.
- [37] A. Abo-Amer, P. D. Boyle, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chim. Acta* **2018**, *473*, 51.
- [38] K. A. Thompson, C. Kadwell, P. D. Boyle, R. J. Puddephatt, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *829*, 22.
- [39] M. Azizpoor Fard, A. Behnia, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **2017**, *36*, 4169.
- [40] M. E. Moustafa, P. D. Boyle, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **2014**, *33*, 5402.
- [41] M. Safa, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **2012**, *31*, 3539.
- [42] F. Zhang, E. M. Prokopchuk, M. E. Broczkowski, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **2006**, *25*, 1583.
- [43] P. Ramírez, R. Contreras, M. Valderrama, D. Boys, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 491.
- [44] S. J. Hoseini, H. Nasrabadi, S. M. Nabavizadeh, M. Rashidi, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **2012**, *31*, 2357.
- [45] F. Zhang, M. E. Broczkowski, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 595.
- [46] S. M. Nabavizadeh, S. Habibzadeh, M. Rashidi, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **2010**, *29*, 6359.
- [47] a) R. van Asselt, E. Rijnberg, C. J. Elsevier, *Organometallics* **1994**, *13*, 706;
b) M. P. Lanci, M. S. Remy, D. B. Lao, M. S. Sanford, J. M. Mayer, *Organometallics* **2011**, *30*, 3704;
c) J. Procelewska, A. Zahl, G. Liehr, R. van Eldik, N. A. Smythe, B. S. Williams, K. I. Goldberg, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7732.
- [48] R. H. W. Au, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1526.
- [49] N. L.S. Yue, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *803*, 45.
- [50] C. Vetter, C. Wagner, G. N. Kaluđerović, R. Paschke, D. Steinborn, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 189.
- [51] W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219-221*, 463.
- [52] C. Kavakli, A. Gabrielsson, M. Sieger, B. Schwederski, M. Niemeyer, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3151.

- [53] K.-H. von Dahlen, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 267.
- [54] C. Kavakli, *Dissertation*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2009**.
- [55] A. Dogan, *Dissertation*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2004**.
- [56] a) F. Baumann, A. Stange, W. Kaim, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, *1*, 305;
b) M. Heilmann, S. Frantz, W. Kaim, J. Fiedler, C. Duboc, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 821.
- [57] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8617.
- [58] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885.
- [59] C. R. Martinez, B. L. Iverson, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191.
- [60] B. Nath Ghosh, H. Hausmann, M. Serafin, D. Lentz, S. Schlecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2202.
- [61] T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 335.
- [62] H. Bock, R. Dienelt, H. Schödel, T. T. H. Van, *Struct. Chem.* **1998**, *9*, 279.
- [63] A. Paretzki, *Dissertation*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2015**.
- [64] R. Hübner, *Dissertation*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2011**.
- [65] W. Kaim, N. Doslik, S. Frantz, T. Sixt, M. Wanner, F. Baumann, G. Denninger, H.-J. Kümmerer, C. Duboc-Toia, J. Fiedler et al., *J. Mol. Struct.* **2003**, *656*, 183.
- [66] B. Sarkar, S. Patra, J. Fiedler, R. B. Sunoj, D. Janardanan, S. M. Mobin, M. Niemeyer, G. K. Lahiri, W. Kaim, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5800.
- [67] S. Hasenzahl, *Dissertation*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **1995**.
- [68] P. Zanello, *Inorganic Electrochemistry. Theory, Practice and Application*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2003**.
- [69] W. Kaim, S. Ernst, V. Kasack, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 173.
- [70] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42.
- [71] S. Hasenzahl, H.-D. Hausen, W. Kaim, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 95.
- [72] B. A. Goodman, J. B. Raynor, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem* **1970**, *13*, 135.
- [73] W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *76*, 187.
- [74] a) W. Kaim, S. Kohlmann, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3442;
b) M. Krejčík, S. Zalis, J. Klima, D. Sykora, W. Matheis, A. Klein, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3362.

- [75] M. Krejčík, M. Daněk, F. Hartl, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, 317, 179.
- [76] A. Klein, *Rev. Inorg. Chem.* **2000**, 20, 157.
- [77] H. Kunkely, A. Vogler, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 111, 15.
- [78] J. van Slageren, A. Klein, S. Zálíš, D. J. Stufkens, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219-221, 937.
- [79] H. Hartmann, T. Scheiring, J. Fiedler, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 604, 267.
- [80] I. Löw, M. Bubrin, A. Paretzki, J. Fiedler, S. Zálíš, W. Kaim, *Inorg. Chim. Acta* **2017**, 455, 540.
- [81] a) M. Aresta, *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2010**;
b) A. E. Quadrelli, G. Centi (Eds.), *Vol. 4*, **2011**;
c) M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 8662;
d) M. M. Halman, *Chemical Fixation of Carbon Dioxide Methods for Recycling CO₂ into Useful Products*, CRC Press, **2018**.
- [82] A. J. Morris, G. J. Meyer, E. Fujita, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1983.
- [83] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 328.
- [84] a) C. Kotal, M. A. Weber, G. Ferraudi, D. Geiger, *Organometallics* **1985**, 4, 2161;
b) H. Hori, F. P.A. Johnson, K. Koike, O. Ishitani, T. Ibusuki, *J. Photochem. Photobiol. A* **1996**, 96, 171;
c) P. Kurz, B. Probst, B. Spingler, R. Alberto, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2006, 2966;
d) J. Schneider, K. Q. Vuong, J. A. Calladine, X.-Z. Sun, A. C. Whitwood, M. W. George, R. N. Perutz, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 11877;
e) E. E. Benson, M. D. Sampson, K. A. Grice, J. M. Smieja, J. D. Froehlich, D. Friebe, J. A. Keith, E. A. Carter, A. Nilsson, C. P. Kubiak, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 4941;
f) D. C. Grills, Y. Matsubara, Y. Kuwahara, S. R. Golisz, D. A. Kurtz, B. A. Mello, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 2033;
g) C. W. Machan, M. D. Sampson, S. A. Chabolla, T. Dang, C. P. Kubiak, *Organometallics* **2014**, 33, 4550;
h) C. W. Machan, S. A. Chabolla, C. P. Kubiak, *Organometallics* **2015**, 34, 4678.
- [85] H. Takeda, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2023.
- [86] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 1990.
- [87] A. Grupp, *Dissertation*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2013**.
- [88] H. Takeda, K. Koike, T. Morimoto, H. Inumaru, O. Ishitani in *Advances in Inorganic Chemistry* (Ed.: R. van Eldik), Elsevier, **2011**, pp. 137–186.
- [89] A. Klein, C. Vogler, W. Kaim, *Organometallics* **1996**, 15, 236.

- [90] W. Kaim, S. Kohlmann, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2909.
- [91] I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, G. K. Fukin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 3294.
- [92] W. Kaim, H. E.A. Kramer, C. Vogler, J. Rieker, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *367*, 107.
- [93] a) A. Vogler, H. Kunkely, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200-202*, 991;
b) V. Balzani, S. Campagna, A. Barbieri (Eds.) *Topics in current chemistry, Vol. 281*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2007**;
c) A. J. Lees, *Photophysics of organometallics*, **2009**;
d) R. van Eldik (Ed.) *Advances in Inorganic Chemistry*, Elsevier, **2011**.
- [94] a) F. Amoroso, E. Zangrando, C. Carfagna, C. Müller, D. Vogt, M. Hagar, F. Ragaini, B. Milani, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 14583;
b) A. Meduri, T. Montini, F. Ragaini, P. Fornasiero, E. Zangrando, B. Milani, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 1170.
- [95] I. Löw, *Dissertation*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2015**.
- [96] A. Grupp, M. Bubrin, F. Ehret, H. Kvapilová, S. Záliš, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 678.
- [97] S. F. Haddad, J. A. Marshall, G. A. Crosby, B. Twamley, *Acta Cryst. E* **2002**, *58*, 559.
- [98] a) M. M. Khusniyarov, K. Harms, O. Burghaus, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 2985;
b) P. Mondal, H. Agarwala, R. D. Jana, S. Plebst, A. Grupp, F. Ehret, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7389.
- [99] W. Matheis, W. Kaim, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *593*, 147.
- [100] W. Kaim, R. Reinhardt, S. Greulich, J. Fiedler, *Organometallics* **2003**, *22*, 2240.
- [101] D. Aurbach (Ed.) *Nonaqueous electrochemistry*, Marcel Dekker, New York, **1999**.
- [102] V. Filippou, *Dissertation*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2017**.
- [103] A. Drozd, M. Bubrin, J. Fiedler, S. Záliš, W. Kaim, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1013.
- [104] J. A. Weil, J. R. Bolton, J. E. Wertz, *Electron paramagnetic resonance. Elementary theory and practical applications*, Wiley, New York, **1994**.
- [105] W. Kaim, T. Scheiring, M. Weber, J. Fiedler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1883.
- [106] A. Knödler, M. Wanner, J. Fiedler, W. Kaim, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3079.
- [107] G. J. Jiang, W. B. Person, K. G. Brown, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 1201.
- [108] S. Frantz, W. Kaim, J. Fiedler, C. Duboc, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3657.

- [109] A. S.-Y. Law, M. C.-L. Yeung, V. W.-W. Yam, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 41143.
- [110] V. W.-W. Yam, V. K.-M. Au, S. Y.-L. Leung, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7589.
- [111] a) W. B. Connick, L. M. Henling, R. E. Marsh, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6261;
b) W. B. Connick, R. E. Marsh, W. P. Schaefer, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 913;
c) J. Biedermann, G. Gliemann, U. Klement, K. J. Range, M. Zabel, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1884;
d) V. M. Miskowski, V. H. Houlding, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4446.
- [112] M. G. Hill, J. A. Bailey, V. M. Miskowski, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4585.
- [113] V. W.-W. Yam, K. M.-C. Wong, N. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6506.
- [114] V. M. Miskowski, V. H. Houlding, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1529.
- [115] G. Magnus, *Pogg. Ann.* **1828**, *14*, 239.
- [116] M. Atoji, J. W. Richardson, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3017.
- [117] a) J.-M. Lehn, *Science* **2002**, *295*, 2400;
b) Y. Chen, K. Li, W. Lu, S. S.-Y. Chui, C.-W. Ma, C.-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 9909.
- [118] E. M. Prokopchuk, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **2003**, *22*, 787.
- [119] a) P. K. Monaghan, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1983**, *2*, 1698;
b) P. K. Monaghan, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1986**, *5*, 439.
- [120] R. H.W. Au, L. J. Findlay-Shirras, N. M. Woody, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 904.
- [121] O. Rivada-Wheelaghan, M. A. Ortuño, S. E. García-Garrido, J. Díez, P. J. Alonso, A. Lledós, S. Conejero, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1299.
- [122] O. Rivada-Wheelaghan, M. A. Ortuño, J. Díez, S. E. García-Garrido, C. Maya, A. Lledós, S. Conejero, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15261.
- [123] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic chemistry*, Pearson Prentice Hall, Harlow, Essex, **2008**.
- [124] C. Tejel, M. A. Ciriano, L. A. Oro, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1131.
- [125] B. Lippert, *CHIMIA* **2007**, *61*, 732.
- [126] J. K. Barton, H. N. Rabinowitz, D. J. Szalda, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2827.
- [127] A. Klein, W. Kaim, *Organometallics* **1995**, *14*, 1176.
- [128] A. Klein, H.-D. Hausen, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *440*, 207.

- [129] A. Klein, S. Hasenzahl, W. Kaim, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 2573.
- [130] M. Enders, B. Görling, A. B. Braun, J. E. Seltenreich, L. F. Reichenbach, K. Rissanen, M. Nieger, B. Luy, U. Schepers, S. Bräse, *Organometallics* **2014**, *33*, 4027.
- [131] I. Bora, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2011**.
- [132] C. Eaborn, K. Kundu, A. Pidcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, *0*, 933.
- [133] A. Klein, T. Scheiring, W. Kaim, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1177.
- [134] A. Klein, J. v. Slageren, S. Záliš, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 1917.
- [135] A. Klein, E. J. L. McInnes, W. Kaim, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, *208*, 2371.
- [136] A. Klein, T. Schurr, S. Záliš, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2669.
- [137] A. Klein, W. Kaim, E. Waldhör, H.-D. Hausen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, *62*, 2121.
- [138] E. Bulak, O. Sarper, A. Dogan, F. Lissner, T. Schleid, W. Kaim, *Polyhedron* **2006**, *25*, 2577.
- [139] W. Kaim, A. Klein, S. Hasenzahl, H. Stoll, S. Záliš, J. Fiedler, *Organometallics* **1998**, *17*, 237.
- [140] L. Li, P. S. Lopes, V. Rosa, C. A. Figueira, M. A. N. D. A. Lemos, M. T. Duarte, T. Avilés, P. T. Gomes, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2012**, *41*, 5144.
- [141] A. Klein, J. van Slageren, S. Záliš, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5216.
- [142] E. J. L. McInnes, R. D. Farley, S. A. Macgregor, K. J. Taylor, L. J. Yellowlees, C. C. Rowlands, *Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2985.
- [143] O. Sarper, B. Sarkar, J. Fiedler, F. Lissner, W. Kaim, *Inorganica Chimica Acta* **2010**, *363*, 3070.
- [144] E. Bulak, M. Leboschka, B. Schwederski, O. Sarper, T. Varnali, J. Fiedler, F. Lissner, T. Schleid, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5562.
- [145] K. E. Dungey, B. D. Thompson, N. A. P. Kane-Maguire, L. L. Wright, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5192.
- [146] a) R. H. Hill, R. J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1218;
b) G. A. Crosby, K. R. Kendrick, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 407.
- [147] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [148] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.
- [149] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112.

- [150] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339.
- [151] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.
- [152] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, *Gaussian 09*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [153] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931.
- [154] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, Elsevier/BH, Oxford, **2009**.
- [155] D. A. Baldwin, A. B. P. Lever, R. V. Parish, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 107.
- [156] K. Hasan, E. Zysman-Colman, *J. Phys. Org. Chem.* **2013**, *26*, 274.
- [157] M. Gasperini, F. Ragaini, S. Cenini, *Organometallics* **2002**, *21*, 2950.
- [158] M. Gasperini, F. Ragaini, E. Gazzola, A. Caselli, P. Macchi, *Dalton Trans.* **2004**, 3376.
- [159] J. H. Price, A. N. Williamson, R. F. Schramm, B. B. Wayland, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1280.
- [160] G. Prabusankar, B. Jousseume, T. Toupance, H. Allouchi, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3383.

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation /
Declaration of Authorship

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel
„Elektrochemische, spektroskopische und strukturelle Eigenschaften von Platin- und
Rheniumverbindungen mit N-Donor-Liganden“
selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt
habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich
gemacht.

I hereby certify that the dissertation entitled
„Elektrochemische, spektroskopische und strukturelle Eigenschaften von Platin- und
Rheniumverbindungen mit N-Donor-Liganden“
is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from other
sources have been clearly indicated.

Name/Name: Sonja Bauer

Unterschrift/Signed: _____

